

## 6. BIBLIOGRAFIA

Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M., Melián-Cabrera I., Navarro M. R., Fierro G. L. J., *Journal of Catalysis* 219 (2003) 389.

Arena F.; Italiano G., Barbera K., Bonura G., Spadaro L., Frusteri F., *Catalysis Today* 143 (2009) 80.

Bond C, Namijo N., *Journal Catalysis* 118 (1989) 507.

Breen P. J., Ross H. R. J., *Catalysis Today* 5 (1999) 521.

Callaghan C., Fishtik I., Datta R., Carpenter M., Chmielewski M., Lugo A., *Surface Science* 541 (2003) 21.

Choi Y., Stenger H., *Journal Power Sources* 142 (2005) 81.

Costantino U., Pinzari F., Patrono P., *Catalysis Communications* 7 (2006) 696.

Edwards P. P., Kuznetsov V. L., David W. I. F., Brandon N. P., *Energy Policy* 36 (2008) 4356.

Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., *Handbook of heterogeneous catalysis*, Vol. 1, Alemanha: VCH, 1997. 73p.

Evans, J.W.; Wainwright M.S.; Bridgewater A.J.; *Applied catalysis* 7 (1983) 75.

Faungnawakij K., Kikuchi R., Eguchi K., *Journal of Power Sources* 161 (2006) 87.

Frost R. L., Vágvölgyi V., Locke A., Hales M., Kristóf J., Horváth E., Martens W. N., *Thermochemica Acta* 468 (2008) 81.

Fujita S., Usui M., Takezawa N., *Journal of Catalysis* 134 (1992a) 220.

Fujita S., Shen G. C., Takezawa N., *Journal of Catalysis* 138 (1992b) 754.

Fujita S., Kananori Y., Satriyo A. M., Takezawa N., *Catalysis Today* 45 (1998) 241.

Giamello E., White M, *Journal of Catalysis* 87 (1984) 443.

Himelfarb P. B., Simmons G. W., Klier K., Herman R. G., *Journal of Catalysis* 93 (1985) 442.

Hoffmann G. N. E., Brasil H<sub>2</sub> fuel cell energy. Disponível em: <<http://www.celulaacombustivel.com.br>>. Acesso em 28 jan. 2009.

HTTP 1 – Curiosidades da Química. Disponível em: <<http://alkimia.tripod.com/curiosidades/hidrogenio.htm>>. Acesso em: 21 jan. 2008.

HTTP 2 – Disponível em: <<http://www.sc.doe.gov/bes/reports/list.html>>. Acesso em: fev. 2008.

HTTP 3 – Células de Combustível – Energia do Futuro. Disponível em: <<http://www.celulasdecombustivel.planetaclix.pt/tipos.html#cima#cima>>. Acesso em 28 jan. 2009.

Hutchings G. J., Whittle D. M., Mirzaei A. A., Hargreaves J. S. J., Joyner R. W., Kiely C. J., Taylor S. H., *Phys. Chem. Chem. Phys.* (PCCP) 4 (2002) 5915.

Ioannides T., Papavasilou J., Avgouropoulos G., *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 226.

Kishida M., Hayashi H., Kim W. Y.G, Nagata H., Wakabayashi K., *Applied Catalysis A: General* 169 (1998) 157.

Knözinger H., *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* 88 (1992) 335.

Kumar R., Ahmed S., Yu M., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 38 (1993) 1741.

Li J. -L, Zhang X. -G., Inui T., *Applied Catalysis A: General* 147 (1996) 23.

Li Y.F., Dong X. F., Lin W. M., *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1617.

Linardi M., Götz M., Wendt H., *Química Nova*, vol 23 n.4, São Paulo, July/Aug 2000.

Lindström B., Pettersson J.L., Menon G. P., *Applied Catalysis A: General* 234 (2002) 111.

Liu Y., Hayakama T., Suzuki K., Hamakawa S., *Catalysis Communications* 2 (2001) 195.

Mahzoul H., Houteit A., Ehrburger P., Benhardt P., Légaré P., Garin F., *Applied Catalysis A: General* 306 (2006) 22.

Marmottini F., Constantino U., Sisani M., Montanari T., Ramis G., Busca G., Turco M., Bagnasco G., *Solid State Ionics* 176 (2005) 2917.

Mendes F., Schmal M., *Applied Catalysis A: General* 163 (1997) 153.

Mühler M., Nielsen L., Tornqviste E., Clausen B. S.; Topsoe H., *Catalysis Letters* 14 (1992) 241.

Pant K. K., Patel S., *Journal Power Mater* 13 (2006) 373.

Patel S., Pant K. K., *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 825.

Peppely B., Amphlett J., Kearns L., Mann R., *Applied Catalysis A: General* 179 (1999) 31.

Pettersson J.L., Lindström B., *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 923.

Raudaskoski, R., Niemelä, M.V., Keiski, R.L., *Topics in Catalysis* 45 (2007) 57.

Ross J.R.H., Clancy P., Breen J.P., *Catalysis Today* 127 (2007) 291.

Rozovskii Ya. A.; Lin I. G., *Topics in Catalysis* 22 (2003) 137.

Song C., Shen J-P., *Catalysis Today* 77 (2002) 89.

Sun G.B., Hidajat K., Wu X.S., Kawi S., *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 303.

Takehira K., Atake I., Nishida K., Li D., Shishido T., Oumi Y., Sano T., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 275 (2007) 130.

Turco M., Bagnasco G., Marmottini F., Montanari T., Ramis G., Busca G., *Journal catalysis* 228 (2004) 43.

Turco M., Bagnasco G., Constantino U., Marmottini F., Montanari T., Ramis G., Busca G., *Chemical Engeniering Transaction* 6 (2005) 19.

Vargas M., Busca G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Patrono P., Pinzari F., Ramis G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266 (2007) 188.

Valdés T., Marbán G., Fuertes A.B., *Catalysis Today* 116 (2006) 354.

Velu S., Suzuki K., *Topics in Catalysis* 22 (2003) 235.

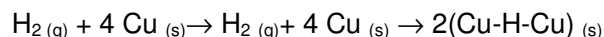
## Apêndice I – Quantificação da área de Cu metálica usando a técnica de DTP-H<sub>2</sub>

Para quantificar a área de Cu metálica foi considerada que a densidade superficial de cobre metálica é **1,47 x 10<sup>19</sup> átomos Cu/m<sup>2</sup>**, de acordo com Evans *et al* (1983). Além disso, também foi determinada a área específica (BET) de CuO puro, sintetizado no laboratório, cujo valor foi de **14,69 m<sup>2</sup>/g**. Os cálculos foram baseados no trabalho de Muhler *et al.* (1992).

Determinação da quantidade de mol de H<sub>2</sub> teórico necessário para reduzir o Cu:

$$\begin{array}{r} 1,47 \times 10^{19} \text{ átomos Cu} \text{ ----- } 1 \text{ m}^2 \\ X \text{ ----- } 14,69 \text{ m}^2 \\ X = 2,16 \times 10^{20} \text{ átomos de Cu} \end{array}$$

Considerando a estequiometria (1:4), temos a seguinte equação:



Então:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol H}_2 \text{ ----- } 4 \times 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos de Cu} \\ X \text{ ----- } 2,16 \times 10^{20} \text{ átomos de Cu} \\ X = \mathbf{8,96 \times 10^{-5} \text{ mols de H}_2 \text{ necessários para a redução total do Cu}} \end{array}$$

Determinação da quantidade de mol de H<sub>2</sub> no looping ( injetor do detetor):

$$n = PV/RT$$

onde:

$$V = V_{\text{looping}} * \% \text{H}_2 \text{ mistura};$$

$$V_{\text{looping}} = 500 \mu\text{L};$$

$$\% \text{ H}_2 \text{ na mistura} = 1,59\%;$$

$$T = 100 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$P = 1 \text{ atm};$$

$$R = 0,082056 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Assim :

**número de mols de H<sub>2</sub> existente no looping é: n = 2,60x10<sup>-7</sup>.**

A calibração por pulsos consistiu no preenchimento do looping com o gás H<sub>2</sub>/Ar durante 1 minuto, em seguida esse gás foi liberado e quantificado no aparelho de espectrômetro de massa (EM) pelo acompanhamento do fragmento m/z = 2. Foram medidas as áreas de 10 pulsos de H<sub>2</sub>/Ar, encontrando-se o valor médio de **área no looping** de **5,93x10<sup>-14</sup>**.

Uma amostra de CuO sintetizado no laboratório foi usada como padrão para a calibração, que após reduzida apresentou uma área de **1,29x10<sup>-12</sup>**. Assim:

$$\begin{array}{r} 5,93 \times 10^{-14} \text{ ----- } 2,60 \times 10^{-7} \text{ mols de H}_2 \\ 1,29 \times 10^{-12} \text{ ----- } X \end{array}$$

$$X = 5,65 \times 10^{-6} \text{ mols de H}_2 \text{ adsorvido pela amostra}$$

#### Determinação da cobertura:

Quantidade de H<sub>2</sub> que ocupou a última camada, cobertura, é dada a seguir:

$$\theta = (\text{mols experimentais} / \text{mols teóricos})$$

Portanto, a cobertura foi de:

$$\theta = 5,65 \times 10^{-6} / 8,96 \times 10^{-5}$$

$$\theta = 0,063$$

#### Determinação da área de Cu metálica a partir do consumo de H<sub>2</sub>:

Para demonstração dos cálculos foi usado a amostra CP-CZ-a com área de **1,67x10<sup>-11</sup>**.

$$\text{mols de H}_2 \text{ consumido} = (\text{área da amostra} * \text{mols de H}_2 \text{ looping}) / \text{área looping} = 7,31 \times 10^{-5}$$

Portanto:

Sabendo que a relação estequiométrica é 1:4, temos:

$$\text{Mols de Cu} = \text{mols H}_2 \times \text{cobertura} \times 4 = 1,84 \times 10^{-5}$$

Cálculo de número de átomos de Cu :

$$1 \text{ mol ----- } 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos de Cu}$$

$$1,84 \times 10^{-5} \text{ mols ----- } X$$

$$X = 1,11 \times 10^{19} \text{ átomos de Cu}$$

Cálculo da área de Cu por gramas de Cu;

$$\begin{array}{l} 1,47 \times 10^{19} \text{ átomos de Cu} \text{ ----- } 1 \text{ m}^2 \\ 1,11 \times 10^{19} \text{ átomos de Cu} \text{ ----- } X \\ \qquad \qquad \qquad X = 7,55 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \end{array}$$

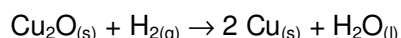
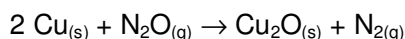
Finalmente:

$\begin{array}{l} \text{Área de Cu}^0 \text{ por} \\ \text{massa de Cu na} \\ \text{amostra} \end{array} = \frac{\text{Área de Cu}^0}{\text{Massa de Cu} \\ \text{experimental}}$
---

$$7,55 \times 10^{-11} / 0,0813 = \mathbf{9,3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Cu}}}$$

## Apêndice II – Quantificação da área de Cu metálica após a 2ª redução pela técnica de oxidação por N<sub>2</sub>O

A quantificação da área de Cu metálica foi feita para a 2ª redução do cobre após a oxidação por N<sub>2</sub>O, como mostra as equações a seguir:



A determinação dos mols experimentais foi feita conforme a técnica descrita anteriormente, mas observe que, como exemplo, foi citada a área medida usando a técnica de oxidação por N<sub>2</sub>O após a 2ª redução para amostra CP-CZY-1-A, cujo valor foi  $1,69 \times 10^{-12}$ .

Portanto:

$$5,93 \times 10^{-14} \text{ ----- } 2,60 \times 10^{-7} \text{ mols de H}_2$$

$$1,69 \times 10^{-12} \text{ ----- } X$$

$$X = 6,16 \times 10^{-6} \text{ mols de H}_2$$

Sabendo que a relação estequiométrica (H<sub>2</sub>:Cu) é 1:2, tem-se que:

$$\text{mols de Cu} = 2 * \text{mols de H}_2 = 1,22 \times 10^{-5}$$

E calculando o número de átomos de Cu, obteve-se:

$$\text{átomos de Cu} = 1,22 \times 10^{-5} * 6,023 \times 10^{23} = 7,42 \times 10^{18}$$

De acordo com o apresentado no apêndice I, a área específica (BET) do óxido de cobre (CuO) foi de  $14,69 \text{ m}^2/\text{g}$ , e a densidade superficial de cobre metálico foi de  $1,47 \times 10^{19} \text{ átomos Cu}/\text{m}^2$ ;

Então:

$$1,47 \times 10^{19} \text{ átomos Cu ----- } 1 \text{ m}^2$$

$$7,42 \times 10^{18} \text{ átomos de Cu ----- } X$$

$$X = 0,51 \text{ m}^2$$

Finalmente, a área metálica de Cu por massa de catalisador foi:

$\text{Área de Cu}^0 \text{ por massa de Cu na amostra} = \frac{\text{Área de Cu}^0}{\text{Massa de Cu na amostra}}$
--

$$0,51/0,0317 = 15,92 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Cu}}$$

### Apêndice III – Exemplo do refinamento de Rietveld para a amostra CP-CZY-1-B

