

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

**Obtenção por *electrospinning* e caracterização da
microestrutura e da atividade catalítica de fibras
submicrométricas de óxido de cério dopadas com
cobre**

Geordana Cornejo Pontelli

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre - RS

2011

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

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

**Obtenção por *electrospinning* e caracterização da
microestrutura e da atividade catalítica de fibras
submicrométricas de óxido de cério dopadas com
cobre**

Geordana Cornejo Pontelli

Engenheira Química

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

2011

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-orientador: Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti (UNIPAMPA)

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Neftáli Lenin Villareal Carreño

Prof. Dr. Sérgio Cava

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

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

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, que acreditou em meu trabalho dando uma nova chance de poder tornar este sonho realidade.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Felipe Amorim Berutti, pela colaboração e apoio.

A Profa. Dra. Annelise Kopp Alves e a Raquel Reolon pelo apoio, dedicação e paciência, por que sem vocês talvez eu não tivesse terminado este trabalho.

Aos meus familiares, em especial minha mãe, Ana Ruth Cornejo Pontelli, que lutou pelos seus objetivos com muita força e vontade servindo de inspiração para eu ir à luta, e também ao meu pai, Elias Pontelli, que infelizmente hoje não pode compartilhar comigo esta conquista, mas tenho certeza que esteve comigo em cada passo dado para que ela fosse concretizada.

Ao meu namorado Eduardo Weber Wachter pela amizade, carinho, apoio e, em especial, pela paciência de caminhar ao meu lado na construção deste sonho, fazendo com que eu não desistisse nos momentos em que fraquejei. Amo muito você!

A Deus, meu refúgio e força, onde sempre encontrei respostas para os meus problemas.

Aos professores da banca examinadora.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
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 Parâmetros de processo	8
4.1.2 <i>Electrospinning</i> de materiais cerâmicos	10
4.2 Combustão	11
4.2.1 Combustão Homogênea (Convencional) versus Combustão Catalítica ..	12
4.2.2 Combustão catalítica	13
4.3 Óxido de Cério.....	14
4.3.1 Alguns Catalisadores de cério aplicados em combustão	18
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
5.1 Materiais	20
5.2 Metodologia	22
5.2.1 Obtenção das fibras	22

5.2.2 Métodos de caracterização	24
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
6.1 Obtenção das fibras a partir da solução polimérica -----	29
6.1.1 Fibras de CeO ₂	31
6.2 Caracterização das fibras de CeO₂ -----	34
6.2.1 Análise superficial específica	34
6.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	36
6.2.3 Cristalinidade.....	39
6.3 Atividade catalítica-----	39
6.3.1 Análise catalítica das fibras de CeO ₂ obtidas a partir de nitrato de cério	39
6.3.2 Atividade catalítica das fibras de CeO ₂ obtidas a partir de acetilacetonato de cério	43
7 CONCLUSÃO	47
8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Montagem esquemática de um sistema de electrospinning. -----	5
Figura 4.2. Alterações na forma dos jatos emitidos na ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente ^[14] .-----	6
Figura 4.3. Regiões do processo de <i>electrospinning</i> ^[15] .-----	7
Figura 4.4. Imagens por MEV: (A) fibras recém produzidas de acetato de alumínio/PVP, e (B) fibras após calcinação 1200°C ^[45] .-----	11
Figura 4.5. Estrutura fluorita do CeO ₂ .-----	16
Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental. -----	20
Figura 5.2. Esquema de preparação das formulações para electrospinning.-----	23
Figura 5.3. Equipamento para electrospinning.-----	23
Figura 5.4. Montagem do equipamento de avaliação da atividade catalítica. -----	27
Figura 6.1. Imagens por microscopia eletrônica das fibras de nitrato de cério em função do teor de cobre, como sintetizadas.-----	29
Figura 6.2. Imagens por microscopia eletrônica das fibras de acetilacetato de cério em função do teor de cobre, como sintetizadas.-----	30
Figura 6.3. Análise térmica gravimétrica das fibras obtidas a partir de nitrato de cério, como sintetizadas. -----	31
Figura 6.4. Análise térmica gravimétrica das fibras obtidas a partir de acetilacetato de cério, como sintetizadas.-----	32
Figura 6.5. Imagens por microscopia eletrônica das fibras obtidas a partir de nitrato de cério, em função do teor de cobre, após o tratamento térmico.-----	33
Figura 6.6. Imagens por microscopia eletrônica das fibras obtidas a partir de acetilacetato de cério em função do teor de Cu, após o tratamento térmico.-----	34
Figura 6.7. Espectro FTIR das fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério, após o tratamento térmico. -----	36
Figura 6.8. Espectro FTIR das fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de acetilacetato de cério, após o tratamento térmico. -----	37
Figura 6.9. Espectros FTIR (expandidos) das fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério (“nitrato”), e das fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de acetilacetato de cério (“acetil”), ambas após tratamento térmico, em função do teor de Cu . -----	38
Figura 6.10. Difratoograma de raios X típico das fibras obtidas por electrospinning contendo 2,5% de cobre após tratamento térmico 650°C. -----	39

Figura 6.11. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério, sem dopagem com Cu. -----	41
Figura 6.12. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério, dopadas com 0,5% Cu. -----	41
Figura 6.13. Combustão de metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério, dopadas com 1,0% Cu. -----	42
Figura 6.14. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de nitrato de cério, dopadas com 2,5% Cu. -----	42
Figura 6.15. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de acetilacetato de cério, sem dopagem. -----	43
Figura 6.16. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de acetilacetato de cério, dopadas com 0,5% Cu. -----	44
Figura 6.17. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de acetilacetato de cério, dopadas com 1% Cu. -----	44
Figura 6.18. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de acetilacetato de cério, dopadas com 2,5% Cu. -----	45
Figura 6.19. Perfil de temperatura da reação da combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO ₂ , obtidas a partir de acetilacetato de cério, dopadas com 1% Cu. -----	46

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1. Substâncias empregadas e suas funções.-----	21
Tabela 5.2. Soluções poliméricas utilizadas.-----	21
Tabela 5.3. Formulações utilizadas no desenvolvimento dos experimentos.-----	22
Tabela 6.1. Diâmetro das fibras de nitrato de cério, como sintetizadas.-----	29
Tabela 6.2. Diâmetro das fibras de acetilacetonato de cério.-----	30
Tabela 6.3. Diâmetro das fibras obtidas a partir de acetilacetonato de cério após tratamento térmico.-----	33
Tabela 6.4. ASE das fibras de CeO_2 , obtidas de nitrato de cério antes e depois da reação de combustão, em função do teor de Cu.-----	35
Tabela 6.5. ASE das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetonato de cério antes e depois da reação de combustão, em função do teor de Cu.-----	35
Tabela 6.6. Conversão e temperatura de ignição fibras de nitrato de cério.-----	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PEO – Polióxido de etileno

PAN – Poliacrilonitrila

PDLA – Poli - D - ácido láctico

PLLA – Poli - L - ácido láctico

CFC – Cúbico de Face Centrada

PVB – Polivinilbutiral

PVP – Polivinilpirrolidona

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ATG – Análise Termogravimétrica

ASE – Área Superficial Específica

THC – Conteúdo Total de Hidrocarbonetos

GNV – Gás Natural Veicular

RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de fibras submicrométricas de óxido de cério, para emprego como catalisadores na combustão do metano, pela técnica de *electrospinning* de uma solução polimérica. A obtenção do sistema sol-gel, precursor de óxidos e aditivos, foi baseada na hidrólise e condensação de sais, como acetilacetato de cério, nitrato de cério e acetato de cobre. Duas formulações de catalisadores foram investigadas, i) acetilacetato de cério, em solução de PVP (10%), e ii) nitrato de cério, em solução de PVB (15%), ambas em meio alcoólico. Além disso, essas formulações foram dopadas com cobre 0,5, 1 e 2,5%, a fim de estudar a influência dos metais de transição na combustão do metano. Essas soluções poliméricas, contendo os íons de interesse, foram submetidas ao processo de *electrospinning*, com uma tensão elétrica entre 10 a 15 kV, capilar 12 Gauge e distância de 12 cm entre o capilar e o coletor. Após 30 minutos, as fibras foram coletadas em um cilindro rotativo, formando um não-tecido. As fibras assim obtidas foram submetidas a aquecimento até 650°C, com uma taxa de 0,5°C/min. Após o tratamento térmico, as fibras foram caracterizadas quanto a sua morfologia, área superficial, cristalinidade e atividade catalítica. As fibras obtidas a partir de nitrato de cério mostraram-se mais reativas que a de acetilacetato de cério para a 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. Após o tratamento térmico, as fibras obtidas a partir de nitrato sofreram significativa alteração na área superficial, provavelmente devido à intensidade de reações de combustão dos nitratos presentes e da geração de calor envolvido nessa reação, o que deu origem a grumos grosseiros. Durante o processo de combustão, as fibras obtidas a partir de acetilacetato de cério liberaram pequenas quantidades de compostos nitrogenados (2 ppm) em relação às fibras obtidas a partir de nitrato de cério, que quando dopadas com 1% Cu liberaram cerca de 40ppm de NO_x. A dopagem com cobre se mostrou eficiente para as fibras, embora, as fibras obtidas a partir de acetilacetato de cério apresentaram uma certa tolerância, mostrando serem mais eficientes com uma dopagem de 1% Cu do que dopadas com 2,5% Cu.

ABSTRACT

This work had as main theme to obtain cerium oxide catalysts, for combustion of methane, of the technique of electrospinning of a polymer solution. The development of a sol-gel system, containing oxide precursor and additives, was based on the hydrolysis and condensation of salts such as cerium acetylacetonate, cerium nitrate and copper acetate. Two formulations of catalysts were investigated i) cerium acetylacetonate in PVP (10%) solution and, ii) cerium nitrate combined with PVB (15%), both polymer solutions in alcoholic medium. Moreover, these formulations were doped with copper 0,5, 1 and 2,5% in order to study the influence of transitions metals in the combustion of methane. These polymer solutions containing the ions of interest were submitted to the electrospinning process, with an electric tension between 10 and 15 kV, 12 Gauge capillary and 12 cm of distance between the collector and capillary. After 30 minutes, the fibers were collected in a rotating cylinder, as a non-tissue. Fibers obtained were subjected to heat treatment until the temperature of 650°C, with heating rate of 0,5°C/min. After heat treatment, the fibers were characterized by their morphology, surface area, crystallinity and catalytic activity. The fibers obtained from cerium nitrate solution were more reactive than that of cerium acetylacetonate for combustion of methane, because they showed higher conversion and higher temperatures reached during the process, it is extremely important since the catalytic combustion of methane is used to the generation of thermal energy. After heat treatment, the fibers of nitrate underwent significant change in surface area, probably caused due to the intensity of combustion reactions of nitrate and the generation of heat involved in this reaction, which gave rise to gross lumps. During the combustion process, the fibers of cerium acetylacetonate released small amounts of nitrogen (2ppm) over the fibers of cerium nitrate, which when doped with 1% Cu released about 40 ppm of NO_x. Doping with copper was efficient to the fibers, although fibers obtained from cerium acetylacetonate showed a certain tolerance, showing more efficiency when doped with 1% Cu than with 2,5% Cu.

1 INTRODUÇÃO

Electrospinning é uma tecnologia que utiliza campos elétricos de alta tensão (5-50kV) e baixa corrente (0,5 - 1 μ A) para a fabricação de fibras de não-tecido. Neste processo um jato de material fluido é acelerado e estirado através de um campo elétrico produzindo fibras de diâmetros reduzidos.

De uma maneira geral, a partir de um capilar carregado eletricamente forma-se um cone de Taylor de cuja ponta, um jato único de fluido é ejetado. Desta forma, um filamento de material viaja através do campo elétrico ganhando velocidade e reduzindo a sua espessura. Durante a trajetória, o jato de fluido é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, processo chamado de espalhamento (*splaying*). Estes múltiplos e minúsculos filamentos dão origem, ao atingirem a pólo elétrico oposto, a fibras de diâmetros reduzidos.

O diâmetro das fibras produzidas por *electrospinning* sofre influência tanto pelas condições de processo quanto aos parâmetros ligados às propriedades dos materiais. O fluxo e a voltagem aplicada alteram de forma significativa o diâmetro das fibras, pois modificam o formato inicial do jato. Além disso, essas condições têm forte ligação com a viscosidade e a concentração da solução polimérica uma vez que quanto maior a viscosidade, maior a voltagem a ser aplicada para vencer a tensão superficial do fluido. As condições ambiente também afetam o processo, pois o mesmo necessita que o solvente evapore antes de atingir o coletor metálico, a fim de evitar formação de contas e depósitos de solução polimérica.

Aplicações de fibras cerâmicas estendem-se desde reforço em materiais compósitos passando por mantas refratárias, fibras e cabos supercondutores a alta temperatura, sensores e aplicações óticas. Geralmente, estas fibras são produzidas a partir de um material fundido forçado a passar por um pequeno orifício. Este método apresenta desvantagens, sendo as principais o gasto energético elevado para fusão dos materiais cerâmicos e a falta de controle do diâmetro das fibras.

Nanofibras ou fibras submicrométricas cerâmicas têm grande potencial tecnológico e industrial. Materiais nanoestruturados apresentam características

diversas das de um material tradicional. Entretanto, as propriedades desta classe de materiais dificilmente podem ser preditas através de simples adequação de escalas.

Os óxidos de terras-raras podem ser empregados como auxiliares de catalisadores, pois melhoram a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos mesmos. Dentre os óxidos de elementos de terras-raras, o óxido de cério (CeO_2) certamente é o mais importante e o mais empregado na indústria de catalisadores. A utilização do 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 relacionado 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 do cério está sendo alvo de estudos para a combustão do metano, pelas vantagens na questão ambiental. A combustão catalítica do 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°C , e que os catalisadores utilizados nesse processo contêm limitações tais como: emprego de metais nobres, Pd e Pt, o que encarecem o processo e, desativação do mesmo devido à deposição de sub-produtos da reação (CO).

O cobre é investigado como substituto para Pd e Pt na redução de NO pelo CO. Apesar da oxidação de Cu pelo CO, a reação é complexa pelas mudanças no estado de oxidação quando as condições de reação são alteradas.

A obtenção de fibras de dimensões submicrométricas de óxido de cério dopadas com cobre, a partir da técnica de *electrospinning*, requer a definição de precursores para o óxido de cério e do cobre, 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 fibras obtidas é fundamental para o sucesso da obtenção de fibras de 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 fibras de óxido de cério, obtidas a partir de acetilacetonato de cério e nitrato de cério, dopadas com cobre pelo processamento via *electrospinning* e sua posterior caracterização microestrutural e da atividade catalítica em reações de combustão de 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 fibras via *electrospinning* e a sua influência nas características das fibras formadas;
- Caracterizar as fibras obtidas com respeito à morfologia quanto a características funcionais;
- Avaliar a atividade catalítica dos dois tipos de fibras 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, portanto, sua influência no processamento não foi considerada;
- Quanto ao processamento por *electrospinning*, somente foram levadas em consideração variáveis de processo como: tensão aplicada, distância entre o sistema coletor e a agulha, vazão do material. Variações como temperatura e umidade ambiente foram desconsideradas;
- Tendo em vista que os ensaios realizados para a caracterização possuem erros inerentes às próprias técnicas utilizadas, deve-se considerar os valores obtidos preferencialmente de forma comparativa, e não em termos absolutos.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 *Electrospinning*

Os processos iniciais de produção de filamentos poliméricos a partir da aplicação forças eletrostáticas foram relatados e patenteados por Formhals no início dos anos 1930 ^[1-3].

O processo básico de *electrospinning* consiste em um tubo capilar, para segurar a solução polimérica, dois eletrodos e uma fonte de alta voltagem na escala de kV, conforme Figura 4.1

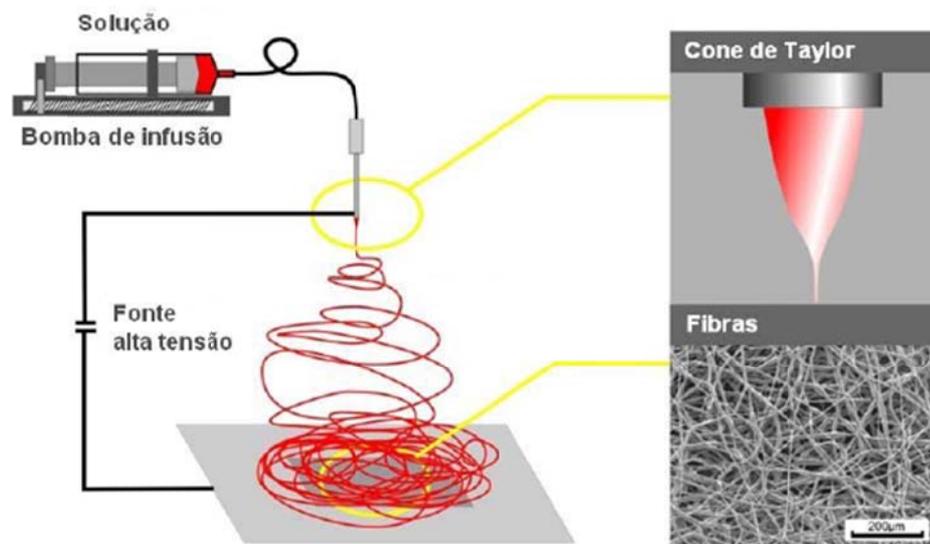


Figura 4.1. Montagem esquemática de um sistema de *electrospinning*.

Um eletrodo é conectado a um tubo capilar e outro a um coletor, geralmente o terra do sistema, e um campo elétrico é aplicado a fim de criar uma diferença de potencial entre a ponta do capilar e o coletor. O fluido polimérico é segurado apenas pela sua tensão superficial, formando uma gota na ponta do tubo capilar. O campo elétrico aplicado induz a uma carga na superfície do fluido e, ao mesmo tempo, uma força age em direção oposta à tensão superficial ^[6]. À medida que a intensidade do campo elétrico é aumentada a gota sofre alongação, adquirindo formato cônico conhecido como cone de Taylor ^[7]. Quando o potencial aplicado atinge um valor crítico necessário para superar a tensão superficial do líquido, um

jato carregado de fluido é ejetado da ponta do cone de Taylor. A solução de polímero ejetada ricocheteia [8], evaporando o solvente, deixando apenas a fibra polimérica carregada, a qual se fixa aleatoriamente num coletor metálico.

A produção de fibras pelo processo de *electrospinning* é influenciada por forças eletrostáticas e pelo comportamento viscoelástico do polímero [9]. Parâmetros de processamento, como a taxa de alimentação da solução, voltagem aplicada, distância entre o bico e o coletor, condições ambiente, além das propriedades dos materiais, como concentração da solução, viscosidade, tensão superficial, condutividade, e vapor de pressão do solvente influenciam na estrutura e propriedades das fibras.

Outra característica importante é o tipo de jatos que o processo apresenta durante a produção das fibras. Cloupeau e Prunet-Foch [10-12] bem como Grace e Marijnissen [13] observaram diferentes formas de gotas produzidas com o aumento da voltagem líquida: o modo microgotejamento (gotículas milimétricas produzidas pelo capilar), o modo cone e o modo multijato (micro gotículas produzidas pelo jato) e o modo jato ramificado (onde ambos os modos aparecem alternados). De acordo com a Figura 4.2, nota-se que as variações na forma de gotejamento ocorrem por dois fatores principais: a atração do líquido ao coletor aterrado como resposta à ação do campo elétrico externo e a redução da tensão superficial devido à acumulação de cargas na superfície da gota pendente [10,14].

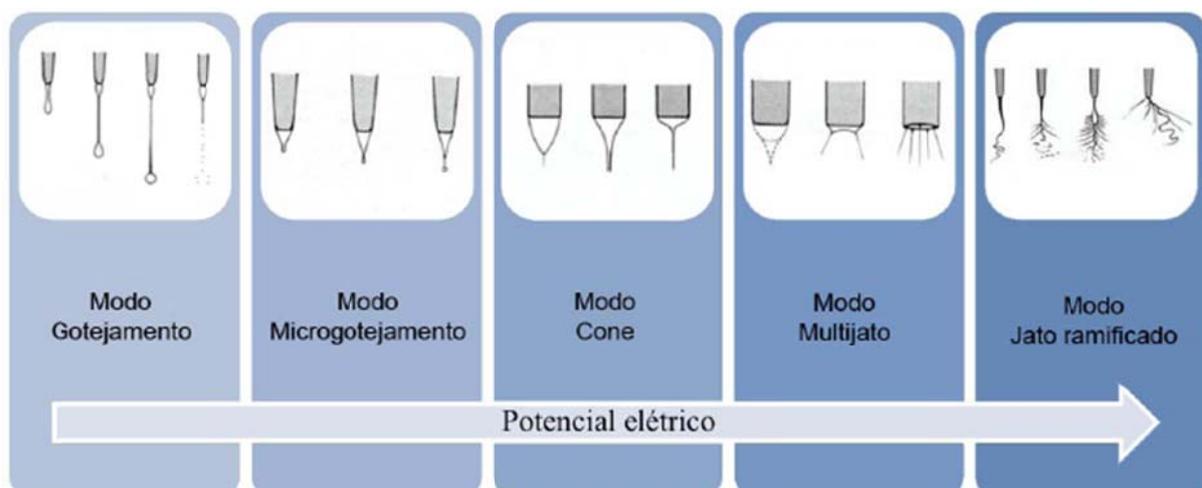


Figura 4.2. Alterações na forma dos jatos emitidos na ponta de uma agulha contendo um líquido frente a um potencial elétrico crescente [14].

Quando a força elétrica é nula ou fraca, forma-se uma gota pendente da solução polimérica na ponta do tubo capilar que é deformada adquirindo o formato cônico (cone de Taylor), onde a tensão superficial é dominante ^[15]. A estabilidade do cone depende do potencial aplicado, ou seja, se o potencial aplicado for menor que o potencial necessário, o formato de cone é observado, caso contrário o cone torna-se instável e mais jatos emergem da superfície do líquido ^[10,14]. O modo jato ramificado ocorre em potenciais ainda maiores deixando-o sem espessura uniforme de modo que os demais jatos sejam emitidos em várias direções ^[14].

O processo de *electrospinning* é formado por 2 regiões: estável e instável. A Figura 4.3 exemplifica ambas as regiões.

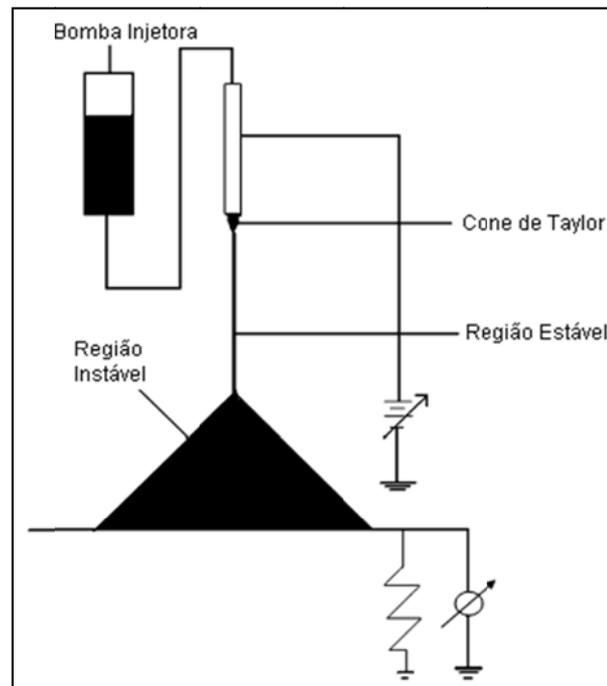


Figura 4.3. Regiões do processo de *electrospinning* ^[15].

Na região estável, o fluxo é laminar e estável. Nesta etapa há uma interação entre a superfície livre do líquido e o campo elétrico externo, onde se desenvolve uma carga elétrica que induz a emissão de um jato uniforme do fluido. À medida que o jato segue em direção ao pólo oposto, o coletor, esse é acelerado e torna-se cada vez mais fino.

Na região instável, o jato apresenta instabilidade durante seu percurso, formando espirais que aumentam de diâmetro à medida que se aproximam do coletor ^[16]. Esta instabilidade ocasiona redução acentuada no jato, podendo chegar a 3 ordens de magnitude enquanto viaja a pequena distância que separa os eletrodos, geralmente a 200 mm.

Além da formação da instabilidade, durante o seu trajeto o fluido é submetido a cargas de repulsão radiais que ocasionam sua divisão em pequenos filamentos, processo chamado de espalhamento (*splaying*) ^[17].

4.1.1 Parâmetros de processo

A produção de fibras pela técnica de *electrospinning* tem influência de diversos parâmetros, tanto os ligados ao processo quanto aos ligados as propriedades do material.

Megelski e colaboradores observaram que o diâmetro e o poro das fibras sofriam um incremento de acordo com o aumento da taxa do fluxo da solução polimérica ^[18]. A alteração na voltagem aplicada aumenta ou diminui o fluxo mássico de polímero que sai através da agulha vazada. Deitzel *et al.* relataram que a alteração da corrente aplicada afeta o modo de instabilidade do fluxo mássico ^[19]. Eles demonstraram experimentalmente que um aumento na voltagem da corrente aplicada causa uma alteração na forma do ponto inicial do jato, e conseqüentemente na estrutura e morfologia das fibras. A estrutura e morfologia das fibras produzidas pelo processo de *electrospinning* são facilmente afetadas pela distância entre o coletor e o bocal da agulha devido as suas dependências com o tempo de deposição, taxa de evaporação, e os intervalos de instabilidades. Além da influência da distância, Buchko *et al.* ^[20] mostraram que soluções aquosas de polímero necessitam uma maior distância para secar a fibra do que os sistemas que utilizam solventes orgânicos altamente voláteis.

As condições ambiente para a produção das fibras, como o ar, sua umidade relativa, condições de vácuo, gás circundante, etc., influenciam a morfologia e a estrutura das fibras. Baumgarden ^[21] observou que fibras produzidas num ambiente

com umidade relativa do ar maior que 60% não secam devidamente e ficam emaranhadas na superfície do coletor.

4.1.1.1 Concentração da solução

A concentração da solução define as condições de contorno para a formação de fibras pelo *electrospinning* devido às variações da viscosidade e tensão superficial. Soluções com baixa concentração formam gotículas devido à influência da tensão superficial, enquanto que em altas concentrações a fibra é impedida de ser formada devido à alta viscosidade [22]. Trabalhos recentes publicaram as dificuldades o *electrospinning* de polímeros tais como PEO [22], PAN [23], e PDLA [24] em certos níveis de concentração. Aumentando a concentração da solução de poliestireno, o diâmetro da fibra aumentou e o tamanho do poro reduziu numa distribuição muito estreita. Morfologia ondulante nas fibras foi atribuída ao atraso da secagem e ao comportamento de relaxamento de tensões das fibras em baixas concentrações.

4.1.1.2 Condutividade da solução

Polímeros são na sua maioria condutivos, com poucas exceções de materiais dielétricos, e os íons carregados na solução polimérica têm alta influência na formação do jato. Os íons aumentam a capacidade de transporte das cargas do jato, sujeitando-o deste modo a altas tensões com a aplicação do campo elétrico. Zong *et al.* [24] demonstrou o efeito dos íons na morfologia e no diâmetro das fibras pela adição de sais iônicos. Eles relataram que as fibras de PDLA juntamente com a adição de sais iônicos do tipo KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 e NaCl resultava em fibras sem contas e com um diâmetro relativamente menor numa escala entre 200 a 1000 nm.

4.1.1.3 Volatilidade do solvente

Como o *electrospinning* envolve rápida evaporação do solvente e separação de fases devido ao jateamento da solução, a pressão de vapor do solvente determina criticamente a taxa de evaporação e tempo de secagem. A volatilidade do solvente desempenha o papel principal na formação das nanoestruturas por influenciar o processo de separação de fases. Bognitzki *et al.* [25] descobriram que

usando solventes altamente voláteis, como diclorometano, produz-se fibras de poli-ácido lático linear (PLLA) com tamanho de poros de 100 nm de largura e 250 nm de comprimento ao longo do eixo da fibra.

4.1.2 *Electrospinning de materiais cerâmicos*

Os primeiros experimentos realizados combinando a técnica de *electrospinning* com o método sol-gel para a obtenção de fibras foram Larsen *et al.* [26], onde produziram fibras a partir de óxidos inorgânicos e materiais híbridos (orgânicos e inorgânicos).

Recentemente, este campo testemunhou um grande interesse envolvendo nanofibras de óxidos metálicos [27-44]. Uma vasta variedade de nanofibras de cerâmicos tem sido produzida, tais como In_3O_2 [29], WO_3 [34], CuO [36], NaCo_2O_4 [37], BaTiO_3 [38] e SiO_2 [41], para citar algumas. Esses materiais apresentam grande potencial de aplicação em áreas como catalisadores, células fotoelétricas, sensores e fotoquímica.

A produção de fibras de óxidos de cerâmicos envolve em seu processo de fabricação uma etapa de calcinação, para a eliminação do polímero. Ramsier e colaboradores [45] observaram a diferença entre as nanofibras produzidas por uma solução de PVP água/etanol e acetato de alumínio, assim que formadas (Figura 4.4 A) e depois de calcinadas a 1200°C (Figura 4.4 B). Os diâmetros das fibras depois de calcinadas aparentam em média, menores que os das fibras recém produzidas. Entretanto, as proporções são reduzidas significativamente, e o material da fibra é consideravelmente mais brilhante e delicado que o material assim que produzido. A redução da flexibilidade das fibras pode ser resultado da alta fração cristalina e/ou pela sinterização/ reticulação entre as fibras durante o processo de calcificação.

Xia *et al.* [46] obtiveram em pesquisas recentes, nanofibras ocas, nanotubos cerâmicos com a parede composta por um composto polímero/inorgânico ou puramente cerâmica [47]. A produção dos nanotubos pode ser feita a partir da técnica de *electrospinning* com o uso de dois líquidos imiscíveis em um sistema de dois capilares coaxiais, e posterior remoção seletiva do composto do núcleo. Os nanotubos de carbono são condutores ou semicondutores, dependendo de sua

orientação cristalina e tamanho uniforme, sendo atrativo para o campo de micro e nano-eletrônicos.

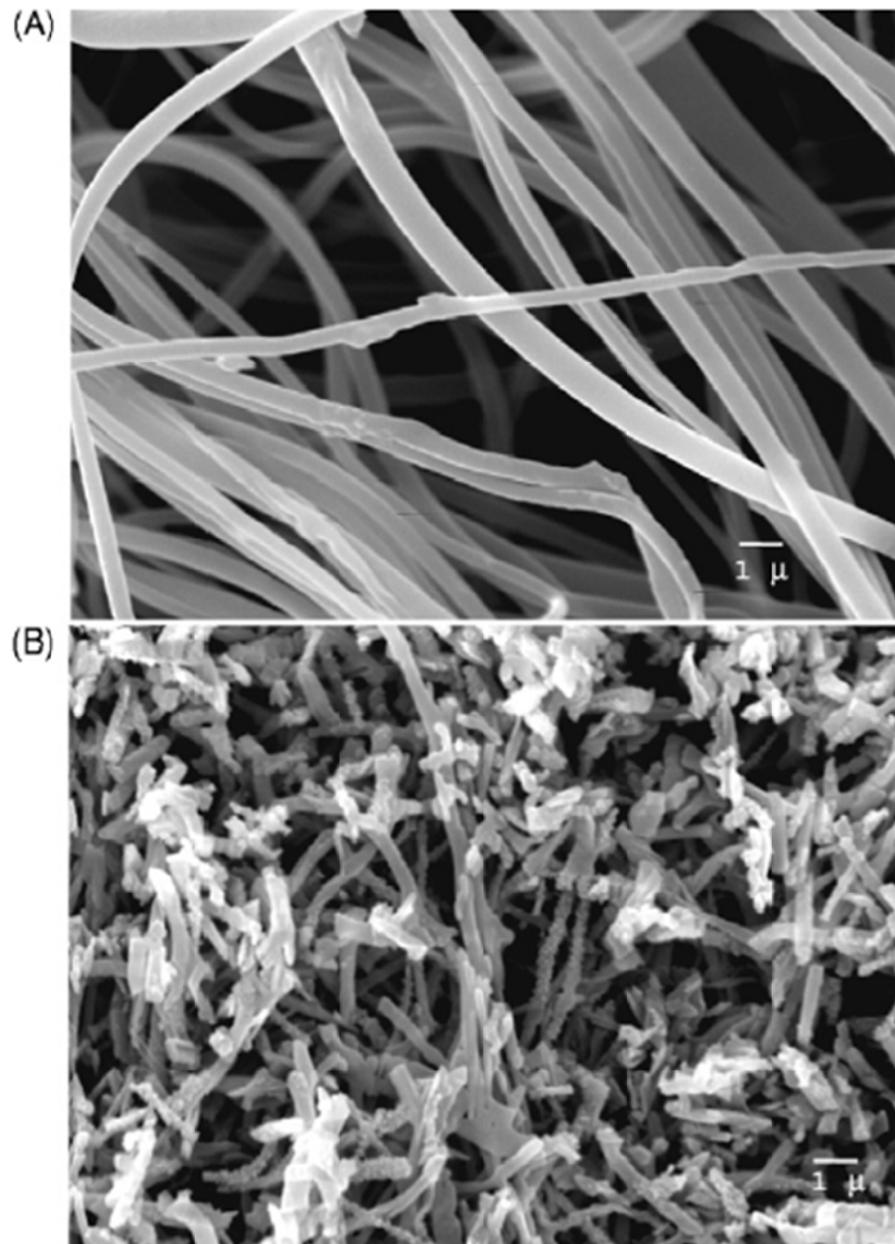


Figura 4.4. Imagens por MEV: (A) fibras recém produzidas de acetato de alumínio/PVP, e (B) fibras após calcinação 1200°C ^[45].

4.2 Combustão

A combustão de hidrocarbonetos é amplamente usada como forma de produção de energia tanto em plantas de geração 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 ^[48].

4.2.1 Combustão Homogênea (Convencional) versus Combustão Catalítica

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.

Partindo dos pontos citados acima, quando um combustível queima usando a combustão convencional a chama é geralmente visível. O que ocorre nessa chama em altas temperaturas é a propagação dos radicais que são 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 ^[49]. Assim a combustão catalítica pode ser estritamente limitada na superfície do sólido, e a reação pode ocorrer em temperaturas muito menores devido à facilidade de formação de tais radicais: reação é limitada pela cinética guiada somente pelo comportamento de Arrhenius do processo. Nesse sentido, podem ocorrer em temperaturas muito baixas desde que o catalisador seja suficientemente ativo em contraste com o processo homogêneo que depende da chama e altas temperaturas. 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 ^[50]. Sólidos capazes de fazerem isso pertencem a duas classes: i) metais nobres ^[51-54] que possuem a habilidade única de dissociar O₂ e ligações C-H em átomos mesmo em temperaturas ambiente ^[55] ii) óxidos de metais de transição

[56-58] são 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 [59].

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, MnO₂, Fe₂O₃, AB₂O₄ tipo espinélio como Co₃O₄, CuCr₂O₄ [60] ABO₃ tipo perovskita como LaMnO₃ [61-62]. Todos esses óxidos são semicondutores de ambos os tipos (n e p) [63]. Dentre todos os óxidos ativos cataliticamente, o CeO₂ aparece separadamente devido as suas propriedades excepcionais.

4.2.2 Combustão catalítica

A energia gerada durante a combustão do gás natural, bem como de outros hidrocarbonetos gasosos, é e continuará sendo por um bom tempo uma fonte econômica de produção de energia térmica e/ou elétrica para plantas industriais. Entretanto, a combustão convencional ocorre em temperaturas elevadas com alta geração de NOx. Assim, mais e mais esforços têm sido feitos para desenvolver métodos que permitem baixar as condições de temperatura.

Uma maneira eficiente é o emprego de materiais catalíticos em misturas com baixo teor de combustível. De fato, com a adição de catalisadores, por exemplo, durante a combustão catalítica, uma ampla faixa de temperaturas operacionais pode ser atingida. Estas temperaturas podem ser manipuladas pela potência do reator, mas dependem principalmente da taxa combustível/ar e do modo operacional. 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. Desde os anos 60, o aumento da sensibilização sobre os problemas de poluição tem se

intensificado, e o interesse em outras formas de aplicação da combustão catalítica tem crescido firmemente ^[64]. 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 ^[65].

Recentemente tem crescido o interesse na tecnologia de combustão a baixa temperatura do metano (CH_4), a qual tem sido largamente utilizada para a geração de energia e tratamentos de gás de exaustão ^[66-72]. O metano é o hidrocarboneto mais difícil de ser oxidado e a reação em fase homogênea ocorre a temperaturas superiores a 900°C . Para a indústria, o 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 CH_4 é um poluente.

Os catalisadores de metal nobre suportados são muito ativos para a reação de oxidação total do metano, em especial o Pt e Pd ^[73]. Entretanto, além do alto custo desses metais nobres, eles não são adequados para combustão do metano a baixas-temperaturas, por que requerem temperaturas razoáveis para atingir 100% da conversão do metano ^[73]. Outra desvantagem é que catalisadores Pd-suportados são fortemente inibidos pela presença de produtos de reação (CO_2 e H_2O) segundo Ribeiro e co-autores ^[75]. Além disso, eles geram produtos de oxidação parcial (CO e H_2) em condições de redução.

No empenho de buscar 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 preparo do mesmo está visando 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 CeO_2 certamente é o mais importante [76]. Seu uso em catálise tem atraído considerável atenção nos últimos anos, especialmente por vasta gama de aplicações, tais como tratamento de emissões, onde cério tem apresentando grande potencial [77].

Existem também várias aplicações emergentes ou processos para os quais o óxido de cério está sendo ativamente investigado. Especificamente, 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 [76].

As propriedades estruturais do CeO_2 têm sido estudadas por vários autores fornecendo valiosas informações sobre as propriedades redox e mobilidade do oxigênio na rede cristalina do cério [78-80].

O dióxido CeO_2 cristaliza na estrutura fluorita (CaF_2) com um grupo de espaço $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. A célula unitária do cério é mostrada na Figura 4.5. Na estrutura cúbica de face centrada (CFC) do cério, os íons Ce^{4+} formam um empacotamento cúbico fechado e todos os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons óxido enquanto os sítios octaédricos permanecem vazios [81]. A célula unitária do cério pode ser considerada como cúbica simples, em que nas posições de face central e cantos são ocupadas por íons Ce^{4+} . Os sítios tetraédricos podem ser visualizados dividindo-se o cubo em cubos menores. As posições centrais do corpo são ocupadas por íons oxido e os cantos alternados são ocupados por íons Ce^{4+} [81].

Uma propriedade interessante do 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, o cério 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 Ce^{4+} e Ce^{3+} dependendo da pressão parcial de oxigênio na exaustão da composição do gás. Abaixo seguem as reações que ocorrem durante o processo de absorção/liberação de oxigênio:

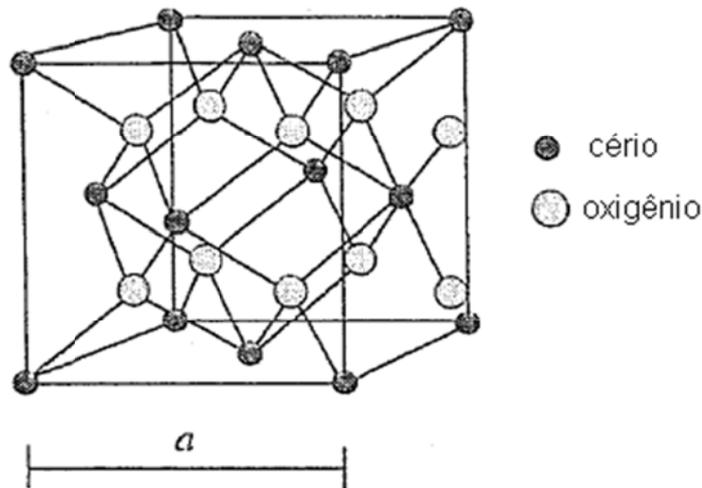
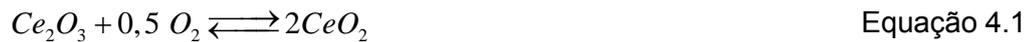


Figura 4.5. Estrutura fluorita do CeO_2 .

Em condições de baixa concentração de oxigênio



Em condições de alta concentração de oxigênio



A habilidade do cério de ser facilmente reduzido a óxidos não estequiométricos está vinculada às propriedades da sua estrutura fluorita com óxidos de valência mista que desviam da estequiometria ^[82]. A redução do CeO_2 ocorre geralmente através de etapas, sendo a primeira a redução das camadas mais externas de Ce^{4+} (redução de superfície), depois a redução das camadas mais internas de Ce^{4+} (redução mássica) em altas temperaturas. Alguns mecanismos têm sido apresentados para descrever este comportamento que compreende as seguintes etapas: (i) dissociação do hidrogênio quimissorvido com formação de grupos OH; (ii) formação de vacâncias aniônicas com a dessorção de água pela

recombinação dos grupos $-H$ e $-OH$; (iii) difusão das vacâncias aniônicas superficiais para o interior ^[83,84].

A propriedade redox e a mobilidade do oxigênio na rede cristalina do CeO_2 podem ser profundamente aumentadas quando usado em combinação com outros óxidos metálicos ^[85], tais como V, Mn, Ni, Co e Cu ^[81]. Várias transformações catalíticas tais como reforma de vapor ^[81-86], adsorção oxidativa do NO ^[81], oxidação do CO ^[87], oxidação total de hidrocarboneto ^[81] são promovidos 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 a formação de vacâncias de oxigênio, e modificam a mobilidade do oxigênio e a condutividade iônica ^[94].

Soluções sólidas de Ce-Zn-O foram consideravelmente estudadas recentemente por apresentarem comportamentos diferenciados de redução e alta capacidade de estocagem de oxigênio ^[88]. CeO_2 dopado com Zr e Hf resultou em bons catalisadores para a combustão do metano ^[89] e oxidação do isobutano ^[90]. A dopagem do óxido de cério com Cu e Ag-modificado também mostrou bons resultados quando utilizado como catalisador para a completa oxidação do metano ^[91].

Nos últimos anos, a combinação de catalisadores contendo Cu-Ce-O recebeu considerável atenção ^[87,92,93]. A alta atividade catalítica do catalisador $CuO-CeO_2$, comparável ou até mesmo com performance superior a dos catalisadores com metais preciosos caros, foi atribuída a forte interação entre as nanopartículas de cobre e o suporte de cério ^[87]. A atividade do material é atribuída pela participação direta da dupla Cu^{2+}/Cu^+ estabilizada pela interação química com o cério ^[81]. A interação das partículas de CuO com cério vem sendo estudada por técnicas térmica, de superfície e mássica. Através destes estudos pode-se observar a presença de várias espécies de cobre com diferentes coordenações e dispersões na superfície do cério ^[81,87].

4.3.1 Alguns Catalisadores de céria aplicados em combustão

Devido a sua alta atividade em reações redox e da sua capacidade de estocagem de O_2 , céria e materiais contendo céria têm atraído atenção como catalisador de oxidação. Min e co-autores ^[96] 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 apresenta 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.

Stephanopoulos e Kundakovic ^[91] 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 ^[70], verificou-se a influência da adição de óxidos de La, Ce, Sm, Nd e Tb em catalisadores do tipo Pd/HZSM-5 para a combustão do metano. Relatam que a adição de CeO₂ 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 CeO₂ de estocar e suprir oxigênio pode explicar a melhora no catalisador Pd-Ce/ HZSM-5. Além disso, a introdução de CeO₂ 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 co-autores ^[97]. Como resultados tiveram que o catalisador de

cobre-cério (2CuO-CeO₂) 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 ^[101] estudaram o desempenho de catalisadores Ba-Hexaaluminatos dopado com nanopartículas de CeO₂ para combustão do metano. Elas mostraram que com a adição das nanopartículas de CeO₂ houve um aumento na atividade catalítica devido ao aumento na área superficial do catalisador. A introdução de nanopartículas de CeO₂ deixa mais ativo os sítios de oxigênio aumentando sua rede, conseqüentemente, aumentando a 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 cobre-cério são utilizados tais como combustão, decomposição térmica, co-precipitação, impregnação e sol-gel ^[92,98,99]. A preparação de nanofibras de CeO₂ pela técnica de *electrospinning* foi apresentada por Shao *et al.* ^[100], porém essa não apresenta a inclusão de dopantes em sua formulação.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do trabalho experimental executado.

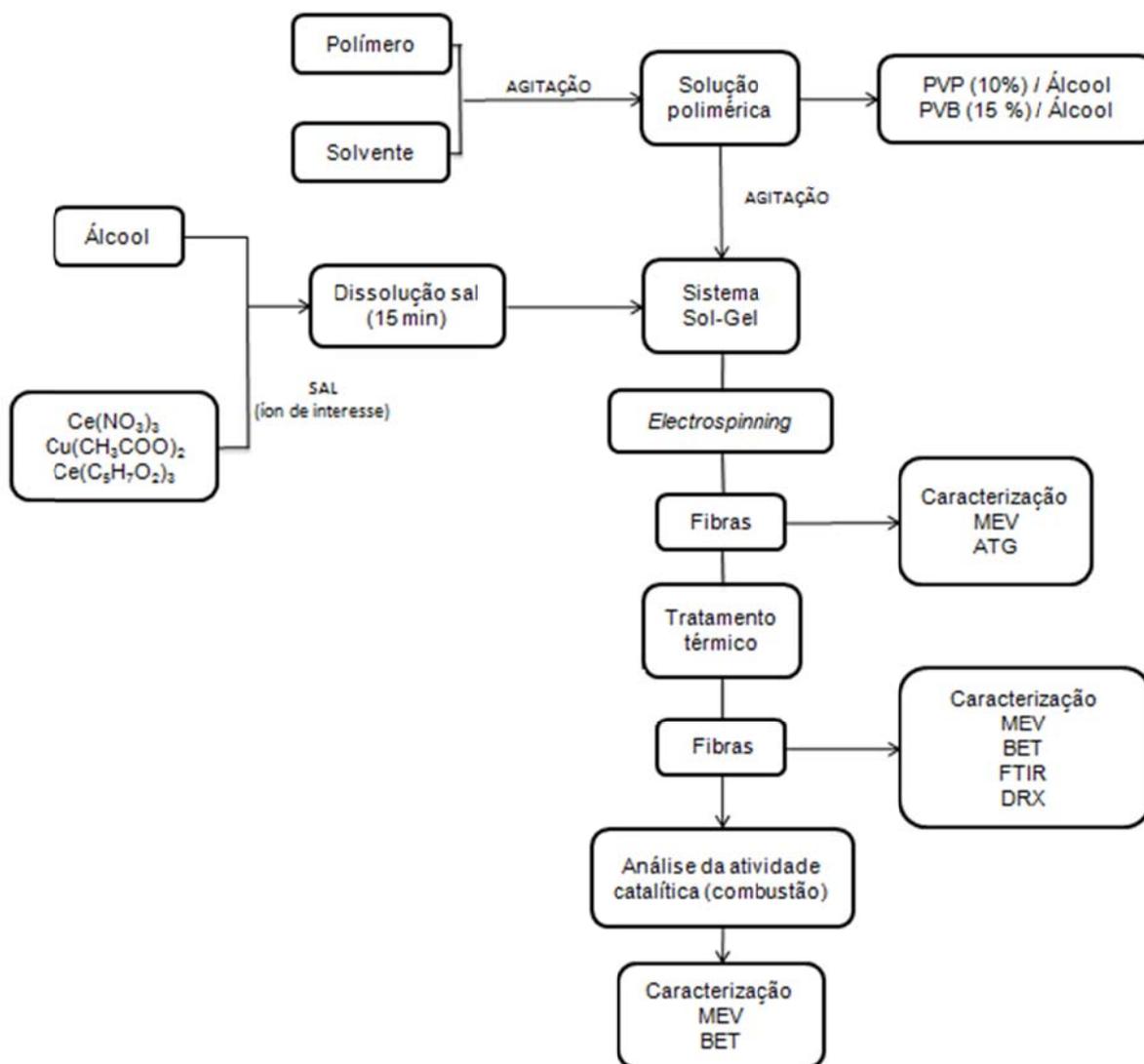


Figura 5.1. Fluxograma do trabalho experimental.

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
Acetato de cobre (II) monohidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Acetilacetato de cério (III)	Sigma-Aldrich	Precursor
Polivinil butiral (PVB)	Mowital	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Polivinil pirrolidona (PVP)	Sigma-Aldrich	Ajuste de viscosidade e formador da fibra
Álcool etílico anidro	Próton Química	Diluição

O nitrato de cério (III) hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – PM 434,23 g/mol) e o acetilacetato de cério (III) hidratado ($\text{Ce}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – PM 437,44 g/mol) contêm o íon cério para a síntese do óxido de cério (CeO_2 – céria). Da mesma maneira, o acetato de cobre (II) monohidratado ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – PM 199,65 g/mol) contém o íon cobre, sendo este íon o dopante do catalisador.

Os polímeros são os agentes formadores das fibras durante o processo de *electrospinning*. Polivinilbutiral (PVB) e polivinilpirrolidona (PVP) foram utilizados em solução alcoólica. 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 com adição do polímero em volume adequado de álcool etílico anidro, 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 (%)
PVB	33.000	Álcool etílico anidro	15
PVP	1.300.000	Álcool etílico anidro	10

5.2 Metodologia

5.2.1 Obtenção das fibras

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

- i) preparação de um gel com reologia adequada ao *electrospinning*;
- ii) *electrospinning* de fibras polímero/composto inorgânico;
- iii) tratamento térmico das fibras (eliminação do veículo orgânico e formação da fase cerâmica desejada).

5.2.1.1 Sol-Gel

O procedimento experimental para a obtenção do gel foi baseado na hidrólise e condensação de sais orgânicos ou inorgânicos, em presença de uma solução polimérica. Os sais inorgânicos precursores dos íons de interesse (cério e cobre) foram pesados de modo a formar, após o tratamento térmico, 1 mol do correspondente óxido e com diferentes dopagens de Cu, conforme Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Formulações utilizadas no desenvolvimento dos experimentos.

Dopagem Cu (mol)	Óxido Ce (mol)	Total (mol)
0,005	0,995	1,00
0,010	0,990	1,00
0,025	0,975	1,00

Primeiramente, os sais foram dissolvidos com a 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. Para a fabricação da fibra com o precursor de acetilacetonato de cério (III) monohidratado, foram utilizados 48 mL de solução de PVP e, para a fibra com o precursor de nitrato de cério (III) hexahidratado foram utilizados 42 mL de solução de PVB. O esquema de preparação segue conforme Figura 5.2.

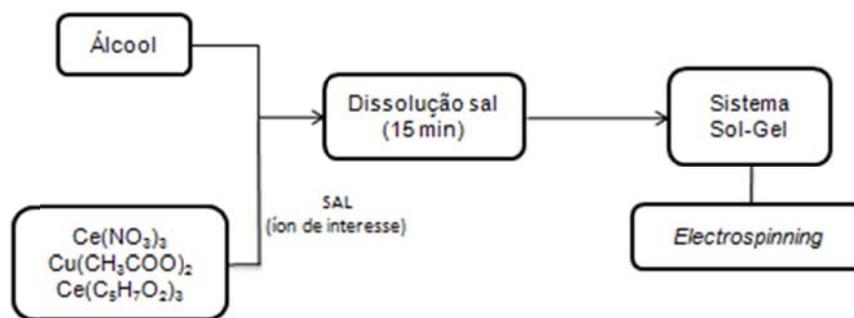


Figura 5.2. Esquema de preparação das formulações para *electrospinning*.

5.2.1.2 *Electrospinning*

Para a execução da etapa de *electrospinning*, montou-se um equipamento, como mostra a Figura 5.3, sendo composto por: Figura 5.3. Equipamento para *electrospinning*.

Figura 5.3. Equipamento para *electrospinning*.

O procedimento de um ensaio típico de *electrospinning* consiste na carga da seringa com a solução, o ajuste do fluxo na bomba de infusão, a conexão do capilar à fonte de potencial, a conexão do cabo terra ao coletor, acionamento do coletor, início do fluxo de material e por fim, o acionamento e o ajuste da tensão a ser aplicada. A aquisição de fibras no coletor inicia, de modo geral, após se atingir a tensão de emissão do jato. As fibras foram coletadas durante 30 minutos. Após as fibras serem retiradas do coletor, essas permaneceram em temperatura ambiente por 24 horas.

5.2.1.3 *Pré-testes*

Para a produção de catalisadores de cério pelo método de *electrospinning*, tendo como veículo soluções poliméricas PVB e PVP, foram realizados pré-testes, com base em trabalhos que utilizaram solução polimérica PVA e PVB, dissolvidas em água e, como precursor de CeO₂, o nitrato de cério (III) ^[100,102].

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 de fibras. Ambas as soluções poliméricas foram preparadas em meio alcoólico com diferentes concentrações de polímero.

A combinação do precursor com a solução polimérica foi realizada de acordo com a aceitação do mesmo no meio polimérico. Pode ser observado que, independente da concentração polimérica, não houve uma boa dissolução entre o nitrato de cério (III) e a solução alcoólica de PVP. Isso pode ser resultado da diferença de polarização entre as soluções, uma vez que o nitrato de cério (III) é hexahidratado e 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 entre os mesmos, e com a viscosidade da solução polimérica.

5.2.1.4 Tratamento térmico

Após obtenção, as fibras 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 0,5°C/min até atingir a temperatura de 650°C, onde permaneceu por 3 horas.

5.2.2 Métodos de caracterização

As fibras obtidas foram caracterizadas por análise térmica, e quanto a sua morfologia, área superficial, presença de grupos funcionais, cristalinidade e determinação da atividade catalítica.

5.2.2.1 Análise térmica

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

Para controle de eventuais variações devidas ao próprio funcionamento do equipamento (fluxo de gás, vibrações, entre outros), determinou-se uma linha de base, utilizando um cadinho porta-amostra vazio contra o padrão alumina, nas mesmas condições de trabalho dos ensaios com as amostras.

5.2.2.2 *Morfologia*

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia dos produtos obtidos, antes e após tratamento térmico. O equipamento utilizado foi Jeol modelo JSM 5800. Uma fina camada de ouro foi depositada na superfície da amostra para torná-la condutiva. O diâmetro das fibras foi analisado com o aplicativo *Image Tool*.

5.2.2.3 *Área superficial*

Para a determinação da área superficial específica (ASE) das fibras obtidas, foram utilizadas técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂. 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) ^[94].

O equipamento utilizado para esta análise foi o Autosorb Quantachrome Instrument, 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 das fibras, através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Utilizou-se o equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 1000.

Para a execução desta análise, cerca de 3 mg de amostra foram misturados com 400 mg de KBr. Esta mistura foi colocada no interior de um molde circular e

compactada em prensa hidráulica a fim de formar uma pastilha. Esta pastilha foi colocada em um suporte próprio para fazer a leitura no equipamento. Para a leitura do *background*, utilizou-se uma pastilha de KBr sem a presença da amostra.

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 $\text{CuK}\alpha$. A análise foi realizada a uma taxa de $0,05^\circ/\text{min}$, com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 80° .

5.2.2.6 *Determinação da atividade catalítica*

A atividade catalítica das fibras foi medida através de ensaios de combustão, sendo realizados num 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 CH_4 e 900 mL/min ar sintético). O metano apresenta pureza de 99,999% e o ar sintético é super seco tendo como composição 20% ($\pm 5\%$) de O_2 em N_2 , apresentando 7ppm THC e umidade máxima de 3 ppm. A medição 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°C em aproximadamente 1 hora, mantendo-se nesta temperatura durante 5 minutos. A Figura 5.4 apresenta esquematicamente o equipamento de avaliação da atividade catalítica das fibras.



Figura 5.4. Montagem do equipamento de avaliação da atividade catalítica.

Primeiramente, foi realizado um ensaio sem catalisador, apenas para o aquecimento da mistura gasosa. As quantidades dos gases C_xH_y , O_2 , CO_2 , se mantiveram constantes. Não foi detectada a formação de CO , NO ou NO_x durante o aquecimento dos gases na ausência do catalisador. A análise da atividade 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:

$$Convers\tilde{a}o = \frac{C_{xH_y}inicial - C_{xH_y}final}{C_{xH_y}inicial} \quad \text{Equa\c{c}\~{a}o 5.1}$$

A determinação da atividade catalítica foi avaliada após o tratamento térmico das fibras. Os procedimentos e parâmetros praticados para a análise da atividade catalítica foram:

- i) mistura gasosa contendo 10% de metano e 90% de ar sintético (100 mL/min CH_4 e 900 mL/min ar sintético);

ii) purga de 10 minutos de ar sintético antes de iniciar o aquecimento do forno;

iii) 200 mg de catalisador;

iv) taxa de aquecimento do forno ajustada de maneira a se atingir, a partir da temperatura ambiente, a temperatura de 600°C no período de 60 minutos. Aplicou-se um patamar de 5 minutos na temperatura de 600°C para estabilização da reação.

Para todos os ensaios, analisou-se a taxa de consumo do metano, a porcentagem dos 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

A Figura 6.1 apresenta imagens por MEV das fibras obtidas por *electrospinning* a partir da solução polimérica de nitrato de cério em função do teor de cobre na dopagem. Tabela 6.1 apresenta os valores médios e respectivos desvios padrão dos diâmetros das fibras como sintetizadas.

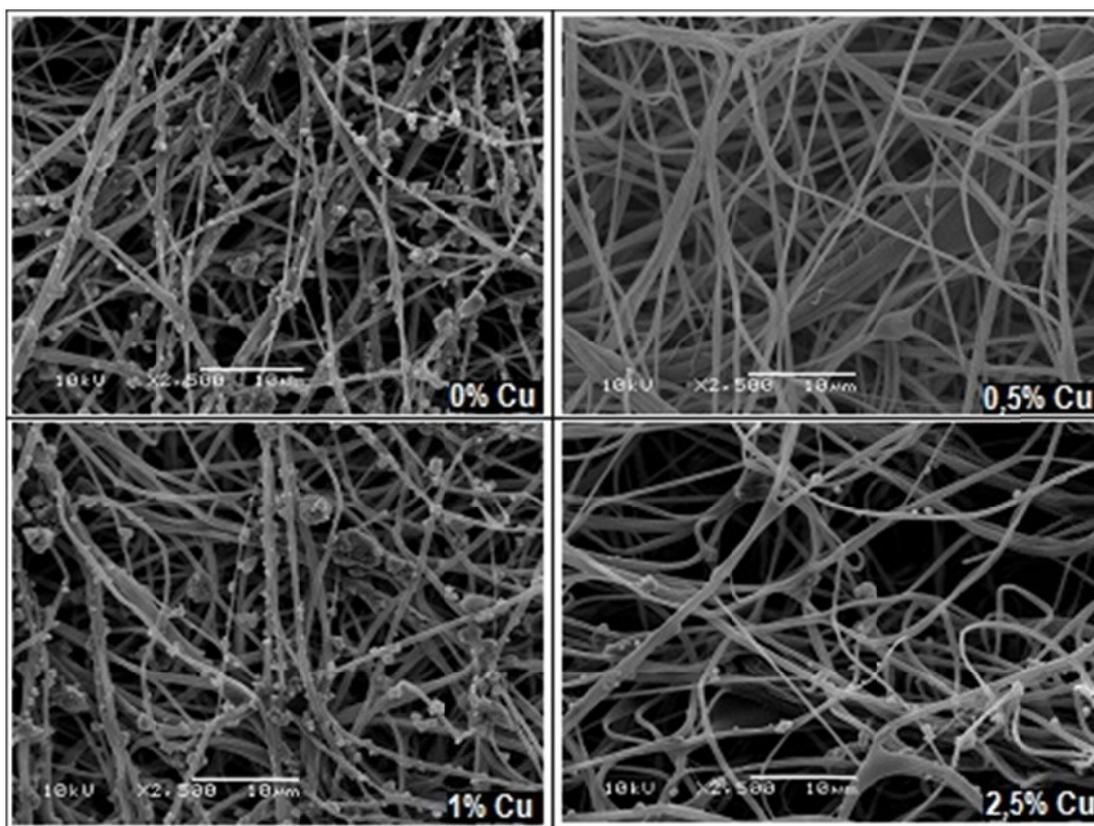


Figura 6.1. Imagens por microscopia eletrônica das fibras de nitrato de cério em função do teor de cobre, como sintetizadas.

Tabela 6.1. Diâmetro das fibras de nitrato de cério, como sintetizadas.

Nitrato de cério	Diâmetro (μm)	
	Média	Desvio Padrão
CeO_2	0,57	0,15
$\text{CeO}_2 + 0,5\% \text{ Cu}$	0,60	0,29
$\text{CeO}_2 + 1,0\% \text{ Cu}$	0,66	0,23
$\text{CeO}_2 + 2,5\% \text{ Cu}$	0,69	0,47

Pelas imagens obtidas, não é possível identificar algum efeito significativa da dopagem com Cu no tamanho das fibras como sintetizadas, permanecendo numa faixa em torno de 0,6 μm de diâmetro.

As fibras obtidas a partir de acetilacetato de cério são apresentadas na Figura 6.2. A Tabela 6.2 apresenta os diâmetros medidos com respectivos desvios padrão das fibras como sintetizadas. Assim como a análise das fibras contendo nitrato de cério, nota-se que a dopagem não afetou o diâmetro das fibras, mantendo o diâmetro em torno de 0,6 μm .

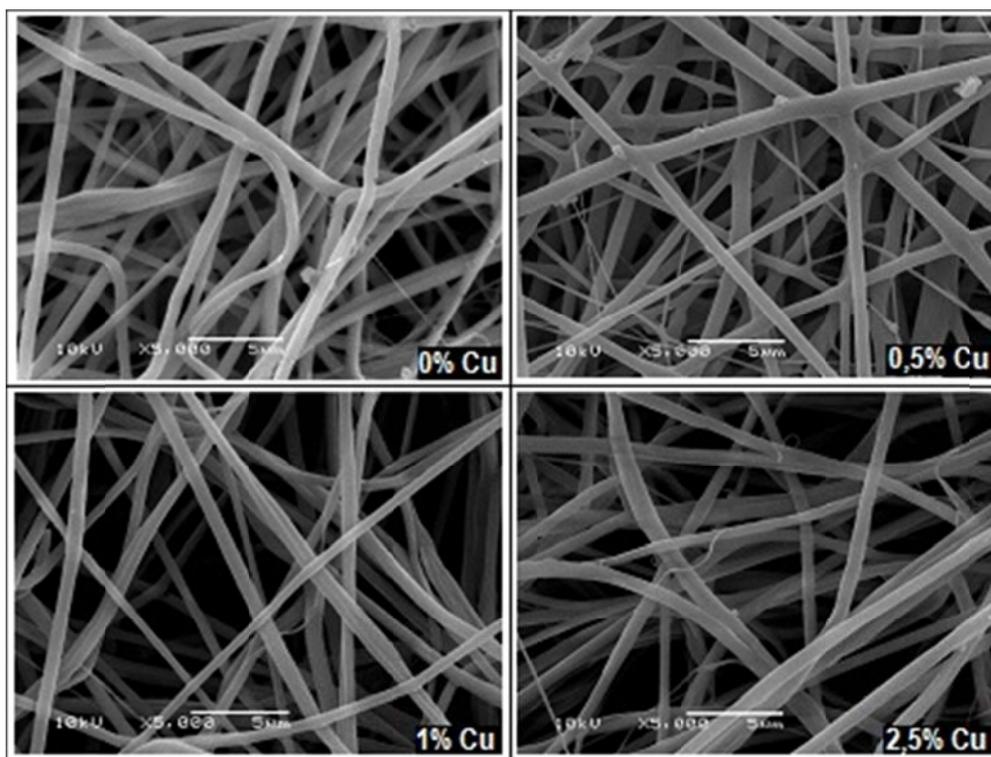


Figura 6.2. Imagens por microscopia eletrônica das fibras de acetilacetato de cério em função do teor de cobre, como sintetizadas.

Tabela 6.2. Diâmetro das fibras de acetilacetato de cério.

Acetilacetato de cério	Diâmetro (μm)	
	Média	Desvio Padrão
CeO_2	0,69	0,22
$\text{CeO}_2 + 0,5\% \text{ Cu}$	0,63	0,51
$\text{CeO}_2 + 1,0\% \text{ Cu}$	0,58	0,14
$\text{CeO}_2 + 2,5\% \text{ Cu}$	0,62	0,23

6.1.1 Fibras de CeO₂

Para a obtenção das fibras de CeO₂, fez-se necessário tratar termicamente as fibras obtidas com o intuito de eliminar os veículos orgânicos e desenvolver a cristalinidade do óxido de cério. O tratamento térmico realizado baseou-se na análise térmica das fibras como sintetizadas.

As Figuras 6.3 e 6.4 apresentam os resultados da análise térmica das fibras contendo nitrato de cério (III) e acetilacetonato de cério (III), respectivamente, como obtidas por *electrospinning*.

De acordo com Figura 6.3, nota-se que há uma contínua perda de massa até 150°C. Essa perda inicial ocorre provavelmente pela perda de água de hidratação presente na estrutura da fibra. Já a segunda inclinação da curva, entre 175 e 250°C, é resultado da decomposição da solução polimérica. Da mesma maneira se comporta a Figura 6.4, tendo como etapa inicial a eliminação da umidade da fibra e, posteriormente, uma inclinação mais acentuada mostrando a decomposição polimérica em 200°C.

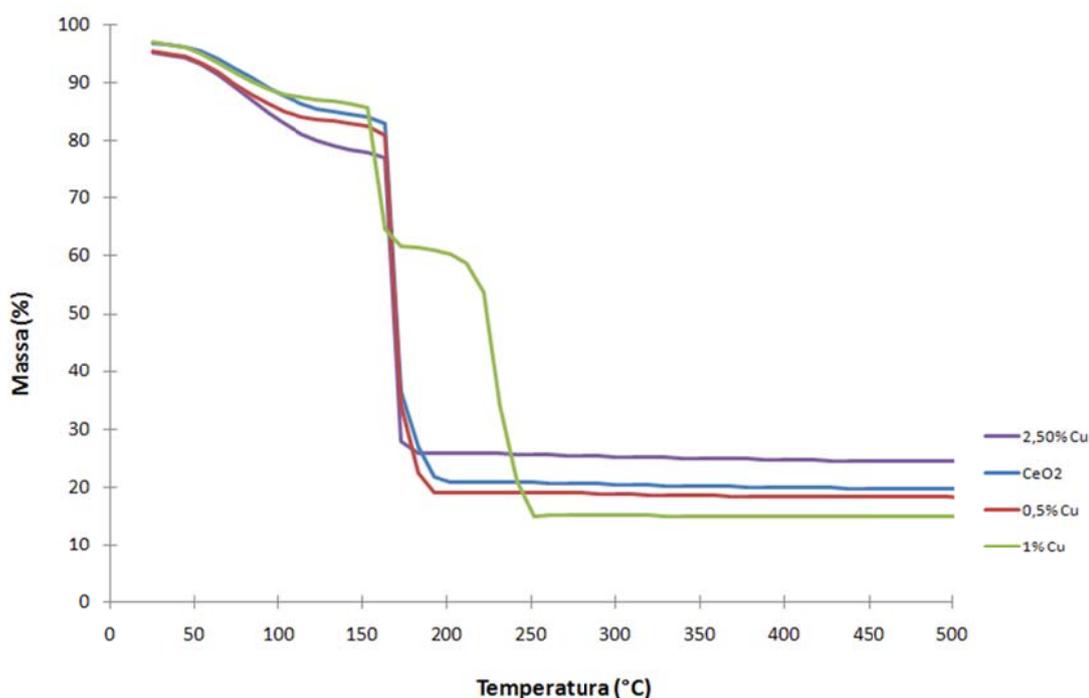


Figura 6.3. Análise térmica gravimétrica das fibras obtidas a partir de nitrato de cério, como sintetizadas.

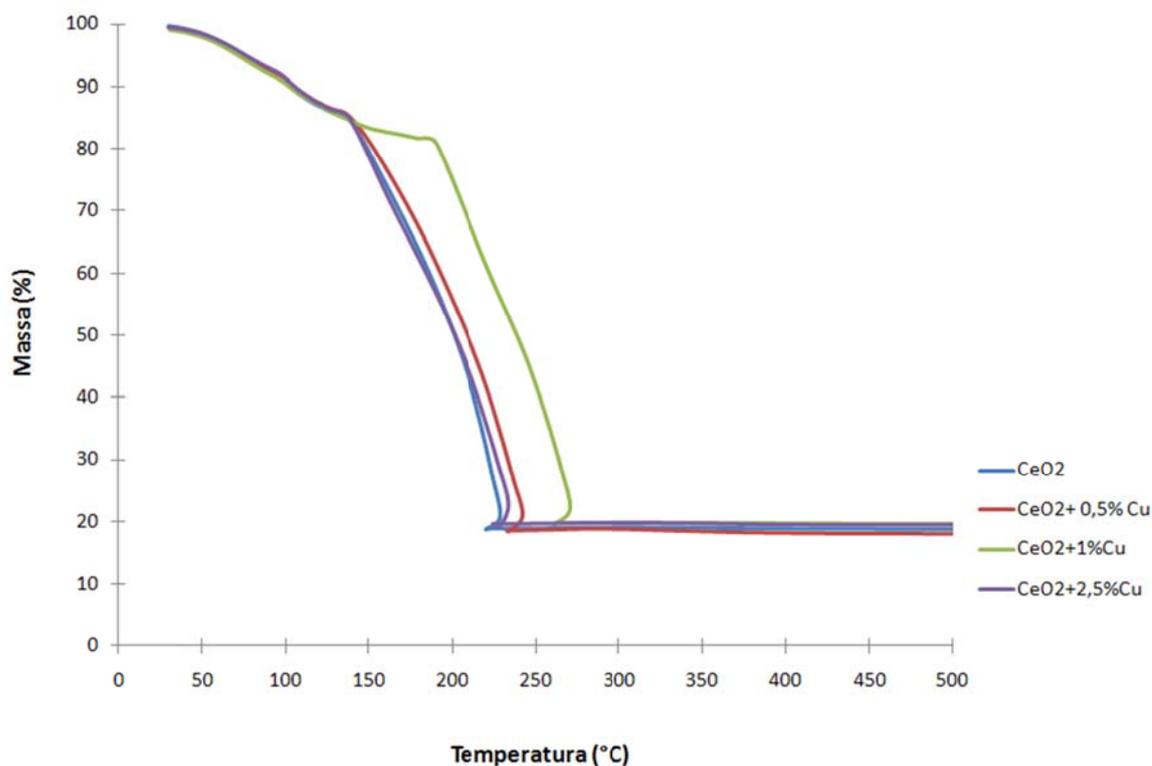


Figura 6.4. Análise térmica gravimétrica das fibras obtidas a partir de acetilacetato de cério, como sintetizadas.

Para ambas as fibras, acima da temperatura de 300°C, não há outras perdas significativas de massa. Desta maneira, é seguro afirmar que o tratamento térmico realizado a 650°C foi suficiente para eliminar todos os compostos orgânicos e voláteis (PVB, PVP, álcool e nitratos) presentes nas fibras após sua síntese.

A Figura 6.5 apresenta imagens por MEV das fibras de CeO₂ obtidas a partir de nitrato de cobre após tratamento térmico. É possível constatar que a morfologia dessas fibras foi bastante afetada, em comparação com as fibras como sintetizadas. Isso é devido, provavelmente, à intensidade da reação de combustão dos nitratos presentes e da geração de calor envolvido nesta reação de decomposição. É possível observar também a presença de partículas e grãos grosseiros, entrelaçados com pequenas fibras.

A Figura 6.6 apresenta imagens por MEV das fibras obtidas a partir de acetilacetato de cobre após tratamento térmico. A morfologia dessas fibras não sofreu significativa modificação, em relação às fibras como sintetizadas, havendo apenas uma redução no diâmetro das fibras, de acordo com a Tabela 6.3. A redução

no diâmetro das fibras é muito provavelmente causada pela perda de compostos orgânicos durante o tratamento térmico.

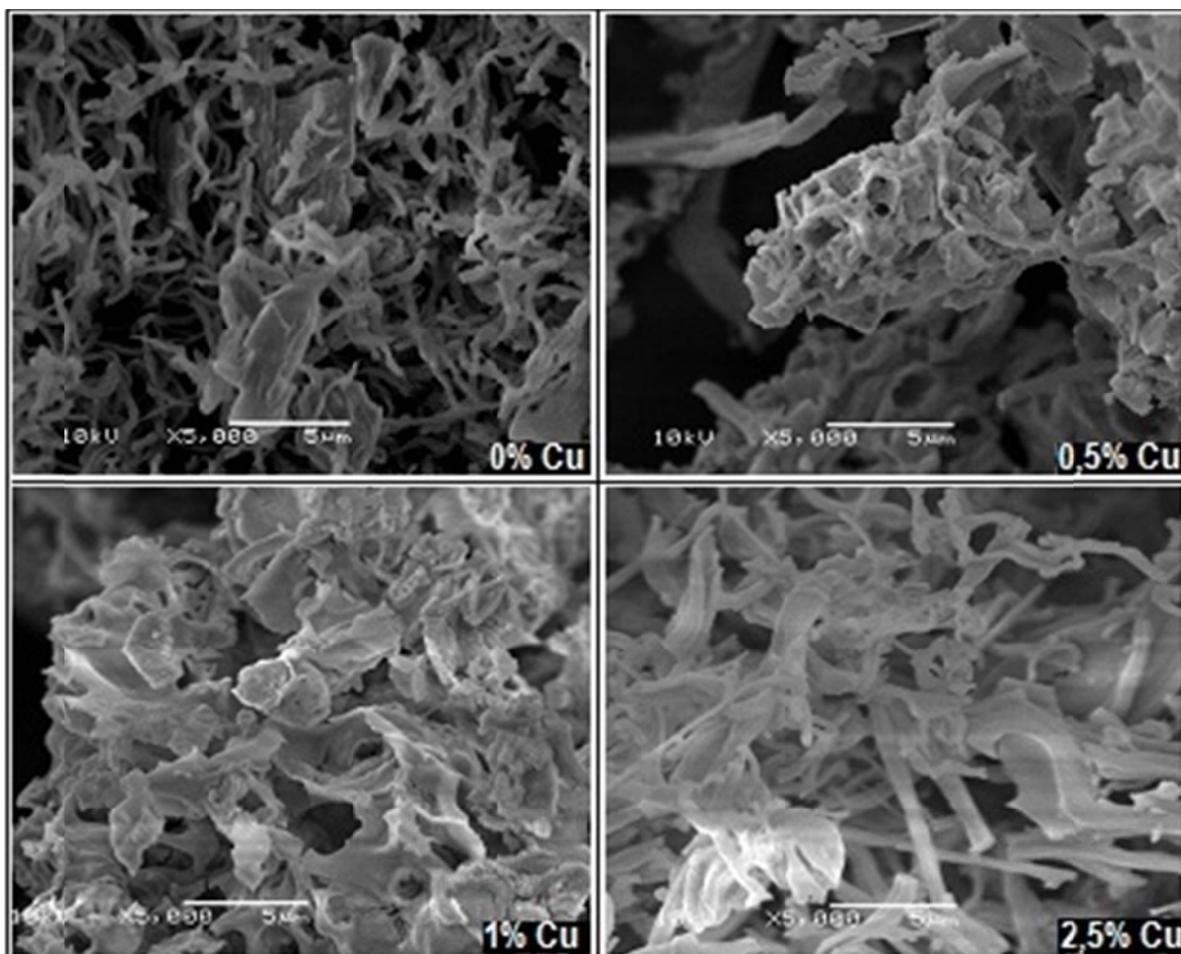


Figura 6.5. Imagens por microscopia eletrônica das fibras obtidas a partir de nitrato de cério, em função do teor de cobre, após o tratamento térmico.

Tabela 6.3. Diâmetro das fibras obtidas a partir de acetilacetonato de cério após tratamento térmico.

Acetilacetonato de cério	Diâmetro (μm)	
	Média	Desvio Padrão
CeO_2	0,28	0,15
$\text{CeO}_2 + 0,5\% \text{ Cu}$	0,30	0,12
$\text{CeO}_2 + 1,0\% \text{ Cu}$	0,38	0,10
$\text{CeO}_2 + 2,5\% \text{ Cu}$	0,31	0,08

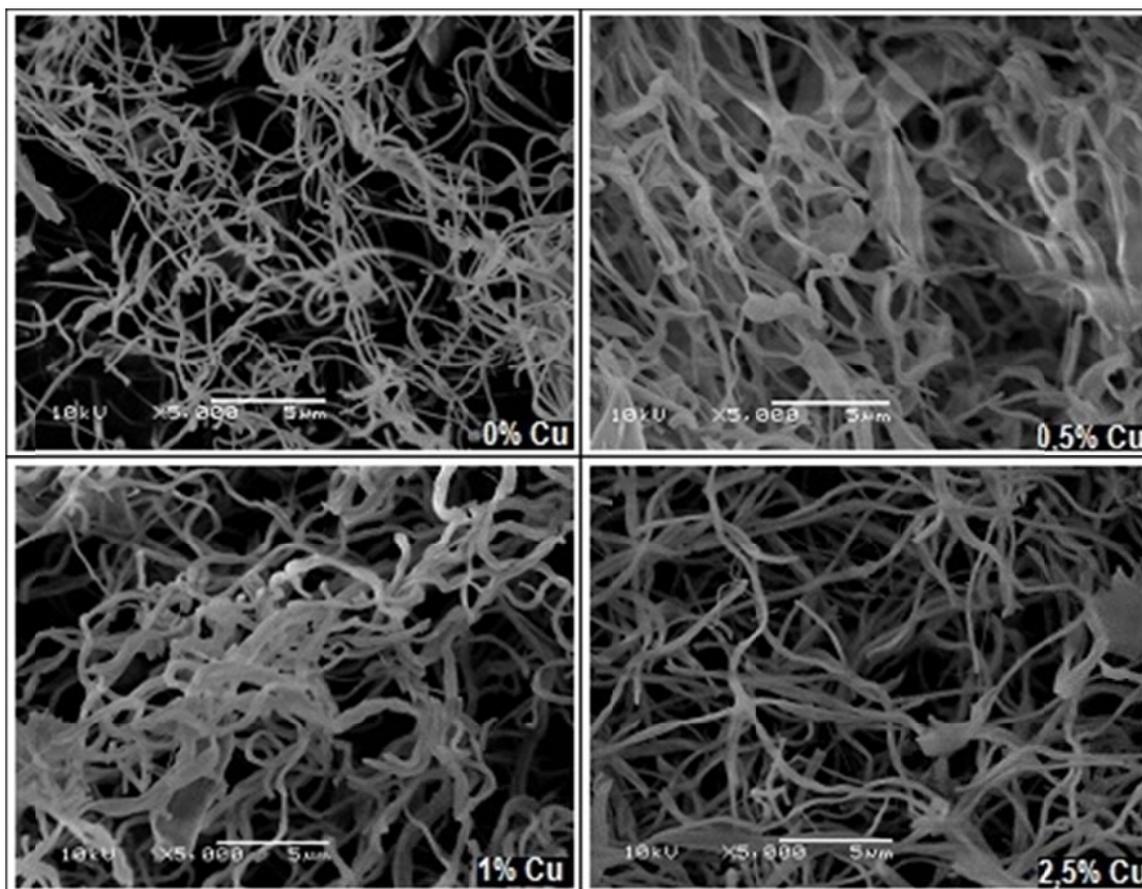


Figura 6.6. Imagens por microscopia eletrônica das fibras obtidas a partir de acetilacetonato de cério em função do teor de Cu, após o tratamento térmico.

6.2 Caracterização das fibras de CeO_2

6.2.1 Análise superficial específica

A análise superficial específica (ASE) foi determinada em dois momentos neste trabalho: antes da reação de combustão e após, com o objetivo de verificar o efeito da combustão nas características do catalisador. Em se tratando de catalisadores, a análise da área superficial específica do catalisador é de extrema importância, uma vez que as reações ocorrem sobre a superfície do catalisador.

Os resultados obtidos para as fibras de CeO_2 obtidas a partir de nitrato de cério e obtidas a partir de acetilacetonato de cério, antes e depois da combustão e em função do teor de Cu, estão dispostos nas Tabela 6.4 e Tabela 6.5, respectivamente.

Tabela 6.4. ASE das fibras de CeO₂, obtidas de nitrato de cério antes e depois da reação de combustão, em função do teor de Cu.

Nitrato de Cério (III)	Área superficial específica (m ² /g)	
	Antes	Depois
CeO ₂	55,728	12,330
CeO ₂ + 0,5% Cu	45,297	15,555
CeO ₂ + 1,0% Cu	33,624	12,362
CeO ₂ + 2,5% Cu	25,041	12,333

Tabela 6.5. ASE das fibras de CeO₂, obtidas a partir de acetilacetonato de cério antes e depois da reação de combustão, em função do teor de Cu.

Acetilacetonato de Cério (III)	Área superficial específica (m ² /g)	
	Antes	Depois
CeO ₂	47,653	11,458
CeO ₂ + 0,5% Cu	58,841	15,039
CeO ₂ + 1,0% Cu	55,563	14,753
CeO ₂ + 2,5% Cu	57,039	17,469

Além disso, nota-se que as fibras de CeO₂, obtidas a partir de acetilacetonato de cério, não sofrem grande influência com a dopagem, mantendo-se numa faixa de 47 – 57 m²/g. Já as fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, apresentam uma redução na ASE à medida que é aumentado o teor da dopagem com cobre. Conforme os estudos de Stephanopoulos e Kundacovic ^[91], a dopagem do cério pode modificar suas propriedades de redução, dispersão e redutibilidade, devido a uma forte interação entre aglomerações de Cu⁺¹ e CeO₂, o que resulta num aumento na atividade de redução do CO. Desta forma, as reações de combustão que aconteceram durante o tratamento térmico nessas fibras, além de modificarem a estrutura do catalisador, reduziram a sua área superficial.

A redução da área superficial após a reação de combustão é esperada, uma vez que durante esse processo são atingidas temperaturas acima da temperatura de sinterização do óxido de cério, cerca de 950°C (calculada pela temperatura de autodifusão – cerca de 0,5 da temperatura absoluta de fusão). Tanto as fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, quanto as fibras de CeO₂, obtidas a partir

de acetilacetato de cério, tiveram as suas áreas reduzidas após o processo de combustão.

6.2.2 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As Figura 6.7 e Figura 6.7 apresentam os espectros de infravermelho obtidos pela análise das diferentes composições das fibras de CeO_2 , após tratamento térmico, respectivamente, obtidas a partir de nitrato de cério e acetilacetato de cério. A análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) serve como parâmetro para indicação da presença de grupos funcionais. Desta maneira, pode-se evidenciar a presença de diferentes tipos de compostos presentes nas fibras após o tratamento térmico.

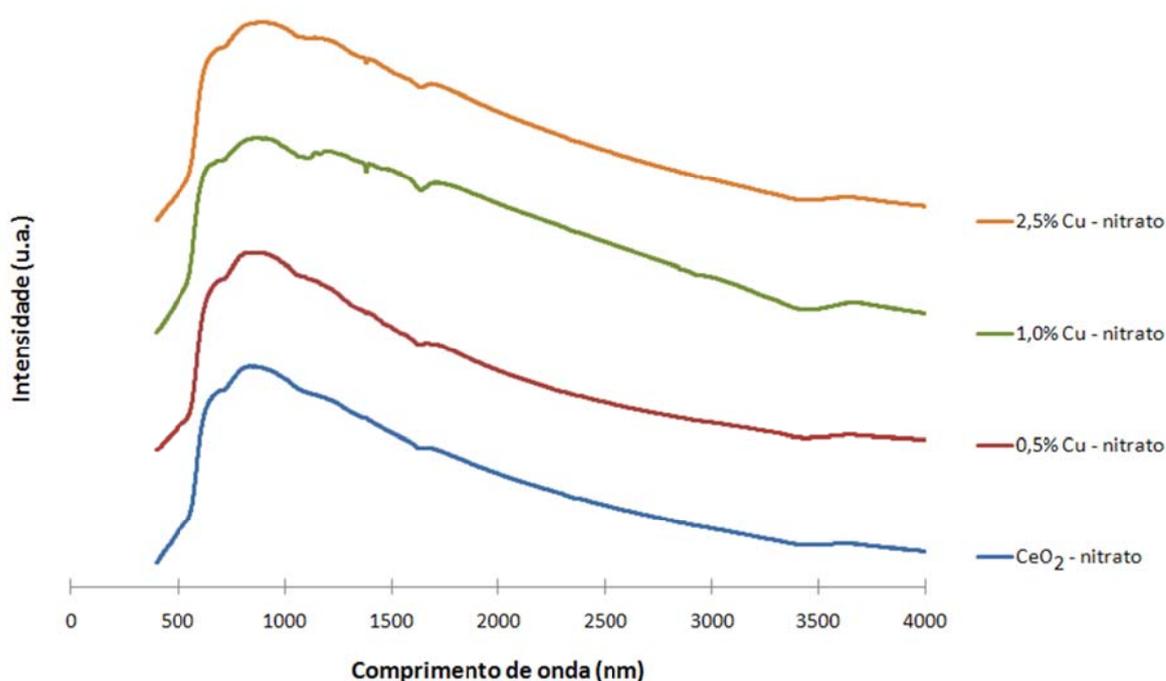


Figura 6.7. Espectro FTIR das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério, após o tratamento térmico.

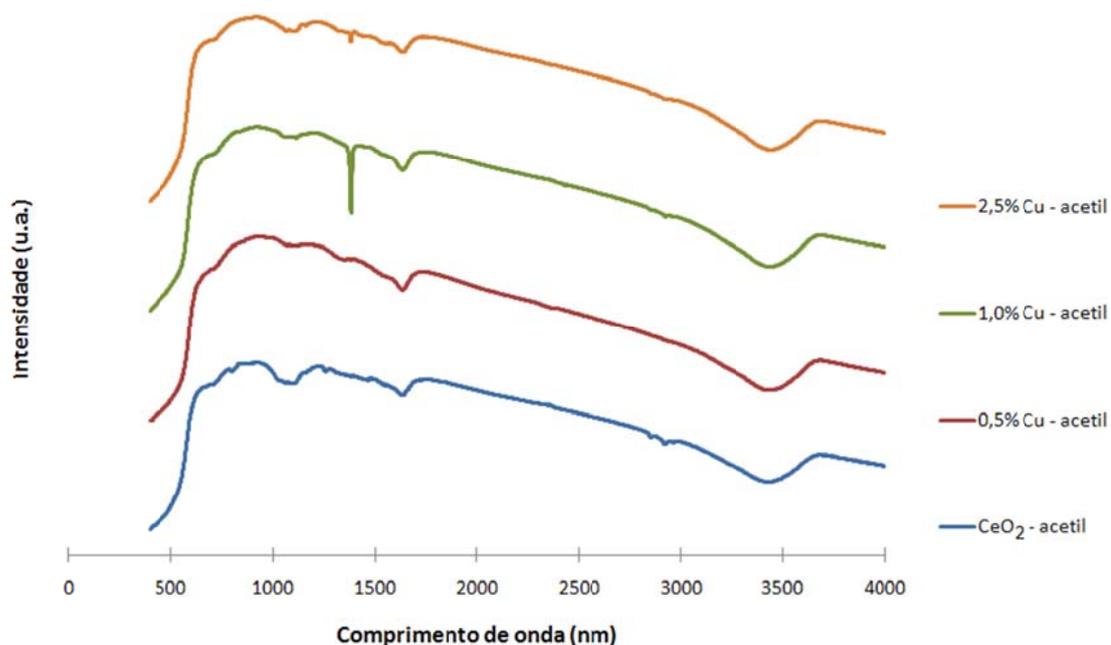


Figura 6.8. Espectro FTIR das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetato de cério, após o tratamento térmico.

Analisando-se ambos os espectros, observa-se estiramentos em aproximadamente 3400, 1700, 1450, e vários estiramentos abaixo de 1000 nm. De acordo com Qizheng *et al.* ^[102], o estiramento em torno de 3400 nm é atribuído a ligações O-H, o estiramento em torno de 1700 nm é atribuído a ligações C=O, estiramentos em torno de 1450 nm são atribuídos a ligações do tipo C-H e os estiramentos abaixo de 1000 nm são atribuídos às ligações Ce-O.

Através desta análise, observa-se a presença de grupos O-H, 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 das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetato de cério, são provavelmente resíduos dos compostos orgânicos não completamente eliminados pelo tratamento térmico. E enfim, comprova-se a formação de compostos contendo as ligações Ce-O, oriundas do óxido de cério formado após o tratamento térmico.

Segundo Li ^[103], estiramentos em torno de 1380 nm referem-se às ligações $\text{Cu}^{+2} - \text{O}^{-2}$. Este estiramento torna-se um pouco mais evidente nos espectros de fibras de CeO_2 com maiores teores de cobre (1,0 e 2,5%), como apresentado comparativamente na Figura 6.9, tanto para as fibras de CeO_2 , obtidas a partir de

nitrato de cério, como para as fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetionato de cério.

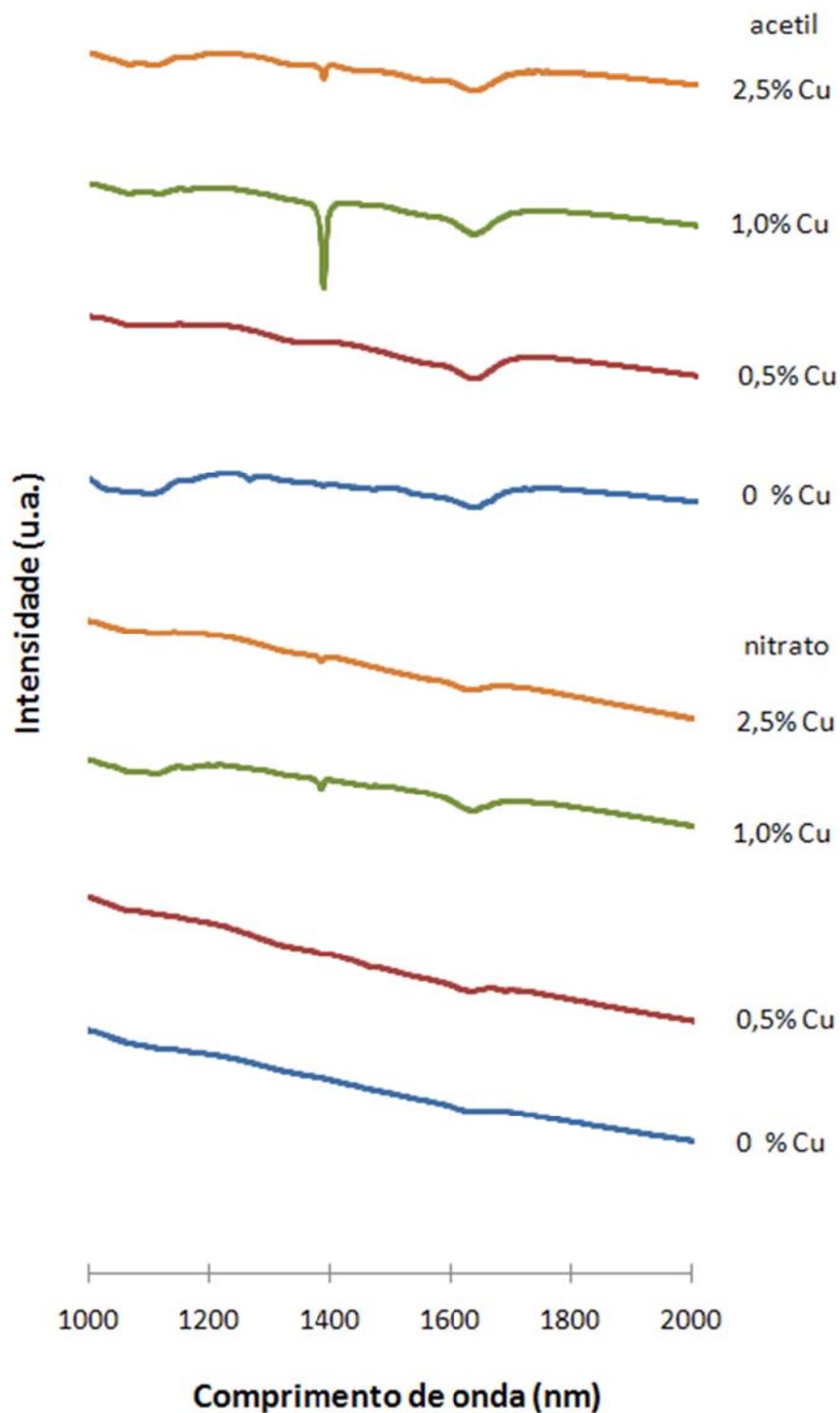


Figura 6.9. Espectros FTIR (expandidos) das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério (“nitrato”), e das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetionato de cério (“acetil”), ambas após tratamento térmico, em função do teor de Cu .

6.2.3 Cristalinidade

A análise de raios X (DRX) foi realizada nas fibras de CeO_2 após o tratamento térmico realizado até 650°C . O resultado da análise é apresentado na Figura 6.10. Nota-se que para todas as fibras, independente da quantidade de cobre adicionado em suas formulações, apenas a presença do óxido de cério pode ser detectada. A não-detectação das fases de cobre nas fibras é decorrente das limitações da técnica de difração de raios X, que possibilita a identificação de fases em concentrações maiores que 5%.

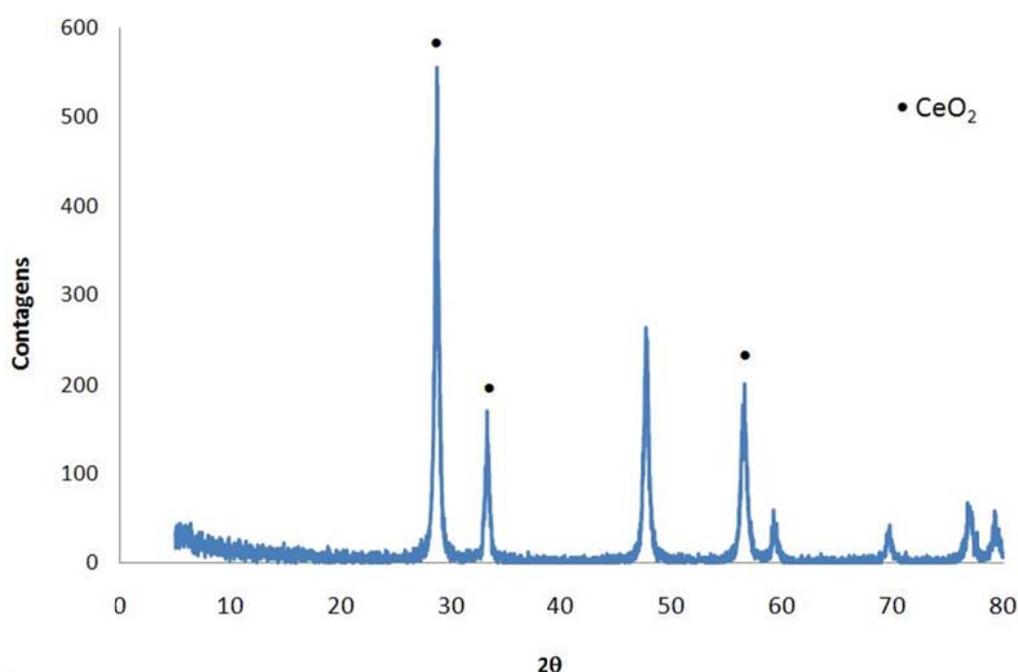


Figura 6.10. Difratograma de raios X típico das fibras obtidas por *electrospinning* contendo 2,5% de cobre após tratamento térmico 650°C .

6.3 Atividade catalítica

6.3.1 Análise catalítica das fibras de CeO_2 obtidas a partir de nitrato de cério

A atividade catalítica das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de nitrato de cério é apresentada pelos dados da Tabela 6.6. A Figura 6.10, a Figura 6.10, a Figura 6.10 e a Figura 6.10 apresentam as concentrações (em %) dos principais reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão empregando essas fibras como catalisador, em função do teor de Cu.

De acordo com a Tabela 6.6, nota-se que com o aumento do teor de Cu no catalisador há uma redução na temperatura do forno na qual se inicia a combustão do metano. Comparando com os resultados da ASE das fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, a redução da área superficial não afetou o desempenho no processo de combustão.

Tabela 6.6. Conversão e temperatura de ignição fibras de nitrato de cério.

Nitrato de Cério (III)	T ignição (°C)	T forno (°C)	Conversão CxHy (%)	Max T atingida (°C)
CeO ₂	594	571	85	1058
CeO ₂ + 0,5% Cu	559	509	100	902
CeO ₂ + 1,0% Cu	528	498	97	1038
CeO ₂ + 2,5% Cu	593	475	71,2	1049

Conforme estudos de C. Bozo^[105] em relação ao desempenho de catalisadores de óxido de cério para a oxidação do metano, os efeitos das altas temperaturas apenas modificam a área do catalisador através da sinterização, entretanto a redução da área não afeta a natureza nem a densidade dos sítios ativos. Isso ocorre, pois a introdução do metal de transição aumenta a quantidade de defeitos na rede cristalina do catalisador favorecendo a mobilidade do oxigênio, aumentando o seu desempenho.

Outros pontos importantes a serem destacados são a máxima conversão e a máxima temperatura atingida pelo processo de combustão. Isso porque o metano é utilizado para a geração de energia, logo, quanto maior a temperatura atingida pela combustão melhor será a eficiência do processo (maior geração de energia). Da mesma maneira se comporta a conversão. Os produtos gerados pela combustão também têm grande importância na uma vez que esses são prejudiciais ao meio ambiente.

Conforme observado, as fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, dopado com 0,5 e 2,5% de Cu, apresentam um mesmo comportamento durante a queima, além de produzirem baixos teores de componentes nitrogenados (aproximadamente 2ppm de NO e NO_x). Já as mesmas fibras contendo 1% Cu, além de apresentarem um comportamento diferente, produzem uma maior quantidade de

compostos nitrogenados, em torno de 45 ppm. A formação destes produtos ocorre logo após a combustão atingir sua conversão máxima, restando pouco metano no reator e muito oxigênio.

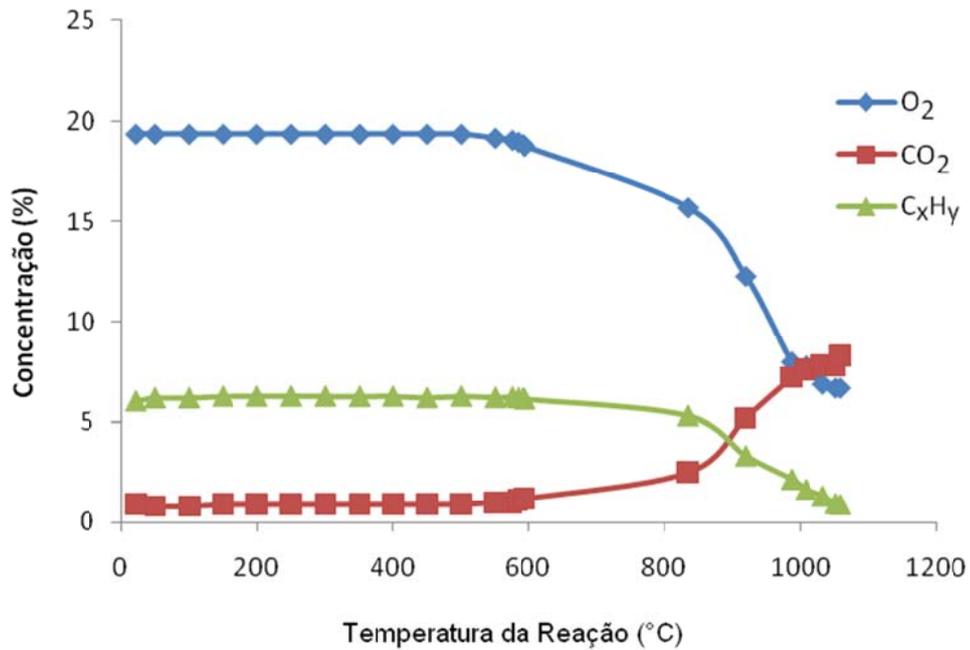


Figura 6.11. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, sem dopagem com Cu.

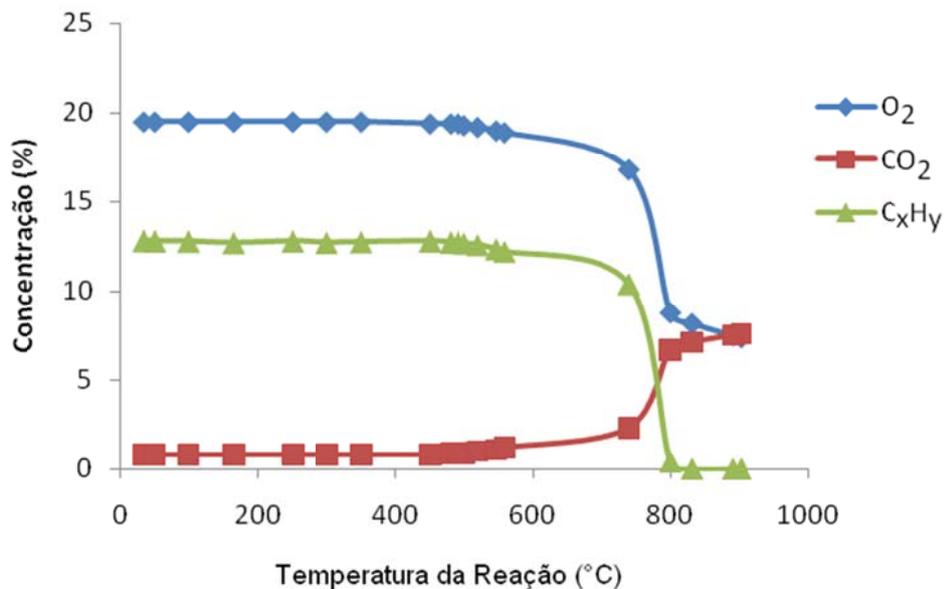


Figura 6.12. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, dopadas com 0,5% Cu.

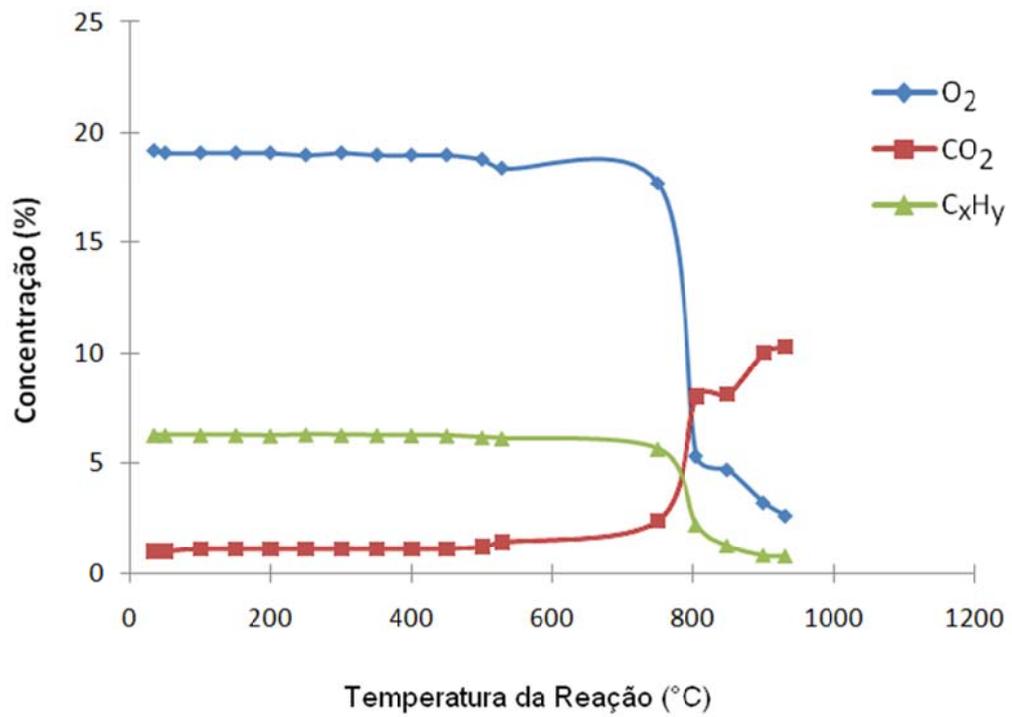


Figura 6.13. Combustão de metano tendo como catalisador fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, dopadas com 1,0% Cu.

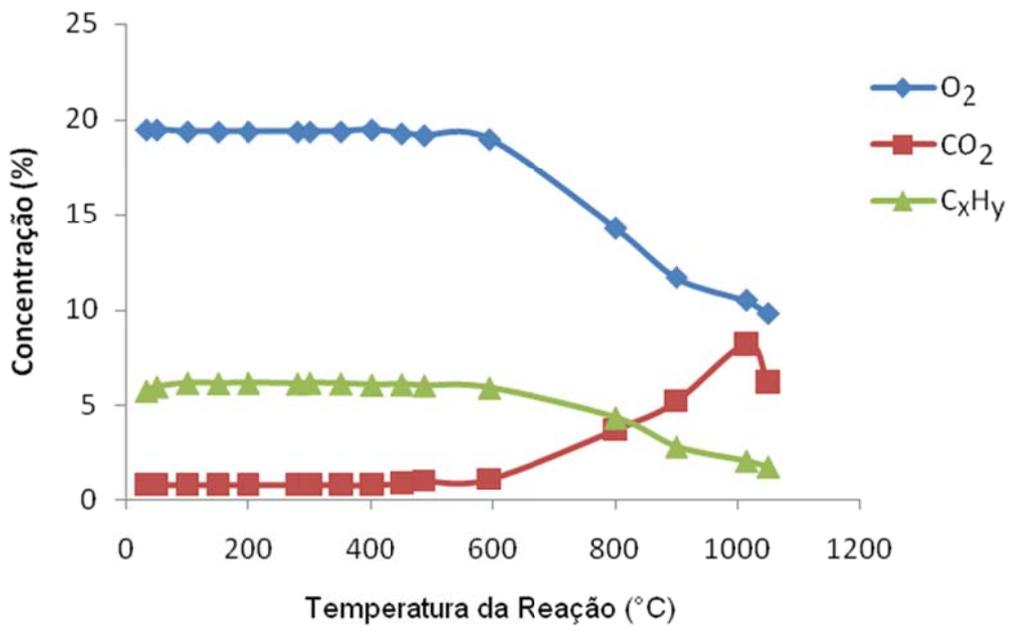


Figura 6.14. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO₂, obtidas a partir de nitrato de cério, dopadas com 2,5% Cu.

6.3.2 Atividade catalítica das fibras de CeO_2 obtidas a partir de acetilacetato de cério

A atividade catalítica das fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetato de cério é apresentada pelos dados da Tabela 6.7. As Figuras 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18, apresentam as concentrações (em %) dos principais reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão, empregando essas fibras como catalisador, em função do teor de Cu.

Tabela 6.7. Conversão e temperatura de ignição fibras de acetilacetato de cério (III).

Acetilacetato de Cério (III)	T ignição		Conversão C_xH_y (%)	Max T atingida (°C)
	(°C)	T forno (°C)		
CeO_2	550	521	85	852
$\text{CeO}_2 + 0,5\% \text{ Cu}$	561	521	89	978
$\text{CeO}_2 + 1,0\% \text{ Cu}$	559	509	92	>1050
$\text{CeO}_2 + 2,5\% \text{ Cu}$	560	493	94	1025

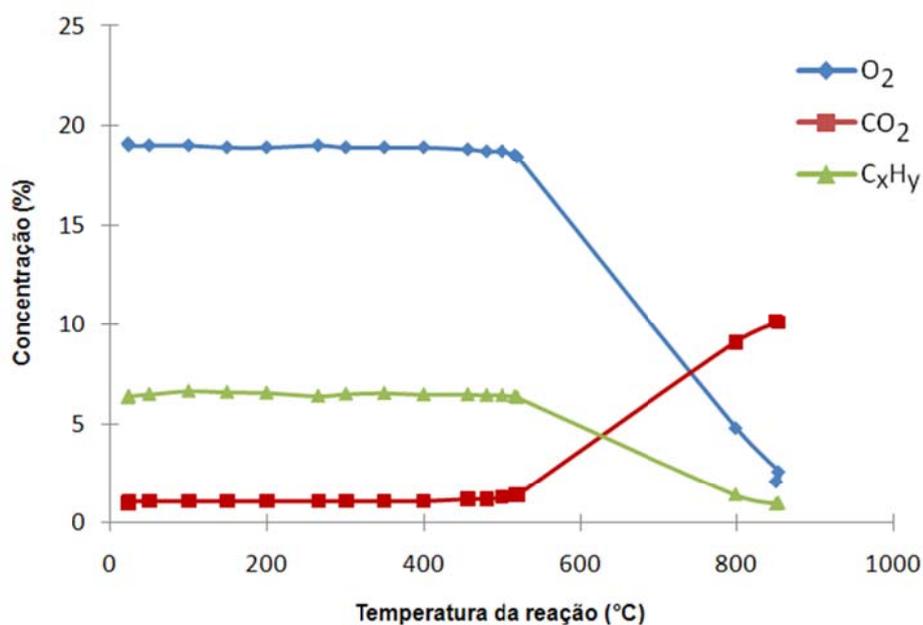


Figura 6.15. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetato de cério, sem dopagem.

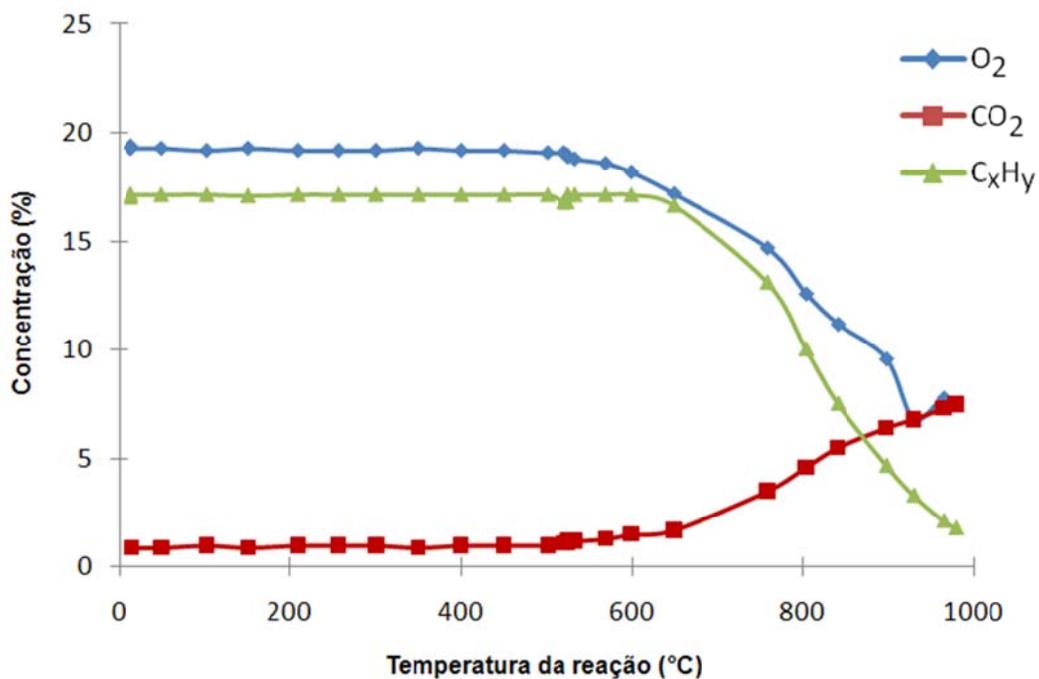


Figura 6.16. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO₂, obtidas a partir de acetilacetato de cério, dopadas com 0,5% Cu.

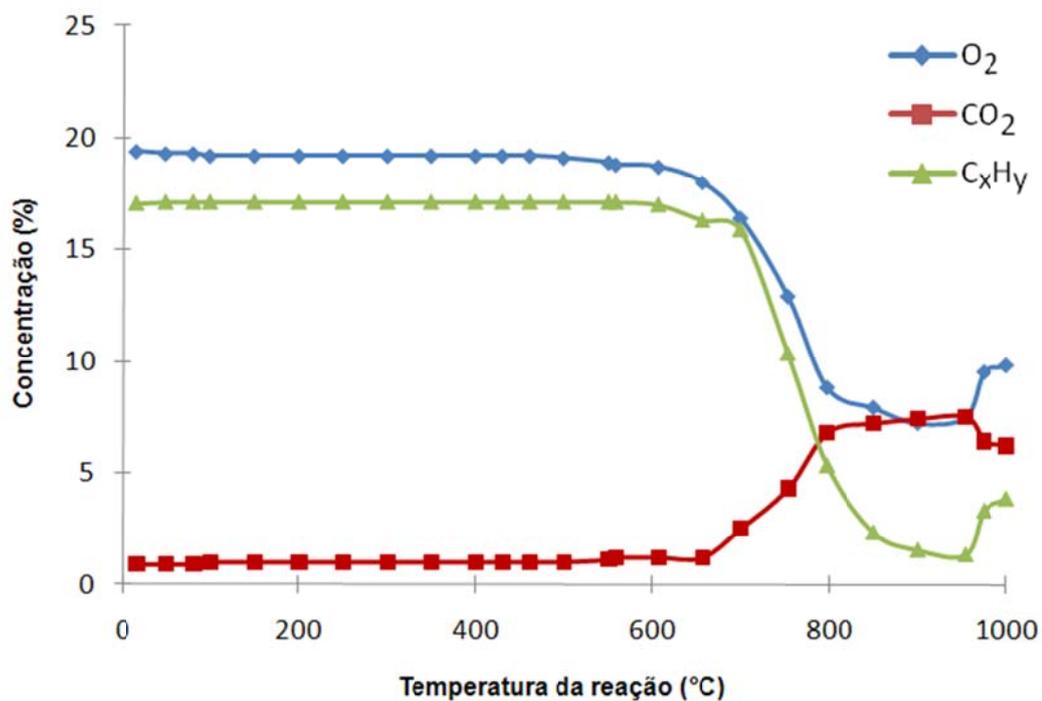


Figura 6.17. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO₂, obtidas a partir de acetilacetato de cério, dopadas com 1% Cu.

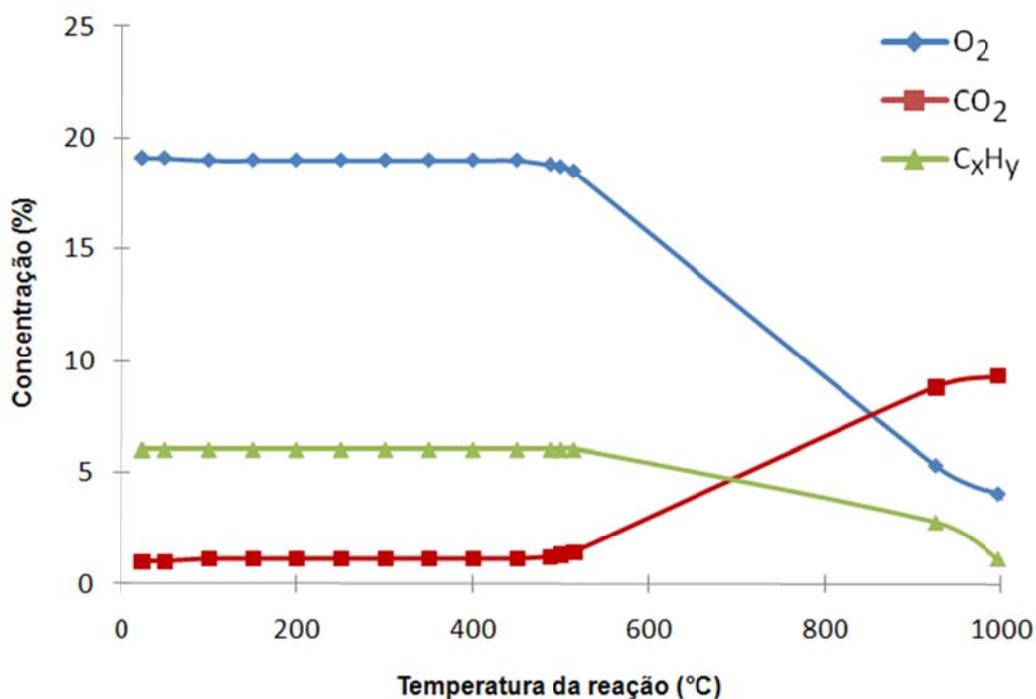


Figura 6.18. Combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO₂, obtidas a partir de acetilacetonato de cério, dopadas com 2,5% Cu.

Pela análise dos gráficos obtidos, pode se constatar o consumo do metano e do oxigênio resultando pela formação do CO₂. Em todas as reações, a formação de compostos nitrogenados foi de aproximadamente 2 ppm (NO e NO_x). As temperaturas de ignição tendem a diminuir com o aumento da dopagem, porém em nenhuma das reações houve 100% de conversão.

A combustão das fibras de acetilacetonato de cério atingiu temperatura acima de 1000°C apenas quando essas estavam com dopagem de 1,0 e 2,5% Cu, sendo que a fibra com dopagem de 1,0% atingiu temperaturas acima de 1050°C mantendo-se nela durante certo período, conforme mostra a Figura 6.19.

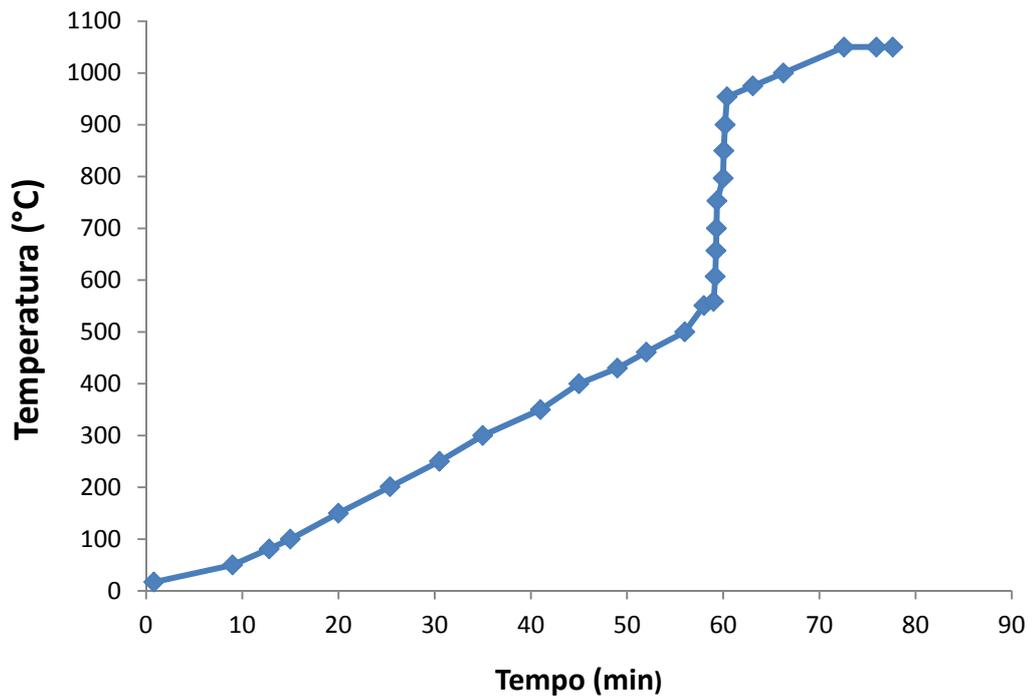


Figura 6.19. Perfil de temperatura da reação da combustão do metano tendo como catalisador fibras de CeO_2 , obtidas a partir de acetilacetonato de cério, dopadas com 1% Cu.

7 CONCLUSÃO

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

Quanto à obtenção das fibras submicrométricas:

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

Quanto à caracterização da microestrutura:

A partir de tratamento térmico a 650°C para a eliminação do veículo polimérico, a fase formada foi CeO₂, com diâmetro médio de 0,6µm. A área superficial específica variou de 55 a 25 m²/g e 58 a 47 m²/g, respectivamente, para as fibras obtidas a partir de nitrato de cério e as obtidas a partir de acetilacetato de cério.

Quanto à atividade catalítica:

As fibras de CeO₂ obtidas a partir de nitrato de cério mostraram-se mais reativas que as obtidas a partir de acetilacetato de cério uma vez que apresentaram maiores conversões e atingiram temperaturas mais altas, o que é de extrema importância para a combustão catalítica.

Além disso, com exceção das fibras de CeO₂ obtidas de nitrato de cério com 1,0% Cu, as demais fibras liberaram pequenas quantidades de compostos nitrogenados o que também é de grande interesse para o processo de combustão.

A dopagem com cobre mostrou ser uma alternativa para melhorar o desempenho do óxido de cério na combustão do metano. Entretanto, pode ser observado que há uma tolerância para o teor da dopagem, como o caso das fibras obtidas a partir de acetilacetato de cério com 1,0% Cu e com 2,5% Cu, onde a fibra dopada com 1,0% Cu apresentou melhores resultados quanto à geração de

energia uma vez que permaneceu por mais tempo a temperaturas elevadas, atingindo uma conversão do mesmo nível da obtida quando dopada com 2,5% Cu.

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;
- Avaliar a dopagem do óxido de cério com outros metais, tais como Pt, Rd, Mg e Zn;
- Avaliação da vida útil e a recuperação/reaproveitamento do catalisador;
- Avaliar o desempenho do catalisador utilizando GNV.

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. Kim, J-S. & Reneker, D. H., *Polymer Eng. & Sci.*, May, 39(5), 849 (1999).
5. Fang, X. & Reneker, D. H., *J. Macromol. Sci-Phys.*, B36(2), 169 (1997).
6. Doshi, J & Reneker, D.H., *J. of Electrostat.*, 35, 151 (1995).
7. Taylor, I., *Proc. Roy. Soc. London*, A313, 453 (1969).
8. Ruthedge, G.C.; Fridrikh, S.V. Formation of fibers by electrospinning. *Adv. Deliv. Rev.* 2007.
9. Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S. Electrospinning of Nanofibers. *J. Applied Polymer Sci.* 2005, 96, 557-569.
10. Cloupeau, M. and Prunet-Foch, B. Electrostatic spraying of liquids: main function modes. *J. Electrostat.* 1990, 25, 165-190.
11. Cloupeau, M. and Prunet-Foch, B. Electrohydrodynamic spraying functioning modes: a critical review. *J. Aerosol Sci.* 1994, 25, 1020-1036.
12. Cloupeau, M. Recipes for use of EHD spraying in cone-jet mode and notes on corona discharges effects. *J. Aerosol Sci.* 1994, 25, 1143-1157.
13. Grace, J. M. and Marijnissen, J. C. M. A review of liquid atomization by electrical means. *J. Aerosol Sci.* 1994, 25, 1005-1019.
14. Azad, A.M., Matthews, T., Swary, J. Processing and characterization of electrospun Y2O3-stabilized ZrO2 (YSZ) and Gd2O3-doped CeO2 (GDC) nanofibers. *Material Science Engineering B.* 2005, 123, 252-258.
15. He, J.H., Wu, Y., Zuo, W.W. Critical length of straight jet in electrospinning. *Polymer.* 2005, 46, 12637-12640.
16. Hume-Rothery, W.; Smallman, R.; Haworth, C.W. *The Structure of Metals and Alloys.* The Institute of Metals, London, 1969.
17. Azad, A. M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. *Materials Letters.* 2006, Vol 60, 67-72.
18. Megelski, S.; Stephens, J.S.; Chase, D.B.; Rabolt, J.F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules* 2002, 35, 8456.
19. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.D.; Hirvonen, J.K.; BeckTan, N.C. Nano-web formation by the electrospinning at various electric fields. *Polymer* 2001, 42, 8143.

20. Buchko, C.J.; Chen, L.L.; Yu, S.; Martin, D.C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer* 1999, 40, 7397.
21. Baumgarten, P.K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J Colloid Interface Sci* 1971, 36, 71.
22. Deitzel, J.M.; Kleinmeyer, J.D.; Harris, D.; BeckTan, N. C. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* 2001, 42, 261.
23. Fridrikh, S.V.; Yu, J.H.; Brenner, M.P.; Rutledge, G.C. Controlling the fiber diameter during electrospinning. *Physical Review Letters*, 2003, 90, 144502.
24. Zong, X.H.; Kim, K.; Fang, D.F.; Ran, S.F.; Hsiao, B.S.; Chu, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* 2002, 43, 4403.
25. Bognitzki, M.; Czado, W.; Frese, T.; Schaper, A.; Hellwig, M.; Steinhart, M.; Greiner, A.; Wendorff, H. *Adv Mater* 2001, 13, 70.
26. Larsen, G.; R and Velarde-Ortiz, R. A method for making inorganic and hybrid (organic/inorganic) fibers and vesicles with diameter in the submicrometric and micrometric range via sol-gel chemistry and electrically forced liquid jets. *Advanced Materials*. 2004. Vol 16, 166-169.
27. Panda, P.K.; Ramakrishna, S. Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors. *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2189.
28. K. Nakane, K.; Yasuda, K.; Ogihara, T.; Ogata, N.; Yamaguchi, S. K. Nakane, K.; Yasuda, K.; Ogihara, T.; Ogata, N.; Yamaguchi, S. *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 2007, 1232.
29. Y. Zhang, Y.; Li, J.; Li, Q.; Zhu, L.; Liu, X.; Zhong, X.; Meng, J.; Cao, X. Preparation of CeO(2)-ZrO(2) ceramic fibers by electrospinning. *Scripta Mater.* 56, 2007, 409.
30. (a) Bender, E.T.; Katta, P.; Chase, G.G.; Ramsier, R.D. *Surf. Interface Anal.* 38, 2006, 1252; (b) Bender, E.T.; Katta, P.; Chase, G.G.; Ramsier, R.D. *Surf. Interface Anal.* 39, 2007, 374.
31. Bender, E.T.; Katta, P.; Lotus, A.; Park, S.J.; Chase, G.G.; Ramsier, R.D. Identification of CO₂ sequestered in electrospun metal oxide nanofibers. *Chem. Phys. Lett.* 423, 2006, 302.
32. Azad, A.-M.; Mater. Novel synthesis of high phase-purity Mg₂SnO₄ from metallic precursors via powder metallurgy route *Sci. Eng. A* 435–436, 2006, 468.
33. Lu, X.; Zhao, Q.; Liu, X.; Wang, D.; Zhang, W.; Wang, C.; Wei, Y. Preparation and Characterization of Polypyrrole/TiO₂ Coaxial Nanocables. *Macromol. Rapid Commun.* 27, 2007, 430.
34. Lu, X.; Liu, X.; Zhang, W.; Wang, C.; Wei, Y. Glycine receptor in rat hippocampal and spinal cord neurons as a molecular target for rapid actions of 17- β -estradiol *J. Colloid Interf. Sci.* 298, 2006, 996.
35. Azad, A.-M. Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning *Mater. Lett.* 60, 2006, 67.

36. Wu, H.; Lin, D.; Pan, W. Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers. *Appl. Phys. Lett.* 89, 2006, 133125.
37. Maensiri, S.; Nuansing, W. *Mater. Chem. Phys.* 99, 2006, 104.
38. Azad, A.-M.; Matthews, T.; Swary, J. Processing and characterization of electrospun Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ) and Gd_2O_3 -doped CeO_2 (GDC) nanofibres *Mater. Sci. Eng. B* 123, 2005, 252.
39. Yuh, J.; Nino, J.C.; Sigmund, W.M. Synthesis of Barium Titanate ($BaTiO_3$) Nanofibers via Electrospinning. *Mater. Lett.* 59, 2005, 3645.
40. Tomer, V.; Teye-Mensah, R.; Tokash, J.C.; Stojilovic, N.; Kataphinan, W.; Evans, E.A.; Chase, G.G.; Ramsier, R.D.; Smith, D.J.; Reneker, D.H. Selective emitters for thermophotovoltaics: erbia-modified electrospun titania nanofibers," *Solar Energy Mater Solar Cells* 85, 2005, 477.
41. Zhang, G.; Kataphinan, W.; Teye-Mensah, R.; Katta, P.; Khatri, L.; Evans, E.A.; Chase, G.G.; Ramsier, R.D.; Reneker, V. Nanoscale Oxidation of Zirconium Surfaces: Kinetics and Mechanisms. *Mater. Sci. Eng. B* 116, 2005, 353.
42. Li, D. ; Xia, Y. Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning. *Nano Lett.* 4, 2004, 933.
43. Teye-Mensah, R. ; Tomer, V. ; Kataphinan, W.; Tokash, J.C.; Stojilovic, N.; Chase, G.G.; Evans, E.A.; Ramsier, R.D.; Smith, D.J.; Reneker, D.H.; Phys, J. *Condens. Selective emitters for thermophotovoltaics: erbia-modified electrospun titania nanofibers.* *Mater.* 16, 2004, 7557.
44. Dai, H.; Gong, J.; Kim, H.; Lee, D. A Novel Method for Preparing Ultra-Fine Alumina-Borate Oxide Fibres Via an Electrospinning Technique. *Nanotechnology* 13, 2002, 674.
45. Tuttle, R.W.; Chowdury, A.; Bender, E.T.; Ramsier, R.D.; Rapp, J.L.; Espe, M.P. *Applied Surface Sci.* 254, 2008.
46. Xia, Y.; Li, D.; Wang, Y. Electrospinning of polymeric and ceramic nanofibers as uniaxially aligned arrays. *Nano Letters*, 2003. Vol 3, 1167-1171.
47. Zhao-Xia Guo, Jian-Wei Lu, Yong-Liang Zhu, Ping Hu, Jian You. Electrospinning of sodium alginate with poly(ethylene oxide). *Polymer*, 2006. Vol 47, Issue 23, 8026-8030.
48. Zwinkels, M.F.L.; Järas, S.G.; Menon, P.G. Catalytic materials for high-temperature combustion. *Catal Ver. Sc. Eng.* 1993. Vol 35, 319-358.
49. Berlowitz, P.; Driscoll, D.J.; Lunsford, J.H.; Butt, J.B.; Kung, H.H. *Comb. Sci Tech.* 40, 1984, 317-321.
50. Bielanski, A.; Haber, J. *Oxygen in Catalysis, Chemical Industries Vol 43* Marcel Dekker, 1991, 132-139.
51. Hicks, R.F.; Qi, H.; Young, M.L; Lee, R.G. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina. *J. Catal.* 1990. Vol 220. 280-294.
52. Baldwin, T.R.; Burch, R. *Catal Letters*, 1990. Vol 6, 131-138.

53. Farrauto, R.J.; Hobson, M.C.; Kenelly, T.; Waterman, E.M. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane. *Appl. Catal. A General*, 1994. Vol 81, 227-237.
54. Garbowski, E.; Feumi-Jantou, C.; Mouadibb, N.; Promet, M. *Appl. Catal. A General* 1995. Vol 133, 227-291.
55. Prasad, R.; Kennedy, L.A.; Ruckenstein, E. Catalytic Combustion of Propane using Transitional Metal Oxides. *Catal Ver. Sc. Eng.*, 26 (1), 1984, 1-58.
56. Ismagilov, Z.R.; Kerzhentsev, M.A. *Catal. Ver. Sc. Eng.* 32 (1-2). 1990, 51-103.
57. Spivey, J.J. *Catalysis Today* Vol 8, A Specialist Periodic Report, Bond G.C. and Webb G. Eds. 1989, 157-203.
58. Marion, M.C. PhD Thesis N° 90-02, Université Claude Bernard Lyon 1, 1990.
59. Masel, R.I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, Wiley Series in Chemical Engineering, 1996, 769-776.
60. Golodest, G.I. Heterogeneous Catalytic Reactions involving Molecular Oxygen Studies in Surface and Catalysis, Vol 15. Elsevier Amsterdam, 1991, 437-469.
61. Voorhoeve, R.J. H. in *Advanced Material in Catalysis*. Burton J.J and Garten R.L. Eds. Academic Press, New York 1977, 129-180.
62. Tejuca, L.J.; Fierro, J.L.G.; Tascon, J.M.D. Structure and reactivity of perovskite-type oxides. *Adv. Catal.* 36, 1989, 237-467.
63. Krylov, O. Catalysis by nonmetals, Rules for catalysit selection. *Physical Chemistry*, Vol 17. Academic Press New York, 1970, 168-185.
64. Kirchnerová, J. Korean. *Materials for Catalytic Gas Combustion*. *J. Chem. Eng*, 16 (4), 1999, 427-433.
65. Bell, A.T.; Manzer, L.E.; Chen, N.Y.; Weekman, V.W.; Hegedus, L.L.; Pereira, C.J. Protecting the environment through catalysis. *Chem. Eng. Proc.* 1995, 32-35.
66. 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.
67. Kalantar, N.A.; Lindfors, L.E. Catalytic clean-up of emissions from small-scale combustion of biofuels. *Fuel* 1998. 77, 1727-1734.
68. Epling, W.S.; Hoflund, G.B. Catalytic oxidation of methane over ZnO₂-supported Pd catalysts. *J. Catal* 1999. 182, 5-12.
69. Lyubovsky, M.; Pfefferle L. Methane combustion over the α -alumina supported Pd catalyst: activity of the mixed Pd/PdO state. *Appl Catal A*.1998. 173, 107-119.
70. 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. *Appl Catal B*, 2004. Vol 47, 95-100.

71. Dupont, V.; Zhang, S.H.; Bentley, R.; Williams, A. Experimental and modeling studies of the catalytic combustion of methane. *Fuel*, 2002. Vol 81, 799-810.
72. Maeda, H.; Kinoshita, Y.; Reddy, K.R.; Muto, K.; Komai, S.; Katada, N.; *et al.* Activity of palladium loaded on zeolites in the combustion of methane. *Appl Catal A* 1997. Vol 163, 59-69.
73. Trimm, D. L.; Lam, C. W. The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts—I. Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. Sci.* 1980, Vol 35, 1405.
74. Baldwin, T.R.; Burch, R.; *Appl. Catal.* 1990. Vol 66. 359.
75. Ribeiro, F. H.; Chow, M.; Dalla-Betta, R.A. Kinetics of the complete oxidation of methane over palladium catalysts. *J. Catal* 1994. Vol 146, 537.
76. Trovarelli, C.; Leitenburg, M.; Boaro, G. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *Alloys and Compounds*. 2006. 408-412.
77. Bernal, S.; Kaspar, J.; Trovarelli, A. Recent progress in catalysis by ceria and related compounds. *Catal Today*. 1999. Vol 50 (2), 173-443.
78. Perrichon, V.; Laachir, A.; Bergeret, G.; Frety, R.; Tournayan, J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. Vol 90. 773.
79. Ricken, M.; Nolting, J.; Riess, I. Specific heat and phase diagram of nonstoichiometric ceria (CeO_{2-x}). *J Solid State Chem.* 1984. Vol 54, 89.
80. Korner, R.; Ricken, M.; Riess, I. *J Solid State Chem.* 1989. Vol 78, 136.
81. Rao, G.R.; Mishra, B.G. Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials. *Bulletin of the Catalysis Society of India* 2003. Vol 2, 122-134.
82. Boaro, M.; Vicario, M.; Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. The utilization of ceria in industrial catalysis. *Catal. Today*. 2003. Vol 77, 407.
83. 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.
84. Bernal, S.; Calvino, J.J.; Cifredo, G.A.; Rodriguez-Isquierdo. J. Hydrogen Interaction with a Ceria-Zirconia Supported Gold Catalyst. Influence of CO Co-adsorption and Pretreatment Conditions. *Phys. Chem.* 1995. Vol 99, 11794.
85. Vidmar, P.; Fornasiero, P.; Kaspar, J. Effects of trivalent dopants on the redox properties of $\text{CeO}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$. *Chem Eng. J.* 2008. Vol 171, 160-168.
86. Trovarelli, A. *Catal Rev. Sci. Eng.* 1996. Vol 38, 439.
87. Liu, W.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Nanostructured Au-CeO₂ catalysts for low-temperature water-gas shift. *Chem. Eng. J.* 2000. Vol 64, 283.
88. Fornasiero, D.; Di Monte, R.; Ranga Rao, G.; Kaspar, L.; Meriani, S.; Trovarelli, A.; Graziani, M. *J Catal.* 1993. Vol 139, 561.

- 89.** Zamar, F.; Trovarelli, A.; De Leitenburg, C.; Dolcetti, G. J. The use of temperature-programmed and dynamic/transient methods in catalysis: Characterization of ceria-based, model three-way catalysts. *Chem. Soc, Chem. Commun.* 1995. Vol 9, 965.
- 90.** De Leitenburg, C.; Trovarelli, A.; Llorca, J.; Cavani, F.; Bini, G. Nanophase Fluorite-Structured CeO₂-ZrO₂ Catalysts Prepared by High-Energy Mechanical Milling. *Appl. Catal. A General.* 1995. Vol 139, 161.
- 91.** Kundakovic, L.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Cu- and Ag-Modified Cerium Oxide Catalysts for Methane Oxidation. *J. Catal.* 1998. Vol 179, 203-221.
- 92.** Luo, M.F.; Zhong, Y.J.; Yuan, X.X.; Zheng, X.M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation. *Appl. Catal.* 1995. Vol 162, 121-131.
- 93.** Skarman, B.; Grandjean, D.; Benfield, R.E.; Hinz, A.; Andersson, A.; Wallenberg, L.R. *J. Catal.* 2002. Vol 211, 119-133.
- 94.** Inaba, H.; Tagawa, H. Review, Ceria-based solid electrolyte. *Solid State Ionics.* 1996, 83,1.
- 95.** Sjogren, J.C.; Sierka, R.A. Inactivation of phase MS2 by iron-aided titanium dioxide photocatalysis. *Applied and environmental microbiology.* 1994. 60 (1):344-347.
- 96.** Min, C.; Liping, F.; Xiaoming, Z. Effect of Novel Supporter on Catalytic Combustion of Methane. *J. of Rare Earths.* 2006. Vol 24, 447-450.
- 97.** Branco, J.; Ferreira, A.C.; Ferraria, A.M.; Botelho do Rego, A.M.; Gonçalves, A.P.; Violeta Girão, A.; Correia, R.; Almeida Gasche, T. Partial oxidation of methane over bimetallic copper-cerium oxide catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2010. Vol 320, 47-55.
- 98.** Avgouropoulos, G.; Ioannides, T. *Appl. Catal. A.* 2003. Vol 244, 155-167.
- 99.** Braos-Garcia, P.; Meireles-Torres, P.;Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A. *J. Mol. Catal. A.* 2003. Vol 193. 185-196.
- 100.** Shao, C.; Yang, X.; Liu, Y.; Mu, R.; Guan, H. Nanofibers of CeO₂ via electrospinning technique. *Thin Solid Films.* 2005. Vol 478, 228-231.
- 101.** Wang, X.; Li, S. The Ba-hexaaluminate doped with CeO₂ nanoparticles for catalytic combustion of methane. *Catal. Comm.* 2007. Vol 8, 410-415.
- 102.** Qizheng, C.; Xiangting, D.; Jinxian, W.; Mei, L. Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibras by electrospinning. *Journal of Rare Earths.* 2008. Vol 26, p. 664.
- 103.** Li, C.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T. Oxygen exchange reactions over cerium oxide: An FT-IR study. *Journal of Catalysis.* 1990. Vol 123, 436-442.
- 104.** Liu, L.; Lin, B.; Dong, L.; Zhu, J.; Wan, H.; Sun, K.; Zhao, B.; Zhu, H.; Dong, L.; Chen, Y. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2009. Vol 90, 578-586.
- 105.** Bozo, C. PhD Thesis N°43-00, Université Claude Bernard LYON1 (2000).