



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Obtenção e caracterização de fibras submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobalto

Guilherme Dias Mattiello

MATRÍCULA 00150277

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. Annelise Kopp Alves

JUNHO/2011

GUILHERME DIAS MATTIELLO

Obtenção e caracterização de fibras submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobalto

Trabalho apresentado à banca dos
Trabalhos de Diplomação da
Engenharia de Materiais da UFRGS,
para obtenção do título de Engenheiro
de Materiais.

Orientação: Prof^a. Dra. Annelise Kopp
Alves

PORTO ALEGRE

2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família e amigos pelo suporte e apoio durante toda a realização deste trabalho, especialmente a meu pai, Milton Mattiello, que sempre depositou toda a confiança possível em mim, e a meu padrinho Fábio Mattiello, cujos conselhos e apoio financeiro foram fundamentais para a conclusão não somente deste trabalho, como de todo o meu curso de graduação.

Agradeço também a todos os colegas e professores, que ao longo desses anos me ajudaram a conquistar conhecimentos acadêmicos, profissionais e pessoais.

Obrigado a todas as pessoas que passaram madrugadas conversando comigo, me mantendo acordado para que eu pudesse concluir o presente trabalho.

Muito obrigado ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, que me amparou em um momento de dificuldade.

Muito obrigado à professora Annelise, que foi sempre muito bem disposta e presente, e por muitas vezes mais convicta que eu da realização desse projeto.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Resumo	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3 LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA.....	4
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1 <i>Electrospinning</i>	5
4.1.1 Histórico	5
4.1.2 O processo	6
4.1.3 Fibras cerâmicas por <i>electrospinning</i>	7
4.2 Combustão	9
4.2.1 Combustão: Homogênea (convencional) Vs Catalítica	9
4.2.2 Combustão Catalítica.....	10
4.3 O Óxido de Cério	12
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
5.1 Materiais	16
5.2 Métodos.....	17
5.2.1 Confeção das fibras	17
5.2.2 Métodos de caracterização.....	20
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
6.1 Obtenção das fibras a partir da solução polimérica.....	24
6.1.1 Fibras de CeO ₂ sem polímero.....	25
6.2 Caracterização das fibras de CeO ₂	27
6.2.1 Análise superficial específica.....	27
6.3 Atividade catalítica	28
7 CONCLUSÃO	31
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	32
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Imagens por MEV: (A) fibras recém produzidas de acetato de alumínio/PVP, e (B) fibras após calcinação 1200°C [16].....	8
Figura 4.2. Estrutura fluorita do CeO ₂	13
Figura 5.1. Equipamento de <i>electrospinning</i> em operação.....	19
Figura 5.2. Equipamento para combustão do metano e análise dos gases de exaustão.....	22
Figura 6.1. Comparação entre as fibras processadas por <i>electrospinning</i> em função da taxa de fluxo da bomba de infusão.....	24
Figura 6.2. Análise termogravimétrica de uma amostra das fibras após o <i>electrospinning</i> ..	25
Figura 6.3. Imagem de MEV de amostra de fibra após o tratamento térmico. Aumento de 500x.	26
Figura 6.4. Imagem de MEV de amostra de fibra antes do tratamento térmico, aumento de 500x.	27
Figura 6.5. Combustão do metano tendo como catalisador as fibras de óxido de cério dopadas com cobalto.....	29
Figura 6.6. Tempo de iniciação da reação, com base na diferença de temperatura entre o forno e o interior do reator.	30
Figura 6.7 Combustão do metano sem catalisador.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Materiais utilizados para confecção das fibras e suas funções.....	16
Tabela 6.1. Relação das médias e desvios padrão entre as amostras avaliadas por MEV..	25

RESUMO

O metano é um combustível fóssil muito utilizado pela indústria para geração de energia e calor. A combustão do metano gera alguns compostos prejudiciais ao meio ambiente, como NO, NO_x, CO, CO₂, e isso se tornou uma preocupação para a comunidade científica.

Catalisadores para esta reação já vêm sendo utilizados, porém em geral se baseiam na utilização de caríssimos metais nobres, como a platina, que além do alto custo apresenta problemas de falta de resistência à sinterização quando submetido às altas temperaturas da combustão do metano. O presente trabalho busca uma alternativa a estes catalisadores, com uma formulação de óxido de cério (CeO₂) dopado com cobalto, sendo esta uma alternativa menos custosa para catálise do processo.

O material foi misturado a uma solução de polímero polivinilpirrolidona (PVP) e então realizou-se o processo de *electrospinning* para formação de fibras e consequente aumento da área superficial. Foi realizada uma análise termogravimétrica para avaliar a temperatura de degradação do polímero, e então um tratamento térmico a 650°C para que fosse removida toda a massa polimérica.

Após, foram executados testes de área superficial (BET) e de atividade catalítica (ensaio de combustão), que mostraram uma boa área de superfície e uma pequena quantidade de produtos de reação compostos nitrogenados (em torno de 2ppm), o que demonstra o potencial deste material com relação à catálise do metano.

PALAVRAS-CHAVE: Catalisador, CeO₂, metano, combustão catalítica.

1 Introdução

A combustão catalítica do metano tem sido amplamente estudada nos últimos anos, devido a sua grande importância do ponto de vista da área de controle ambiental, dado que é um gás formado pela decomposição de material orgânico. É o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado, e a reação em fase homogênea ocorre a temperaturas superiores a 900°C. Além disso, é muito utilizado para geração de energia, por ser um gás muito abundante e altamente inflamável.

A queima do metano produz certa quantidade de gases nocivos ao meio ambiente, como NO_x e CO, e alcançar as temperaturas necessárias para a reação completa de combustão exige muito dos equipamentos. Por isso a utilização de catalisadores é tão importante, tanto na filtração desses gases prejudiciais quanto na redução da temperatura da reação. Na fabricação desses catalisadores é ideal que se obtenha a maior área superficial possível, para melhorar a eficiência do processo, e isso ocorre pela redução das dimensões do material catalisador.

Atualmente os materiais mais utilizados nesses catalisadores são os metais nobres suportados, como a Pt e o Pd, entretanto além de um elevado custo, possuem alguns inconvenientes, como a possibilidade de sinterização/sublimação quando submetidos às elevadas temperaturas de trabalho. Nesse contexto se inserem as pesquisas com novos materiais, como os óxidos de Ce/Mg e Ce/Zr, cerâmicos muito promissores nessa área e já utilizados em aplicações como a remoção de fuligem dos escapamentos de motores à diesel, remoção de orgânicos de efluentes, e em reações redox.

Fibras cerâmicas são muito utilizadas como reforço em materiais compósitos, supercondutores (fios e cabos a altas temperaturas), mantas de isolamento térmico e acústico em construção civil, mantas refratárias para interior de fornos industriais, aplicações óticas e sensores. O método de confecção dessas fibras é usualmente a passagem do material cerâmico fundido por um orifício de pequeno diâmetro. O processo é caro e complexo, pois exige altas temperaturas, consome muita energia e demanda uma matriz com ponto de fusão muito elevado.

Além disso, o método não permite um controle rigoroso sobre o diâmetro das fibras produzidas.

Tendo isso em vista, o processo utilizado neste trabalho para confecção das fibras cerâmicas é o de *electrospinning*, uma técnica que se utiliza de campos elétricos de alta tensão (5 – 50 KV) e baixas correntes (0,5 – 1,0mm) aplicados sobre uma solução cerâmica iônica, estirando um fio dessa solução através de um campo elétrico. As fibras assim formadas possuem um diâmetro reduzido, pois a partir de um vaso capilar a solução é acelerada pelo campo elétrico, formando um cone de Taylor, de onde um jato único é arremessado para a outra extremidade do campo, em um coletor. Durante sua trajetória até o coletor o jato sofre forças repulsivas, se subdividindo em um processo conhecido como *splayinge* formando as fibras de diâmetro ainda menor.

Os fatores que influenciam o diâmetro dessas fibras são tanto de processo quanto relacionados às propriedades dos materiais utilizados. O fluxo e a voltagem são parâmetros importantes, pois modificam diretamente o formato inicial do jato. A isso se soma a influência da viscosidade da solução polimérica, dado que quanto mais viscosa for a solução, maior deve ser a voltagem aplicada no sistema, a fim de que se possa vencer a tensão superficial do fluido. Além disso, fatores ambientais também afetam a solução, pois o solvente deve evaporar antes que as fibras atinjam o coletor metálico, para que se evite a formação de gotas e depósitos.

A obtenção de fibras submicrométricas de óxido de cério com dopante Co, realizada através da técnica de *electrospinning*, demanda a definição de precursores para os óxidos de cério e de cobalto. Deve ser tomado cuidado redobrado com relação aos parâmetros dos processos de confecção das soluções poliméricas, pois o controle da relação entre esses parâmetros e as características finais das fibras obtidas é fundamental para o sucesso da produção do catalisador. É neste contexto que se insere esse trabalho.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem por objetivo estudar a obtenção e as características físico-químicas de fibras compostas de acetilacetato de cério dopadas com nitrato de cobalto (II) hexahidratado, com o intuito de se produzir um material com capacidade de catálise da reação de combustão do metano.

2.2 Objetivos específicos

Para possibilitar o êxito deste, alguns objetivos iniciais devem ser alcançados:

- Obter fibras cerâmicas nanométricas através da técnica de *electrospinning*;
- Verificar a morfologia das fibras com relação às características funcionais do processo de catálise;
- Mensurar a atividade das fibras obtidas quando expostas à reação de combustão do metano em condições específicas.

3 Limitações do trabalho de pesquisa

Para a correta leitura dos resultados aqui obtidos, algumas limitações do processo devem ser consideradas. São elas:

- O tempo de envelhecimento das soluções poliméricas não foi tratado como uma variante do processo, e nem as influências deste parâmetro foram avaliadas no que diz respeito às propriedades do catalisador obtido;

- Com relação ao processo de obtenção das fibras, foram levados em consideração apenas parâmetros como a tensão aplicada, a distância entre o sistema coletor e a agulha de ejeção da solução, a vazão da solução polimérica. Foram, portanto desconsideradas as variações ambientais, como umidade, temperatura e pressão.

- Dado o fato de que as próprias técnicas de análise das amostras possuem variações, os valores obtidos como resultados devem ser preferencialmente considerados de forma comparativa, e não em termos absolutos.

4 Revisão bibliográfica

4.1 *Electrospinning*

4.1.1 *Histórico*

O processo de obtenção de filamentos a partir de compostos poliméricos acelerados por uma força eletrostática foram discutidos e patenteados por Formhals no começo dos anos 1930 [1-3].

Em linhas gerais o processo se dá por uma solução polimérica com compostos iônicos que é passada por um tubo capilar, submetida a um campo elétrico, e por este acelerada até um coletor. Os equipamentos necessários são uma bomba de infusão, um frasco contendo a solução polimérica, um tubo capilar para suporte, um coletor, e uma fonte de corrente.

Nos princípios da década de 1930 Formhals tornou o processo de *electrospinning* mais importante com um novo método de coleta dos fios, que permitia a secagem e o enrolamento das fibras, de forma que estas podiam ser desenroladas continuamente. Mais tarde aprimorou o método, de forma que as dificuldades com relação ao tempo de secagem foram solucionadas com um incremento na distância de trajeto do jato de fibra.

Já nos anos 1960, Taylor estudou o formato da gota de polímero que se situa na extremidade da agulha quando o campo elétrico é aplicado, demonstrando que este formato é cônico, e que o jato se forma a partir do vértice deste cone (por este motivo, a gota formada tem o nome de cone de Taylor). A partir de uma investigação minuciosa, verificou que é necessário um ângulo de 49.3° para que haja o balanço entre as forças de atração do campo elétrico e a tensão superficial do polímero.

Em 1987, Hayati estudou os efeitos do campo elétrico no processo de *electrospinning*, verificando que sistemas com fluidos altamente condutores, aliados a altos potenciais elétricos, produziam filamentos muito instáveis, com maior amplitude de distribuição de diâmetros, e que os mais indicados para a produção de

jetos relativamente estáveis seriam os polímeros semicondutores.

Após um período de uma década sem avanços significativos na área, o aumento da aplicabilidade das nanofibras em diversas áreas tornou o processo interessante, e Doshi e Reneker estudaram as características das nanofibras de óxido de polietileno (PEO) quando se variava a concentração da solução e o potencial elétrico aplicado, e se observou que o jato adquire uma menor espessura com o aumento da distância entre a gota de fluido e o coletor. Deitzel *et al.* mostrou que um aumento na tensão aplicada modifica o formato da superfície da qual o jato emerge, e essa mudança tem sido relacionada a defeitos na estrutura das fibras. Para controlar esse aspecto, utilizou um aparelho de electrospinning de diversos campos elétricos [4].

4.1.2 O processo

O *electrospinning* é uma técnica complexa, onde diversos parâmetros possuem forte influência nas fibras a serem obtidas. Para que sejam produzidas fibras com as características desejadas, devem ser levados em conta tanto os parâmetros ligados ao processo, quanto aqueles ligados às propriedades dos materiais em questão.

Dessa forma, abordemos a solução polimérica. Sua condutividade é altamente influenciada pelos íons adicionados, o que traz importantes consequências na formação do jato. Os íons aumentam fortemente a condutividade da solução, causando um incremento na tensão sofrida pelo jato devida ao campo elétrico a que está sujeito. Zong *et al* identificou a influência da capacidade de transporte de cargas aumentada por sais iônicos com relação a morfologia e diâmetro das fibras formadas. Foi relatado que soluções de PDLA adicionadas com sais tipo KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 e NaCl produziam fibras sem contos, e com um diâmetro relativamente menor em uma escala entre 200 a 1000nm [5].

A concentração polímero/solvente, que define, entre outras propriedades, a viscosidade e a tensão superficial da solução. Quando a concentração é baixa

demais, temos pouca tensão superficial, o que gera gotículas. Quando temos uma concentração demasiadamente elevada, a fibra é impedida de se formar devido ao excesso de viscosidade. Alguns trabalhos recentes mostram que certos níveis de concentração dos polímeros PEO, PAN e PDLA trazem dificuldades para o processo. O aumento da concentração da solução de poliestireno causou um aumento no diâmetro da fibra e uma redução da distribuição do tamanho de poros[22].

A taxa com que a solução flui através do capilar é determinante no diâmetro e no poro das fibras formadas. Megelski *et al.* observaram um aumento destes quando do aumento da taxa de fluxo da solução [6]. O controle da tensão aplicada afeta o fluxo de massa da solução que sai da agulha. Deitzel *et al.*relata que a modificação da corrente aplicada afeta o modo de instabilidade do fluxo mássico, alterando o formato do jato e, portanto das fibras [7].

A distância entre a agulha e o coletor afeta a morfologia das fibras, pois influencia o tempo de secagem do polímero, o tempo de deposição e o intervalo das instabilidades do jato. Além disso, Bunchko *et al.* mostraram que solventes orgânicos altamente voláteis necessitam de uma menor distância de secagem que soluções aquosas de polímero [8].

As condições ambientes do local onde as fibras serão produzidas também possuem influência em sua morfologia e estrutura. A modificação da umidade relativa do ar, temperatura, correntes de ar, pressão atmosférica alteram essas características. Baumgarden observou que uma umidade relativa do ar maior que 60% impede a evaporação ideal do solvente e causa um emaranhamento na superfície do coletor [9].

4.1.3 Fibras cerâmicas por electrospinning

Larsen *et al.* foram os pioneiros em combinar as técnicas de *electrospinning* com o método de sol-gel para a produção de fibras cerâmicas. Foram produzidas fibras de óxidos inorgânicos e de materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos) [10].

Há uma grande variedade de tipos de nanofibras cerâmicas sendo produzidas atualmente, como In_3O_2 , WO_3 , CuO , NaCo_2O_4 , BaTiO_3 , entre outras. Esses materiais possuem possibilidades de aplicação em diversos ramos da indústria, como em fotoquímica, catalisadores, células fotoelétricas [11,12,13,14,15].

Quando se produz fibras de óxidos cerâmicos a partir do *electrospinning* é necessária uma etapa de calcinação para que se elimine o polímero. Ramister e colaboradores observaram em nanofibras produzidas a partir de uma solução de PVP água/etanol e acetato de alumínio as diferenças antes (a) e depois (b) de uma calcinação a 1200°C . Os diâmetros das fibras após a calcinação apresentaram um tamanho menor que o medido antes da calcinação. Além disso, o material calcinado é consideravelmente mais delicado e brilhante que aquele recém produzido. As fibras também apresentaram uma redução em sua flexibilidade, provavelmente por resultado da alta fração cristalina associada a sinterização e reticulação entre elas durante a queima[16].

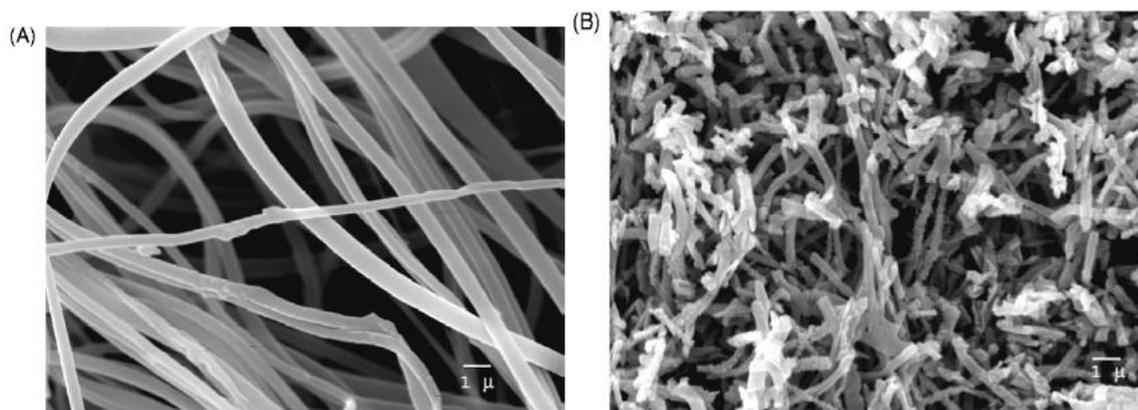


Figura 4.1. Imagens por MEV: (A) fibras recém produzidas de acetato de alumínio/PVP, e (B) fibras após calcinação 1200°C [16].

4.2 Combustão

A combustão de materiais inflamáveis como forma de geração de energia é muito utilizada em dispositivos móveis - como carros, aviões e navios – e em plantas industriais. De maneira geral essa reação ocorre em queimadores, e é associada a geração de chamas que são de difícil controle e que podem chegar a temperaturas de 1800°C, dependendo do tipo de combustível utilizado [17].

4.2.1 Combustão: Homogênea (convencional) Vs Catalítica

Como principais diferenças entre esses dois tipos de combustão, podem ser citadas:

- Na combustão homogênea ocorre a produção de uma chama, enquanto que na catalítica não há chama;
- Na combustão convencional se observa temperaturas mais elevadas do que na catalítica;
- A combustão catalítica apresenta menor emissão de óxidos de nitrogênio;
- Para a manutenção da combustão convencional é necessário que se mantenha uma relação específica entre as taxas de combustível e ar, com limites definidos de inflamabilidade. A combustão catalítica não possui esses parâmetros tão estreitos.

Tendo em vista as informações citadas acima, em geral quando um combustível queima de forma homogênea a chama é visível. O que ocorre na chama em altas temperaturas é a propagação dos radicais que são limitados puramente pela transferência de massa. Em uma combustão catalítica temos o mesmo efeito, mas os radicais ficam presos na superfície do catalisador, fato que foi comprovado experimentalmente com um catalisador de platina [18].

Devido ao fato de os radicais possuírem um meio atrativo para se depositarem, eles se formam com muito mais facilidade. Isso permite que a combustão ocorra a temperaturas muito inferiores àquelas da combustão

homogênea. Portanto o que permite baixar a temperatura da reação catalítica é a atividade do catalisador em atrair esses radicais formados, ao passo que na reação homogênea dependemos de altas temperaturas, chama e relações bem definidas entre as quantidades de combustível e oxigênio.

Com o catalisador somente um dos reagentes deve ser ativado e isso ocorre preferencialmente com o oxigênio. Assim, na combustão catalítica o oxigênio molecular é dissociado, geralmente, em átomos que são tanto forte oxidantes como forte eletrófilos [19].

Os sólidos capazes de dissociar a molécula de oxigênio podem ser metais nobres, que possuem a capacidade de dissociar o O_2 e as ligações C-H em seus átomos constituintes, mesmo quando em temperatura ambiente ou então podem ser óxidos de metais de transição, que são capazes de desprender os átomos do oxigênio quando expostos a certas temperaturas, podendo deixar sub-óxidos e/ou vacâncias de oxigênio. Quanto mais forte a ligação entre o oxigênio e o metal de transição (ou seja, quanto mais covalente for o metal), menor é a probabilidade de que o processo ocorra por causa da característica de isolamento do óxido [20,24].

Para que se obtenha um bom catalisador de óxido, devemos respeitar o aspecto termodinâmico, garantindo que haja dois estados de valência iônica com suficiente potencial eletroquímico, e o aspecto cinético, pois a troca entre esses dois estados deve proceder de forma rápida. Diversos óxidos mistos ou simples contemplam essas duas características, como o CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 , e os tipos genéricos AB_2O_4 tipo espinélio, como Co_3O_4 , $CuCr_2O_4$ e os ABO_3 tipo perovslita, como $LaMnO_3$. Todos esses são semicondutores do tipo p e n, e dentre todos os óxidos cataliticamente ativos, o CeO_2 merece destaque por suas qualidades excepcionais [25,26,27].

4.2.2 Combustão Catalítica

A produção de energia térmica a partir da combustão de gás natural ou de outros gases orgânicos é há muito tempo e ainda será por mais alguns anos uma

forma viável de se gerar energia em plantas industriais. Em contrapartida, a combustão homogênea apresenta como característica as temperaturas elevadas, com alta geração de NO_x . Dessa forma, muitas pesquisas têm sido realizadas no sentido de se baixar as condições de temperatura dessas reações.

Para tanto é possível utilizar materiais catalíticos em misturas com baixos teores de combustível, já que durante uma combustão catalítica há uma ampla faixa de temperaturas operacionais. Essas temperaturas podem ser reguladas pela potência do reator, mas dependem principalmente da taxa combustível/ar e do modo operacional, assim como de características físicas e da atividade do catalisador utilizado no sistema.

A combustão catalítica é conhecida e utilizada em inúmeros processos, incluindo a geração de energia, há algumas décadas. A partir da década de 60 a preocupação com os problemas de poluição tem aumentado, e o interesse em novas formas de combustão catalítica vem crescendo. Nos últimos 20 anos foram realizados muitos esforços no sentido de desenvolver novas tecnologias de combustão catalítica inclusive para sistemas de geração de alta potência, os quais requerem altas temperaturas para operar [28,29].

Atualmente tem crescido muito o interesse a respeito da tecnologia de combustão a baixa temperatura do metano (CH_4), que tem sido muito utilizada para geração de energia e em tratamento de gases de exaustão. O metano é o hidrocarboneto de mais difícil oxidação, e sua reação em fase homogênea ocorre a temperaturas superiores a 900°C . Industrialmente é considerado uma fonte de gás hidrogênio no ramo de células de combustível, e um importante precursor de gás de síntese para a produção de hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch. Livre no ambiente, o metano é um poluente [30].

Os catalisadores de metal nobre suportados são muito ativos para a reação de oxidação completa do metano, especialmente a platina e o paládio. Apesar disso, são muito dispendiosos, pois além do custo elevado dos metais nobres envolvidos, não são ideais para a combustão completa do metano por necessitarem de elevadas temperaturas para atingirem 100% de conversão do metano. Outro

inconveniente é que os produtos de reação (CO_2 e H_2O) inibem a ação dos catalisadores, segundo Ribeiro *et al.*, além de formarem produtos de oxidação parcial (CO e H_2) em condições de redução [31,32].

Com o objetivo de se encontrar alternativas economicamente viáveis aos metais nobres é que vem sendo estudada a atividade catalítica de metais de transição e dos óxidos por eles formados. O interesse não apenas pelo catalisador, mas também pelo processo de obtenção do mesmo envolve a pesquisa por materiais nanoparticulados, que são possuidores de altíssima área superficial e alta energia de ativação, sendo por tais motivos, candidatos a catalisadores ou suportes de catalisadores.

4.3 O Óxido de Cério

Os estudos para a melhoria dos catalisadores, seja em relação a estabilidade térmica, seletividade e atividade ou para a substituição dos metais nobres por materiais mais em conta tem direcionado a atenção dos pesquisadores para os óxidos de terras-raras. Dentre os mais utilizados na indústria com esse propósito, sem sombra de dúvida o CeO_2 é o mais amplamente utilizado. Sua utilização na área de catálise tem sido consideravelmente estudada nos últimos anos, especialmente no campo de tratamento de emissões, onde o cério tem mostrado grande potencial [33].

Há também vários processos onde o óxido de cério tem sido o foco de muitos estudos, como a remoção de fuligem da exaustão dos motores a diesel, remoção de orgânicos de águas residuais (oxidação catalítica úmida), aditivo para catalisadores de combustão, e em reações redox [34].

Estudos de diversos autores com relação ao óxido de cério mostram informações importantes a respeito de suas propriedades com relação a capacidade redox e a mobilidade de oxigênio em sua estrutura [35].

A estrutura cristalina do óxido de cério é a mesma da fluorita (CaF_2), com um grupo de espaço $\text{Fm}3\text{m}$. É uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) mostrada

na Figura 4.2, onde os íons de Ce^{4+} formam um empacotamento cúbico fechado e todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons óxido enquanto os sítios octaédricos permanecem vazios. A estrutura pode ser considerada como cúbica simples, em que todos os cantos e faces centrais são ocupados pelos íons Ce^{4+} e os espaços internos são ocupados pelos íons O^{2-} [36].

O óxido de cério é capaz de absorver e liberar oxigênio durante as condições alternadas do processo redox. No período de baixa concentração de combustível o oxigênio em excesso é estocado, e só é liberado na condição de altas concentrações, para a oxidação de CO e de hidrocarbonetos. Essa propriedade está relacionada com a capacidade de troca entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} , que depende da pressão parcial de oxigênio circundante do material.

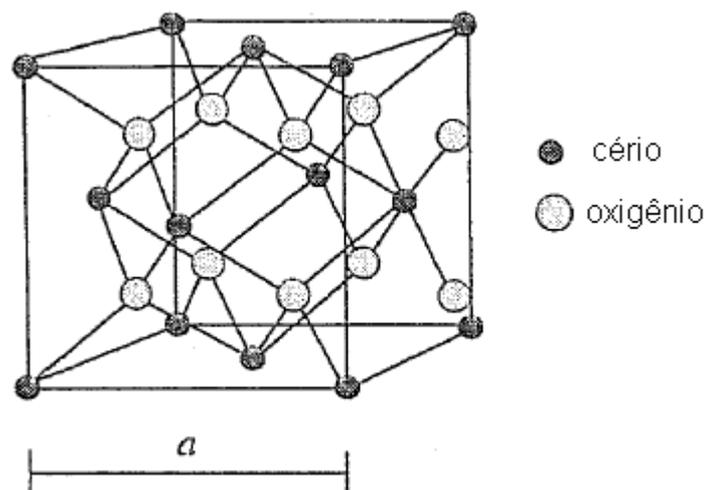


Figura 4.2. Estrutura fluorita do CeO_2 .

A facilidade do cério em ser reduzido a óxidos não estequiométricos está vinculada às propriedades de sua estrutura fluorita, com óxidos de valência mista que se desviam da estequiometria. A redução do óxido de cério costuma ocorrer em etapas, sendo que a princípio se reduzem as camadas mais externas de Ce^{4+} (redução de superfície) e depois, a altas temperaturas, as camadas mais internas de Ce^{4+} (redução mássica). Esse mecanismo ainda não está completamente elucidado pela comunidade científica, porém já é de conhecimento geral que ocorre em fases,

sendo elas: (i) dissociação do hidrogênio quimissorvido, com formação de grupos OH; (ii) formação de vacâncias aniônicas, com dessorção de água devida a combinação dos grupos $-H$ e $-OH$; (iii) difusão dessas vacâncias aniônicas superficiais para o interior do material [37,38].

As propriedades redox e de mobilidade de oxigênio na rede cristalina do óxido de cério podem ser ampliadas pela adição de outros óxidos de metais de transição, como dopantes. Entre eles figuram o vanádio, o manganês, o níquel, o cobre e o cobalto. Diversas transformações catalíticas, como reforma de vapor, adsorção oxidativa do NO, oxidação total de hidrocarboneto, oxidação do CO, são promovidos pela presença de íons de metais de transição na rede do cério [39,40,41,42].

As propriedades de sinterização do CeO_2 podem ser implementadas pela adição de dopantes, que estabilizam a área superficial e o tamanho do cristal. Se a intenção for melhorar as propriedades de mobilidade do oxigênio, a dopagem deve ser realizada com metais bi ou trivalentes, de modo a se formar vacâncias de oxigênio [42].

Diversos trabalhos de pesquisa vêm sendo realizados no sentido de avaliar quais dopantes seriam os mais indicados para cada tipo de aplicação. Um dos mais estudados para aplicação como catalisador da combustão do metano é o óxido de cobalto (Co_3O_4 e CoO_x), que possui inclusive algumas vantagens com relação aos catalisadores de metais nobres [43].

Segundo Iwanek *et al*, a atividade catalítica do óxido de cobalto (Co_3O_4) também é muito interessante no sentido de decompor óxidos de nitrogênio. Mesmo assim, a altas temperaturas ele perde em grande parte sua atividade, devido a sua oxidação (para a forma CoO). A utilização de Co_3O_4 como dopante do CeO_2 mantém a atividade catalítica em altas temperaturas e é inclusive mais pronunciada que a de qualquer um dos óxidos puros [44].

Baseado nesses dados, o trabalho em questão visa a avaliação de fibras de óxido de cério dopadas com óxido de cobalto, no que diz respeito a decomposição de gases NO_x e CO_x provenientes da combustão de metano.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

De maneira sucinta, as atividades práticas do presente trabalho consistiam em:

- Confeccionar a solução polimérica: pesar o acetilacetonato de cério e o nitrato hexahidratado de cobalto, adicionar 2mL de álcool isopropílico para melhor dissolução, agitar os materiais com um agitador magnético por 15 minutos, adicionar os 46mL de solução alcoólica de PVP 15% e agitar por mais 20 minutos.

- Preparar o *electrospinning*: encher a seringa com a solução polimérica, conectar a mangueira e a agulha, posicionar no equipamento de infusão, recortar uma folha de papel alumínio para recobrir o tambor do coletor das fibras e posicioná-la sobre o mesmo, conectar a fonte de corrente ao coletor e à agulha, e ligar a bomba de infusão, o tambor de coleta do material, e a fonte de corrente.

- Remover as mantas de não-tecido fibroso do papel alumínio, aguardar 24h para evaporação total do solvente, analisar a morfologia das fibras na manta no microscópio eletrônico de varredura, realizar um tratamento térmico nas mantas para remoção do polímero em forno elétrico por 24horas.

- Caracterizar as fibras quanto a área superficial por BET, morfologia com MEVe atividade catalítica na reação de combustão do metano através da análise da composição dos gases de exaustão.

5.1 Materiais

Os materiais utilizados no presente trabalho de pesquisa são listados na Tabela 5.1:

Tabela 5.1. Materiais utilizados para confecção das fibras e suas funções.

Material	Fornecedor	Função
Acetilacetato de cério (III)	Sigma-Aldrich	Precursor
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Polivinilpirrolidona (PVP)	Sigma-Aldrich	Formador de fibra e controlador de viscosidade
Álcool etílico anidro	Próton Química	Diluidor

O acetilacetato de cério (III) ($\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – PM 437,44 g/mol) contém o íon cério, para síntese do óxido de cério (CeO_2 – céria). De modo análogo o nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – PM 291,035 g/mol) contém o íon cobalto, íon dopante do catalisador.

O polímero polivinilpirrolidona (PVP – Massa molecular média de 1.300.000, fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$) serve como veículo para formação das fibras no processo de *electrospinning*. Foi utilizado em solução alcoólica de álcool etílico anidro ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) em concentração de 15%. A diluição foi realizada sem aquecimento e sob ação constante de agitador magnético.

5.2 Métodos

5.2.1 Confeção das fibras

O método de confecção das fibras cerâmicas é composto das seguintes etapas:

- i) Elaboração de um gel com características reológicas adequadas ao *electrospinning*;
- ii) *Electrospinning* das fibras de polímero/composto inorgânico;
- iii) Tratamento térmico das fibras (eliminação dos compostos orgânicos e obtenção da fase cerâmica desejada).

5.2.1.1 Sol-gel

O método de preparação da solução sol-gel envolveu o processo de hidrólise e condensação de sais (orgânicos e inorgânicos) em presença do polímero em solução. Os sais portadores dos íons de interesse para formação das fibras (cério e cobalto) foram adicionados em tais quantidades que a solução contivesse 1g dos íons de interesse, sendo a proporção entre estes de 99,5% de íons de cério para 0,05% de íons de cobalto.

O primeiro passo para a obtenção da solução é a pesagem dos sais, que foi feita nas quantidades de 3,1404g de acetilacetonato de cério (III) e de 0,0105g de nitrato de cobalto hexahidratado, seguida da adição de 2mL de álcool etílico anidro e agitação com agitador magnético por 15 minutos, para total homogeneização da mistura de sais. Em seguida é realizada a adição da solução de PVP 15%, que havia sido preparada anteriormente com 100mL de álcool etílico anidro em copo de becker com agitação magnética e 15g de polímero polivinilpirrolidona adicionados aos poucos para facilitar a dissolução. A solução de PVP foi adicionada a mistura de sais em uma quantidade de 46mL e agitada com agitador magnético por 15 minutos para garantir homogeneização.

5.2.1.2 *Electrospinning*

O procedimento de preparação do *electrospinning* consiste na montagem do equipamento como mostra a figura 5.2, composto por:

i) Frasco para infusão – composto por uma seringa plástica da marca Walmur, com capacidade para 5mL, uma mangueira plástica com diâmetro compatível com a seringa, e uma agulha hipodérmica de aço inoxidável, que servia como capilar. O diâmetro da agulha utilizada é 12 Gauge.

ii) Bomba de infusão – aplica pressão sobre o êmbolo da seringa que contém a solução polimérica, possuindo um controle da taxa com que a fluido é expelido. Foi utilizada uma bomba de infusão da marca Samtronic, e a taxa de fluxo escolhida foi a de 1mL/h.

iii) Coletor – o coletor das fibras é composto por um cilindro metálico de 100mm de diâmetro com um suporte polimérico, um conector elétrico e um motor, que faz com que o cilindro gire em torno do próprio eixo a 90 rpm. Para facilitar a remoção das fibras, este cilindro era recoberto por uma camada de papel alumínio. O coletor era ajustado para ficar a uma distância de 12cm do capilar, de modo que houvesse tempo para a secagem das fibras, e foi conectado ao sistema de aterramento da fonte de potencial.

iv) Fonte de potencial – transformador de corrente elétrica que quando conectado corretamente permitia o ajuste da diferença de potencial entre o capilar e o coletor. A diferença de potencial aplicada foi de 8 kV.

O procedimento para realização do *electrospinning* consiste em encher a seringa com a solução polimérica, o encaixe da seringa na bomba infusora, o ajuste da bomba para o fluxo adequado, a fixação do capilar no suporte, o recobrimento do cilindro coletor das fibras com uma folha de papel alumínio, a conexão dos eletrodos provenientes da fonte de potencial no coletor e no capilar, o acionamento do motor do coletor, acionamento da bomba de infusão, acionamento da fonte de potencial e ajuste do potencial adequado. As fibras começam a se formar no momento em que se aplica uma diferença de potencial suficiente para o rompimento da tensão superficial da solução polimérica.



Figura 5.1. Equipamento de *electrospinning* em operação.

5.2.1.3 Pré-testes

Para o ajuste dos parâmetros deste trabalho, além de referências em outros trabalhos anteriores, foram realizados alguns testes preliminares para que fossem ajustados os parâmetros do trabalho. Esses pré-testes envolveram o teor de polímero na solução, a relação entre as quantidades dos sais e a taxa de fluxo da solução polimérica na bomba de infusão.

O teor de polímero teve de ser ajustado até que fosse alcançada a viscosidade adequada para a produção das fibras, e foram realizados testes tanto com relação ao teor de diluição do polímero (5, 10 ou 15%) quanto com relação a quantidade de solução a ser adicionada (30, 40 e 45 mL).

A taxa de fluxo da solução durante o processo de *electrospinning* foi também testada, até que se encontrasse um valor ideal. As taxas testadas foram de 1 mL/h, 1,5 mL/h e 2 mL/h.

Dessa maneira foram encontrados os melhores parâmetros para a realização do procedimento de produção das fibras.

5.2.1.4 Tratamento térmico

Depois de secas por 24 horas ao ambiente, as mantas de fibras obtidas por *electrospinning* foram submetidas a um tratamento térmico, para que fosse removida a matéria orgânica, e se obtivesse a fase cerâmica adequada. O tratamento se procedeu em forno elétrico tipo mufla, com aquecimento em taxa de 0,5°C/min até que se atingissem 650°C, temperatura na qual o material permaneceu por 3 horas.

5.2.2 Métodos de caracterização

Foram realizados nas fibras procedimentos de análise de área superficial, térmica, de morfologia, composicional, e de determinação da atividade catalítica.

5.2.2.1 Análise da área superficial

O método de determinação de área superficial específica (ASE) foi a técnica isotérmica de adsorção/dessorção de N₂. O modelo mais amplamente utilizado para quantificar as isotermas de adsorção e com isso determinar a formação da monocamada de gás é aquele proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET). [42]

O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome Instrument, modelo Nova 1000. As amostras foram preparadas em vácuo e temperaturas de 200°C negativos por 3 horas.

A determinação da ASE foi realizada antes da análise de atividade catalítica.

5.2.2.2 Análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando-se o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. A amostra foi submetida a aquecimento até 1000°C, com uma taxa de 10°C/min em atmosfera de ar sintético.

Para que se evitasse inexatidões com relação a análise, foi determinada uma linha de base a partir da análise de um porta amostras vazio contra um padrão de alumina, sob as mesmas condições do ensaio com a amostra.

5.2.2.3 *Morfologia*

A morfologia das fibras foi avaliada antes e depois do tratamento térmico com a ajuda de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O aparelho utilizado é da marca Jeol modelo JSM 5800, e o tamanho das fibras foi analisado com o aplicativo *Image Tool*.

5.2.2.4 *Determinação da atividade catalítica*

A capacidade do material em catalisar reação de combustão do metano foi avaliada em uma reação em forno elétrico tipo mufla, adaptado para receber um reator tubular fabricado em quartzo, e foi programado para que atingisse a temperatura de 600°C em aproximadamente 1 hora, mantendo esta temperatura por 5 minutos. A reação ocorreu utilizando-se 0,2 gramas do catalisador em uma mistura de gases com pressões relativas de 10% e 90% de metano e ar sintético, respectivamente (100 mL/min de CH₄ e 900 mL/min de ar sintético).

O controle da reação foi feito por meio de um termopar do tipo K, que residia no interior do tubo de quartzo, diretamente em contato com o catalisador, para que fosse possível acompanhar as variações de temperatura do catalisador em função da taxa de aquecimento do forno. O controle dos gases de exaustão da reação foi feito pelo analisador de gases Ecoline 4000.



Figura 5.2. Equipamento para combustão do metano e análise dos gases de exaustão.

A etapa inicial do processo de combustão foi realizar um ensaio apenas com a mistura de gases, mantendo a taxa de aquecimento e a temperatura de patamar. As quantidades dos gases C_xH_y , O_2 e CO_2 se mantiveram constantes, não sendo detectada a presença de nenhum dos gases comumente presentes na combustão do metano, como CO ou NO_x , demonstrando que a combustão não ocorreu. A análise da atividade foi determinada pelo consumo de metano em função da variação da temperatura do interior do reator. A determinação da conversão segue a Equação 5.1:

$$\text{Conversão} = (C_xH_y_{final} - C_xH_y_{inicial}) / C_xH_y_{inicial} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Os procedimentos para determinação da atividade catalítica foram:

- i) Mistura gasosa de 10% de metano e 90% de ar sintético (100 mL de metano e 900 mL de ar sintético);

ii) 10 minutos de espera para que não restassem traços de outros gases no interior do forno;

iii) 0,2g de catalisador inseridos no interior do tubo de quartzo, sustentados por lã de vidro;

iv) Aquecimento do forno a uma taxa que permitisse atingir a temperatura de 600°C em aproximadamente 1 hora, e patamar de 5 minutos para estabilização da reação.

Foi analisada a taxa de consumo de metano, a porcentagem de gases produzidos (CO, CO₂, NO, NO_x) e a temperatura de ignição da combustão.

6 Resultados e discussão

6.1 Obtenção das fibras a partir da solução polimérica

As fibras obtidas após o processo de *electrospinning*, antes de passarem pelo tratamento térmico, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Foram realizados ensaios de *electrospinning* com 4 taxas de fluxo de infusão diferentes: 2,5 mL/h (amostra A), 2 mL/h (amostra B), 1,5 mL/h (amostra C) e 1 mL/h (amostra D) e as imagens da análise podem ser visualizadas na 6.1.

A análise da tabela mostra uma ampla variação na média de diâmetro das fibras, mostrando a influência da taxa de fluxo na sua formação. A taxa de fluxo escolhida para a continuidade do trabalho foi a de 1 mL/h, pois apresentava uma maior homogeneidade a olho nu, além de uma maior facilidade de remoção da manta de fibras do papel alumínio que recobria o coletor.

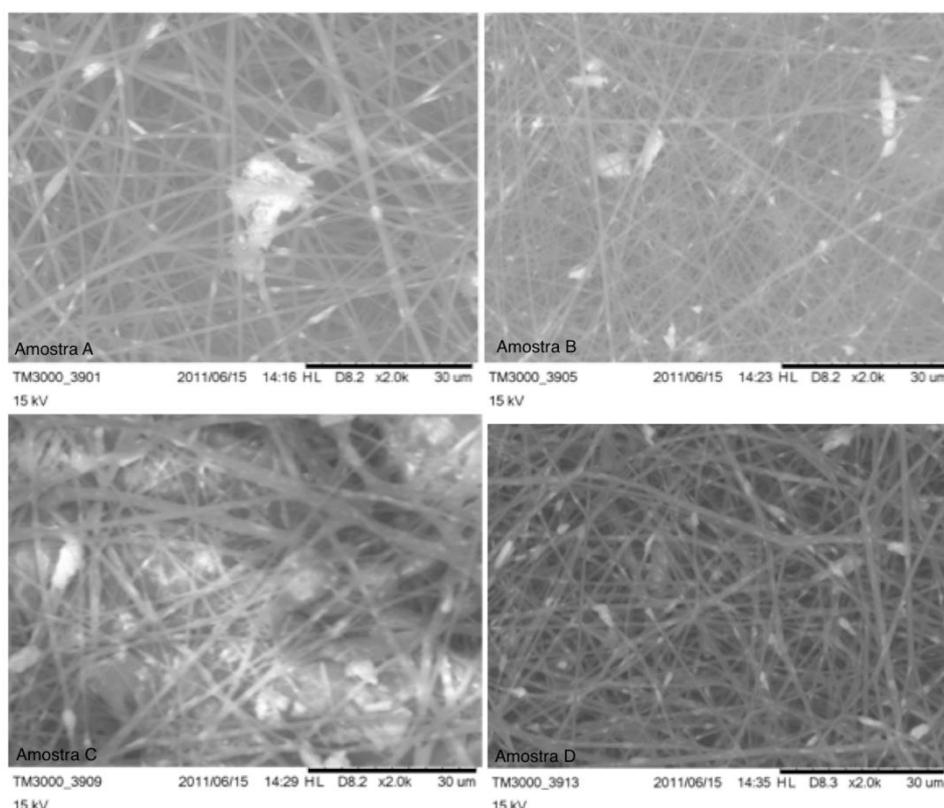


Figura 6.1. Comparação entre as fibras processadas por *electrospinning* função da taxa de fluxo da bomba de infusão.

Tabela 6.1. Relação das médias e desvios padrão entre as amostras avaliadas por MEV.

	Média de diâmetro (μm)	Desvio padrão do diâmetro
Amostra A	0,86	0,24
Amostra B	0,74	0,18
Amostra C	1,24	0,35
Amostra D	0,98	0,24

6.1.1 Fibras de CeO_2 sem polímero

A obtenção das fibras sem o polímero foi possível após o tratamento térmico para eliminação do material orgânico e para que se desenvolvesse a cristalinidade do óxido de cério. Os parâmetros do tratamento térmico foram estipulados a partir da análise térmica das fibras.

A Figura 6.2 mostra o resultado da análise termogravimétrica de uma amostra de fibra, para que houvesse dados que permitissem determinar a temperatura e o tempo de decomposição total do veículo polimérico.

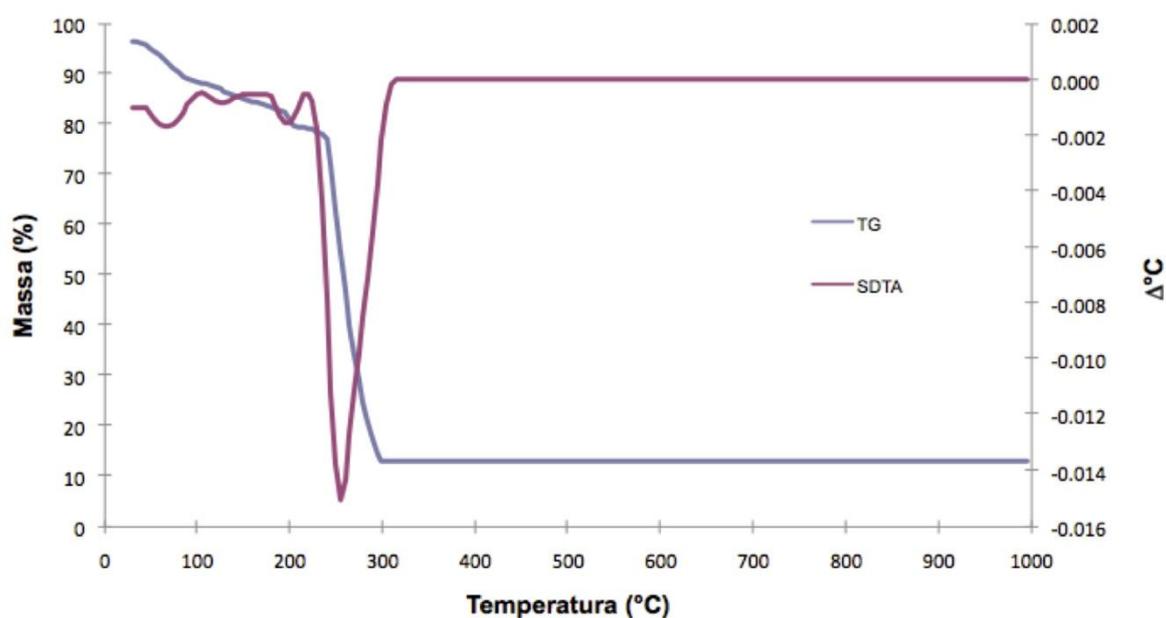


Figura 6.2. Análise termogravimétrica de uma amostra das fibras após o *electrospinning*.

De acordo com a Figura 6.2, a perda de massa da amostra é contínua desde o princípio da análise até a temperatura de 220°C, o que provavelmente se deve a perda de massa de água de hidratação presente na estrutura das fibras. A segunda inclinação da curva, que começa em 225°C e vai até 300°C demonstra a decomposição do polímero.

Em temperaturas acima de 300°C não há mais perdas significativas de massa, significando que toda a massa polimérica foi decomposta. De posse dessa informação é seguro informar que o tratamento térmico realizado a 650°C foi utilizado para assegurar que todos os compostos orgânicos voláteis (PVP, álcool e nitratos) fossem eliminados, restando apenas o catalisador.

As Figuras 6.3 e 6.4 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra após o tratamento térmico e de uma amostra antes do tratamento, retirada da mesma manta, para termos de comparação.

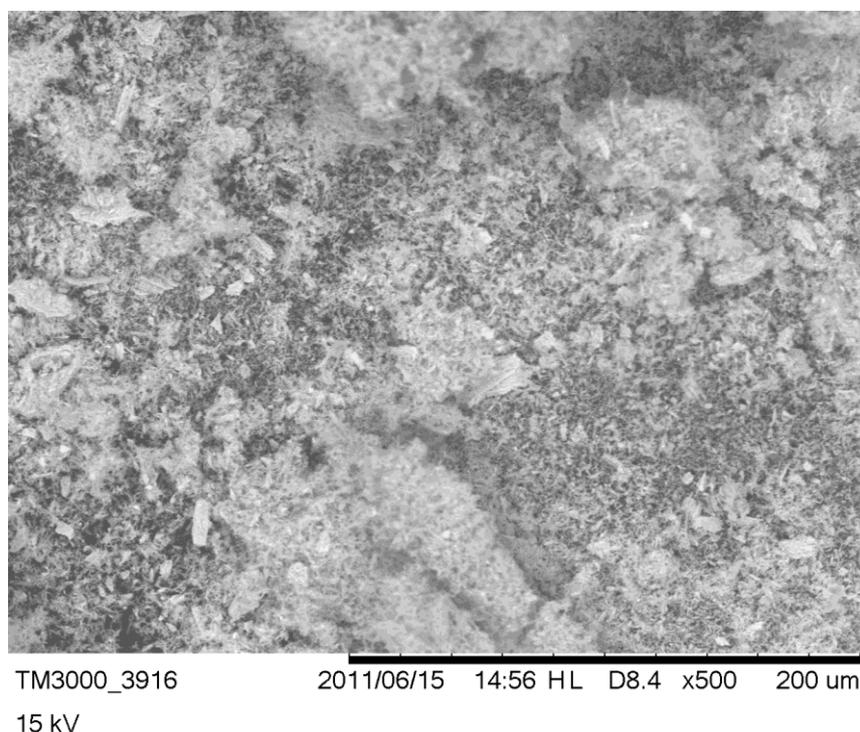


Figura 6.3. Imagem de MEV de amostra de fibra após o tratamento térmico. Aumento de 500x.

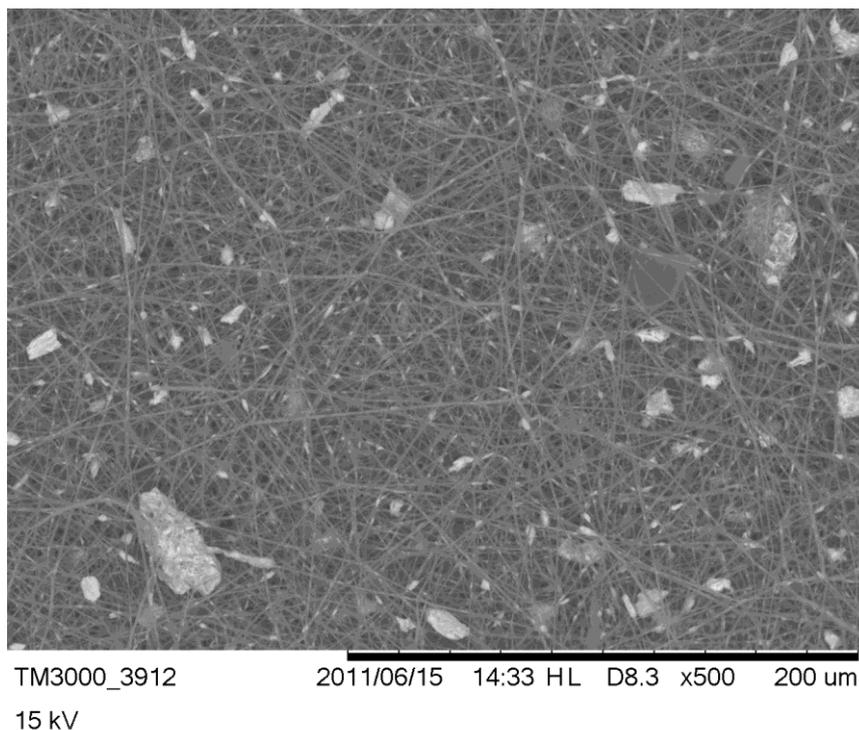


Figura 6.4. Imagem de MEV de amostra de fibra antes do tratamento térmico, aumento de 500x.

Pela análise das imagens podemos perceber que o tratamento térmico afetou muito a morfologia das fibras, tornando-as um pó. Isso não afeta as propriedades do catalisador, onde o mais importante é a área superficial. Isso se deve provavelmente à intensidade das reações de combustão dos nitratos, e da grande quantidade de calor gerada na sua decomposição.

6.2 Caracterização das fibras de CeO_2

6.2.1 Análise superficial específica

A análise superficial específica (ASE) foi realizada antes e depois do ensaio de combustão do metano, com o objetivo de se ter uma dimensão da superfície de contato entre as fibras de catalisador óxido de cério e os gases da reação, dado que as reações de catálise ocorrem sobre a superfície do material.

Os resultados obtidos para as fibras depois do tratamento térmico foram de 44,45 m²/g, o que mostra uma superfície grande o bastante para que a reação seja catalisada sem maiores problemas.

Os resultados obtidos para as fibras após a reação de combustão foram de 15,55 m²/g, o que mostra uma redução bastante drástica de área superficial, o que está relacionado com a temperatura máxima da reação de combustão do metano, que supera os 900°C, favorecendo o processo de sinterização do óxido de cério, causando assim uma redução de sua superfície.

A redução superficial do óxido de cério já era esperada, dado que a temperatura de sinterização do material, calculada a partir da temperatura de autodifusão, é de 950°C.

De acordo com trabalhos de C.Bozo, a redução da área superficial do catalisador não causa perda de capacidade de catálise do material, pois a dopagem do óxido de cério aumenta a quantidade de defeitos e a mobilidade do oxigênio na estrutura cristalina do catalisador [45].

6.3 Atividade catalítica

A atividade catalítica do óxido de cério foi avaliada durante um ensaio de combustão, no qual se verificou a temperatura máxima da reação, a temperatura de ignição, e os produtos gerados pela combustão.

A temperatura máxima de reação é importante porque o metano é utilizado para geração de energia, e nesse caso quanto maior for a temperatura atingida pela reação, mais eficiente será o processo (maior a geração de energia com a mesma quantidade de combustível).

A temperatura de ignição é importante porque define o quanto de energia será consumido para que se inicie a reação, sendo portanto outro fator determinante da eficiência do processo de geração de energia (quanto menor a temperatura de ignição, menor o consumo de energia para principiar a reação).

Os produtos de reação são muito importantes porque CO, CO₂, NO e NO_x são prejudiciais ao meio ambiente, então quanto menor for a produção destes, mais seguro será o processo com relação a natureza.

A temperatura máxima de reação foi de 978°C, a temperatura de ignição ocorreu em 561°C e a temperatura do forno no momento da ignição era de 521°C.

As fibras apresentaram um valor muito baixo de produção de compostos nitrogenados (aproximadamente 2ppm de NO e NO_x). A produção desses compostos acontece logo após a conversão máxima da combustão, quando resta pouco metano e muito oxigênio no reator.

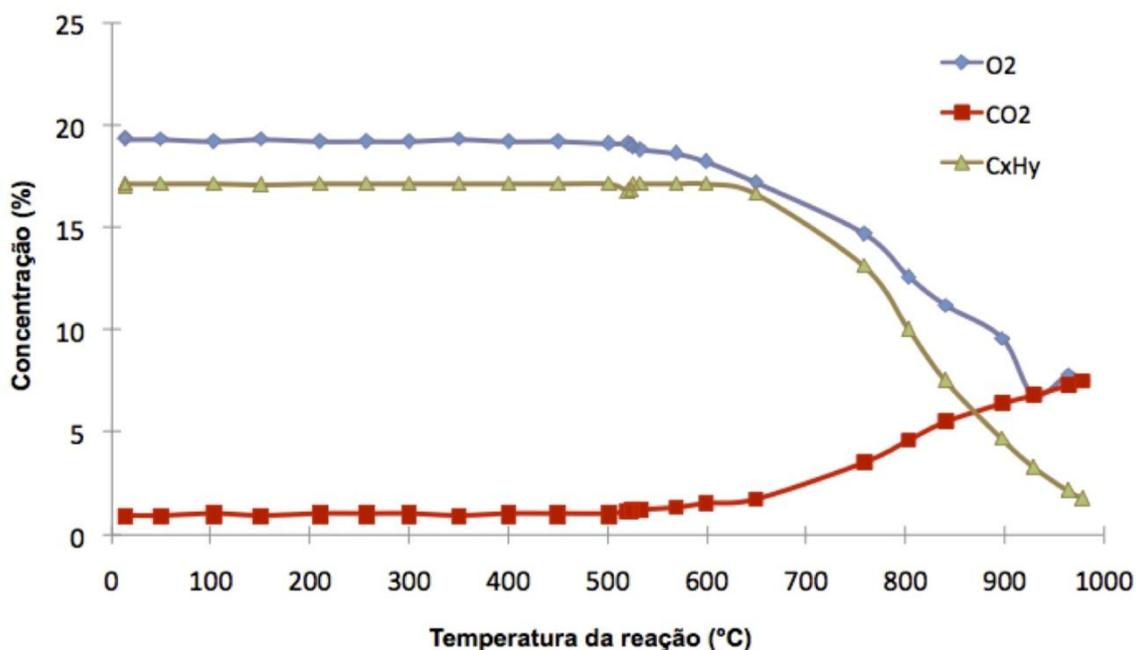


Figura 6.5. Combustão do metano tendo como catalisador as fibras de óxido de cério dopadas com cobalto.

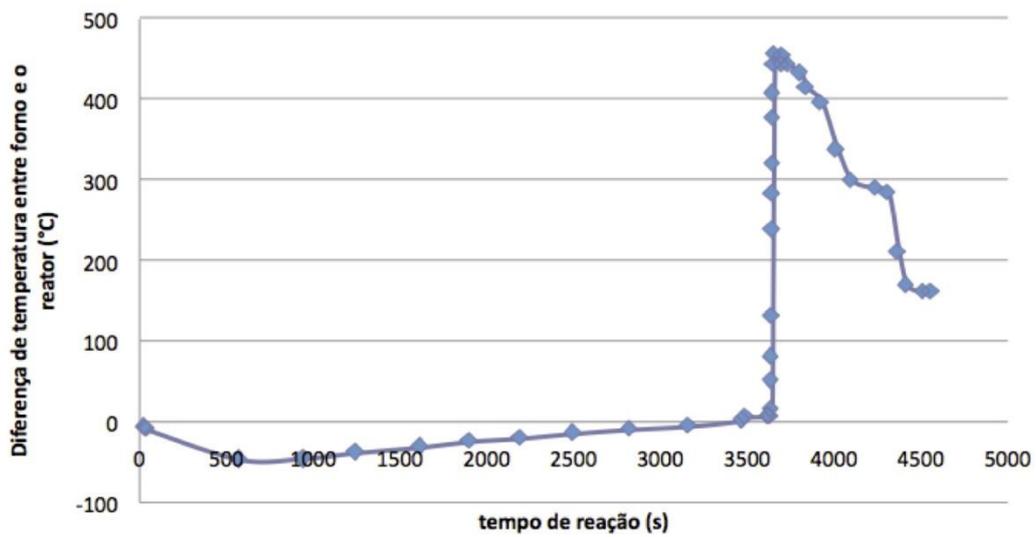


Figura 6.6. Tempo de iniciação da reação, com base na diferença de temperatura entre o forno e o interior do reator.

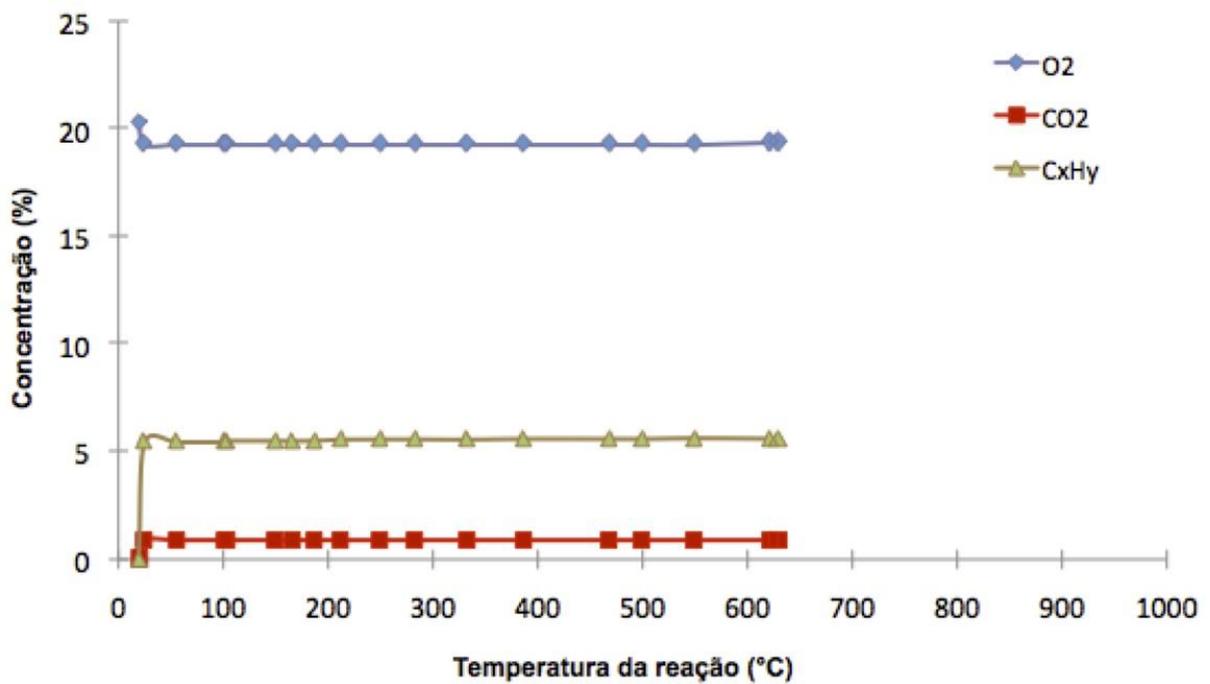


Figura 6.7. Combustão do metano sem catalisador.

7 Conclusão

Pela realização deste trabalho, foi possível inferir as seguintes conclusões:

-Foi possível obter as fibras de óxido de cério utilizando o processo de *electrospinning*, a partir dos materiais precursores, polímero e do tratamento térmico realizado. Os pré testes definiram os melhores parâmetros com relação ao teor de polímero na solução, ao teor de dopante e a taxa de fluxo da bomba de infusão.

-Com a realização do tratamento térmico a 650°C foi possível eliminar o veículo orgânico, e a fase cerâmica formada foi CeO₂ com morfologia indefinida, área superficial de 44,45 m²/g antes da etapa de combustão do metano. Esta temperatura foi suficientemente alta para que as fibras perdessem seu formato, e se tornassem um pó.

-Este pó se mostrou funcional quando aos efeitos de catálise, baixando a temperatura de ignição da reação, mantendo uma alta temperatura de combustão, e produzindo pequenas quantidades de compostos nitrogenados.

A dopagem do óxido de cério com cobalto mostrou-se uma forma interessante de aumentar a atividade catalítica do material na combustão catalítica do metano.

A utilização do processo de *electrospinning* mostrou-se ineficaz, visto que a morfologia de fibra do material não se manteve até a etapa de catálise.

8 Sugestões para trabalhos futuros

-Averiguar o teor de dopante adicionado ao catalisador, para verificação das quantidades de maior eficiência;

-Investigar a capacidade de catálise do material com relação ao tempo de exposição ao calor de reação;

-Verificar a possibilidade de reutilização do catalisador em mais de uma reação.

9 Referências bibliográficas

1. Formhals, A., US Patent, 1,975,504 (1934).
2. Formhals, A., US Patent, 2,160,962 (1939).
3. Formhals, A., US Patent, 2,187, 306 (1940).
4. Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S. Electrospinning of Nanofibers. *J. Applied Polymer Sci.* 2005, 96, 557-569.
5. Zong, X.H.; Kim, K.; Fang, D.F.; Ran, S.F.; Hsiao, B.S.; Chu, B. *Polymer* 2002, 43, 4403.
6. Megelski, S.; Stephens, J.S.; Chase, D.B.; Rabolt, J.F. *Macromolecules* 2002, 35, 8456.
7. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.D.; Hirvonen, J.K.; BeckTan, N.C. *Polymer* 2001, 42, 8143.
8. Buchko, C.J.; Chen, L.L; Yu,S.; Martin, D.C. *Polymer* 1999,40,7397.
9. Baumgarten, P.K. *J Colloid Interface Sci* 1971, 36,71.
10. Y. Zhang, Y.; Li, J.;Li, Q.; Zhu, L.; Liu, X.; Zhong, X.; Meng, J.; Cao, X. *Scripta Mater.* 56, 2007, 409.
11. Lu, X.; Liu, X.; Zhang, W.; Wang, C.; Wei, Y. *J. Colloid Interf. Sci.* 298, 2006, 996.
12. Wu, H.; Lin, D.; Pan, W. *Appl. Phys. Lett.* 89, 2006, 133125.
13. Maensiri, S.; Nuansing, W. *Mater. Chem. Phys.* 99, 2006, 104.
14. Azad, A.-M.; Matthews, T.; Swary, J. *Mater. Sci. Eng. B* 123, 2005, 252.
15. Zhang, G.; Kataphinan, W.; Teye-Mensah, R.; Katta, P.; Khatri, L.; Evans, E.A.; Chase, G.G.; Ramsier, R.D.; Reneker, V. *Mater. Sci. Eng. B* 116, 2005, 353.
16. Tuttle, R.W.; Chowdury, A.; Bender, E.T.; Ramsier, R.D.; Rapp, J.L.; Espe, M.P. *Applied Surface Sci.* 254, 2008.
17. Zwiinckels, M.F.L.; Järas, S.G.; Menon, P.G. *Catal Ver. Sc. Eng.* 1993. Vol 35, 319-358.
18. Berlowitz, P.; Driscoll, D.J.; Lunsford, J.H.; Butt, J.B.; Kung, H.H. *Comb. Sci Tech.* 40, 1984, 317-321.
19. Bielanski, A.; Haber, J. *Oxygen in Catalysis, Chemical Industries Vol 43 Marcel Dekker*, 1991, 132-139.
20. Hicks, R.F.; Qi, H.; Young, M.L; Lee, R.G. *J. Catal.* 1990. Vol 220. 280-294.
21. Prasad, R.; Kennedy, L.A.; Ruckenstein, E. *Catal Ver. Sc. Eng.*, 26 (1), 1984, 1-58.
22. Ismagilov, Z.R.; Kerzhentsev, M.A. *Catal. Ver. Sc. Eng.* 32 (1-2). 1990, 51-103.

23. Spivey, J.J. *Catalysis Today* Vol 8, A Specialist Periodic Report, Bond G.C. and Webb G. Eds. 1989, 157-203.
24. Marion, M.C. PhD Thesis N° 90-02, Université Claude Bernard Lyon 1, 1990.
25. Golodest, G.I. *Heterogeneous Catalytic Reactions involving Molecular Oxygen Studies in Surface and Catalysis*, Vol 15. Elsevier Amsterdam, 1991, 437-469.
26. Voorhoeve, R.J. H. in *Advanced Material in Catalysis*. Burton J.J and Garten R.L. Eds. Academic Press, New York 1977, 129-180.
27. Krylov, O. *Catalysis by nonmetals, Rules for catalysit selection*. Physical Chemistry, Vol 17. Academic Press New York, 1970, 168-185.
28. Kirchnerová, J. *Korean. J. Chem. Eng.* 16 (4), 1999, 427-433.
29. Bell, A.T.; Manzer, L.E.; Chen, N.Y.; Weekman, V.W.; Hegedus, L.L.; Pereira, C.J. *Chem. Eng. Proc.* 1995, 32-35.
30. Carstens, J.N.; Su, S.C.; Bell, A.T. Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO₂ for the combustion of methane. *J. Catal.* 1998. 176, 136-142.
31. Trimm, D. L.; Lam, C. W. *Chem. Eng. Sci.* 1980, Vol 35, 1405.
32. Ribeiro, F. H.; Chow, M.; Dalla-Betta, R.A. *J. Catal* 1994. Vol 146, 537.
33. Bernal, S.; Kaspar, J.; Trovarelli, A. Recent progress in catalysis by ceria and related compounds. *Catal Today*. 1999. Vol 50 (2), 173-443.
34. Trovarelli, C.; Leitenburg, M.; Boaro, G. *Catal Today*. 1999. Vol 50, 353.
35. Korner, R.; Ricken, M.; Riess, I. *J Solid State Chem.* 1989. Vol 78, 136.
36. Rao, G.R.; Mishra, B.G. *Bulletin of the Catalysis Society of India.* 2, 122-134, 2003.
37. Boaro, M.; Vicario, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. *Catal. Today*. 2003. Vol 77, 407.
38. 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.
39. Vidmar, P.; Fornasiero, P.; Kaspar, J. Effects of trivalent dopants on the redox properties of CeO₃Zr_{0.4}O₂. *Chem Eng. J.* 2008. Vol 171, 160-168.
40. Trovarelli, A. *Catal Rev. Sci. Eng.* 1996. Vol 38, 439.
41. Liu, W.; Flytzani-Stephanopoulos, J.M. *Chem. Eng.* 2000. Vol 64, 283.
42. Inaba, H.; Tagawa, H. *Solid State Ionics.* 1996, 83,1.
43. Woods, M.; Gawade, P.; Tan, B.; Ozkan, S. Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO₂ nanoparticles. 2009.
44. Iwanek, E.; Krawczyk, K.; Petryk, J.; Sobczak, J.; Kaszukur, Z. Direct nitrous oxide decomposition with CoOx-CeO₂catalysts. 2011.
45. Bozo, C. PhD Thesis N°43-00, Université Claude Bernard LYON1 (2000).