



INSTITUTO FEDERAL DE  
EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**BAHIA**  
Campus Eunápolis



**pindorama**

Revista Eletrônica Científica do IFBA

Revista Eletrônica Multidisciplinar Pindorama do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA Nº 02 – Ano 3 – junho/2012 –  
[www.revistapindorama.ifba.edu.br](http://www.revistapindorama.ifba.edu.br)

## **Estudo do desempenho catalítico de quatro diferentes amostras de Au/ZrO<sub>2</sub> na reação de WGS.**

**Haroldo José dos Santos\***

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia/Campus Eunápolis.  
Avenida David Jonas Fadini, S/N, Rosa Neto, 45820-970, Eunápolis/Ba, Brasil.

**Hadma Souza Ferreira  
Maria do Carmo Rangel**

GECCAT – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290, Salvador/Ba, Brasil

**Carlos A. P. Leite**

Instituto de Física e Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, cidade Universitária Zeferino Vaz, CP 6165, Campinas/SP, Brasil

**Alexilda Oliveira de Souza**

DEBI – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia-Campus Itapetinga, Praça Primavera, 40, Primavera, 45700-000, Itapetinga/Ba, Brasil.

### **RESUMO**

Catalisadores a base de ouro têm sido alvo de muitas investigações. Foram sintetizados catalisadores do tipo Au/ZrO<sub>2</sub> e caracterizados por diversas técnicas. O domínio de cristalitos obtidos pelos difratogramas de raios-X e as imagens de TEM comprovaram a obtenção de materiais nanoestruturados. Os materiais foram testados na reação de WGS conduzida a baixas temperaturas e verificou-se que o ouro é a fase ativa do catalisador. Observou-se diferentes performances que variaram com o método de obtenção do suporte. As amostras ZNA e ZA tiveram melhor desempenho catalítico em temperaturas mais baixas (190 a 250°C) enquanto o material ZRA só apresentou atividade catalítica em temperaturas mais elevadas (250 a 300°C). Esse efeito pode ser atribuído a modificações na superfície do ZrO<sub>2</sub> que ocorreram durante a etapa de preparação e promoveram

\*email: hharoldoo@gmail.com

diferentes interações entre as espécies de ouro e a superfície do suporte. O catalisador ZNRA não apresentou atividade catalítica na faixa de temperatura estudada.

Palavras-chave: Nanocatalisadores, Óxidos de Zircônio, Nanopartículas de Ouro, WGSR

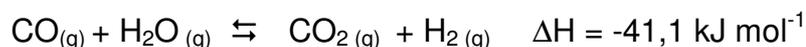
## ABSTRACT

Gold based catalysts have been focus of many investigations. Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts were synthesized and characterized for several techniques. The domain of crystallites obtained by X-ray diffraction and TEM images proved that was obtained nanostructured materials. The materials were tested at the WGS reaction conducted at low temperatures and it was found that gold is the active phase. It was observed that different efficiencies varied with the method for obtaining the support. The ZNA and ZA samples showed better catalytic performance at lower temperatures (190 to 250<sup>0</sup>C) while the ZRA material just presented catalytic activity at higher temperatures (250 to 300<sup>0</sup>C). This effect can be attributed to changes in the surface of the ZrO<sub>2</sub> occurring during the preparation stage and promoted different types of interactions between the gold and the support surface. The ZNRA catalyst showed no catalytic activity in the temperature range studied.

**Keywords:** Nanocatalysts, Zirconium Oxides, Gold Nanoparticles, WGSR.

## Introdução

A reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água, WGSR (*Water Gas Shift Reaction*):



é um processo catalítico largamente utilizado na indústria química, em particular na síntese da amônia e na geração de hidrogênio de alta pureza. Para se obter conversões economicamente viáveis, a reação é conduzida industrialmente em duas etapas. A primeira ocorre na faixa de 350 a 420<sup>0</sup>C, sob condições cinéticas favoráveis e é conhecida como reação de HTS (*High Temperature Shift*), enquanto a outra, chamada de reação de LTS (*Low Temperature Shift*), ocorre a temperaturas inferiores a 250<sup>0</sup>C<sup>1,3</sup>.

Recentemente, a WGSR voltou a ser alvo de interesse da comunidade científica devido ao rápido desenvolvimento das células combustíveis e da necessidade de produção de hidrogênio puro. Além disso, a reação é parte fundamental no processo de tratamento dos gases expelidos na exaustão de automóveis, convertendo monóxido de carbono (CO) e água em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) sendo este utilizado como redutor na remoção de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). A produção de hidrogênio de alta pureza é de grande aplicabilidade como fonte de energia de células combustíveis que surgem como sendo fundamentais para a proteção ambiental já que os produtos de sua combustão são inofensivos<sup>4,5</sup>.

---

Catalisadores a base de ouro têm sido alvo de muitas investigações depois que Haruta et al <sup>6</sup> divulgaram que o ouro depositado na forma de nanopartículas em óxidos metálicos, exibe um excelente desempenho catalítico na reação de oxidação do monóxido de carbono conduzida a baixas temperaturas. O interesse nesses catalisadores é devido à sua potencial aplicação em muitas reações de relevância ambiental e industrial. Em comparação com catalisadores comerciais à base de níquel ou cobre, que operam a 627 ou a 327°C respectivamente, catalisadores a base de ouro suportado em óxidos metálicos surgem como uma alternativa promissora para a reação de LTS pois operam a baixas temperaturas (200°C) <sup>7,8</sup>.

A performance de catalisadores à base de ouro, depende do método de preparação e da escolha do suporte apropriado para obter partículas de ouro bem dispersas na superfície e uma forte interação entre o ouro e o suporte <sup>9,10</sup>.

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores à base de ouro suportado em óxido de zircônio e o desempenho catalítico desses materiais foi avaliado na reação de LTS.

## **Experimental**

Os suportes foram sintetizados via processo sol-gel não hidrolítico, reagindo-se uma solução 1,20 mol L<sup>-1</sup> de oxiclreto de zircônio (ZrOCl<sub>2</sub>) com hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, 25%), para síntese dos suportes da série Z e com uma solução 5,00 mol L<sup>-1</sup> hidróxido de sódio (NaOH) para a síntese dos materiais da série ZN. Os géis obtidos permaneceram no meio reacional por 24 horas, depois foram lavados com água destilada até a completa remoção dos íons cloreto. Em seguida os materiais foram secos á 120°C até a obtenção de massa constante e calcinados ao ar a 500°C por 2 horas. Uma parte do gel seco de cada série foi submetida a um processo de refluxo na solução mãe. Para o refluxo, 20g do gel seco da série Z foi adicionado a 160mL de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, 25%) e para os materiais da série ZN foi utilizado a mesma massa em 300 mL de uma solução 5,00 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, em seguida adicionou-se 300mL de água destilada em ambas as soluções. O material foi refluxado por 48 horas a uma temperatura de 105°C. O material da série Z apresentou um pH final em torno de 7, enquanto que o material da série ZN apresentou pH final em torno de 12. Os materiais foram secos em estufa a 120°C e calcinados ao ar a 500°C por 2 horas. Os quatro suportes obtidos foram denominados de Z e ZN referentes aos materiais sem refluxar e ZR e ZNR para os materiais refluxados.

---

Os catalisadores foram obtidos utilizando-se o método proposto por Ivanova et al <sup>11</sup> baseado na troca aniônica direta das espécies de ouro com os grupos hidroxila da superfície do óxido. Os suportes (Z, ZR, ZN e ZNR) foram impregnados com uma massa adequada de ouro a fim de obter-se 1% do metal. No processo de impregnação, 13mL de solução  $1,4 \times 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$  do ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) foi aquecida em banho de areia até atingir a temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , em seguida acrescentou-se 6,0g do suporte. Com um intervalo de agitação de 30 minutos, os materiais foram mantidos em temperatura constante por 2 horas. Os materiais foram lavados e filtrados a vácuo com 5,2mL de água mili-Q, seco a uma temperatura de  $120^\circ\text{C}$  por aproximadamente 12 horas e calcinado ao ar ( $500^\circ\text{C}$  por 2 horas). Os suportes impregnados foram denominados de ZA, ZRA, ZNA e ZNRA.

Os teores de zircônio e de ouro foram quantificados por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX), as medidas foram conduzidas num equipamento Shimadzu modelo EDX-720. A estrutura cristalina das amostras foi caracterizada por difração de raios-X, as medidas foram conduzidas num aparelho Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando a radiação  $\text{CuK-}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e filtro de níquel. O tamanho médio dos cristais de  $\text{ZrO}_2$  e das partículas de ouro foram obtidos a partir da equação de Scherrer ( $d = K\lambda/\beta\cos\theta$ ).

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos num espectrômetro com transformada de Fourier SHIMADZU SPECTRA IV, na região de  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , com 16 acumulações e métodos de amostragem utilizando pó das amostras diluídas em brometo de potássio.

A determinação da área superficial específica foi realizada através de técnicas de adsorção de nitrogênio (BET), utilizando o Analisador Automático de Adsorção Física Micromeritics, modelo ASAP 2010. Os experimentos foram conduzidos usando-se uma massa de aproximadamente 0,5g. As amostras foram acondicionadas numa cela de quartzo e aquecidas em atmosfera de nitrogênio numa taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $160^\circ \text{C}$  durante 1:15h. Após o período de ativação, executou-se a análise utilizando uma mistura  $\text{N}_2/\text{He}$  30%.

As medidas de Análise Térmica foram realizadas num equipamento TG/SDTA METTLER. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL}/\text{min}$ ) e taxas de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  numa faixa de temperatura de 25 a  $1000^\circ\text{C}$ .

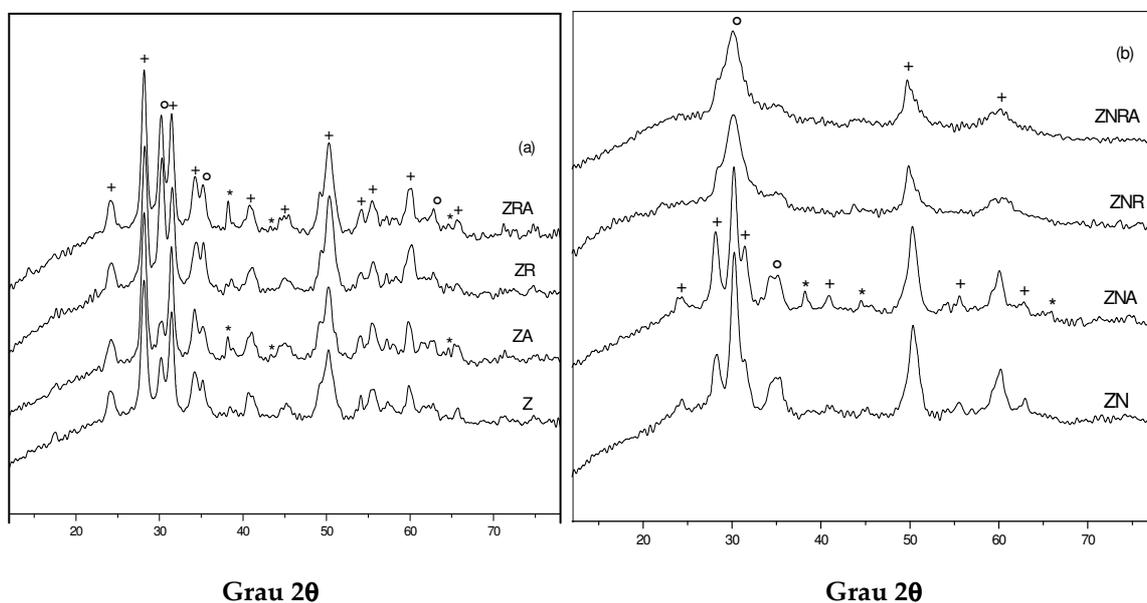
---

As análises por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas usando o microscópio Zeiss CEM 902 com filtro de energia acoplado. As amostras foram preparadas por suspensão aquosa e depositadas em telas de cobre de 300mesh suportadas por filmes de parlódio (acetato de celulose) e carbono. As imagens foram adquiridas usando uma câmara CCD Proscan e software da AnaliSys 3.0®.

Nos experimentos de avaliação catalítica, utilizou-se um teste microcatalítico, com reator de leito fixo operando numa faixa de temperatura de 190 a 300°C, 1 atm, vazão de alimentação de 40 mL/min. e razão molar vapor/gás igual a 0,6. O gás de processo utilizado constitui-se de uma mistura de 11% CO, 7% CO<sub>2</sub>, 40% N<sub>2</sub> e 26% de H<sub>2</sub>, que possui uma composição próxima àquela usada em plantas comerciais.

## Resultados e Discussão

Os resultados de análise química elementar estão ilustrados na Tabela 1, verificou-se que a composição das amostras sintetizadas foi próxima da prevista teoricamente indicando que a rota de síntese utilizada foi adequada para a obtenção dos materiais.



**Figura 1.** Difratogramas de raios – X dos suportes e dos catalisadores, (°) tetragonal, (†) monoclinica, (\*) ouro, (a) série sintetizada com NH<sub>4</sub>OH, (b) série sintetizada com NaOH.

**Tabela 1.** Análise Química Elementar e Área Superficial Específica

Amostra	% Zr	% Au	S (m <sup>2</sup> /g)	Amostra	% Zr	% Au	S (m <sup>2</sup> /g)
ZN	96,20	----	75,3	Z	95,64	-----	76,4

ZNR	96,00	----	92,9	ZR	95,26	-----	75,3
ZNA	95,20	0,85	105,8	ZA	94,88	0,93	92,8
ZNRA	94,42	0,81	101,4	ZRA	94,19	0,88	90,1

A partir dos resultados de difração de raios-X ilustrados na Figura 1a, verificou-se a presença das fases monoclinica e tetragonal do óxido de zircônio em todas as amostras, sendo que a maioria das reflexões é característica da fase monoclinica. Após o processo de impregnação com o ouro, foi possível identificar o aparecimento das reflexões em  $2\theta$  igual a  $38^\circ$ ;  $44,4^\circ$  e  $64,6^\circ$  característica do ouro metálico<sup>12</sup>. Enquanto que na Figura 1b verificou-se que as reflexões ( $2\theta = 24^\circ$ ,  $28^\circ$ ,  $31^\circ$ ,  $42^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $56^\circ$  e  $63^\circ$ ) desapareceram com a utilização de refluxo durante a síntese, provavelmente devido à desorganização da estrutura cristalina com o tratamento. Notou-se ainda, que a reflexão mais intensa apresentada em todos os difratogramas, situada em  $2\theta$  igual a  $30^\circ$ , alargou-se confirmando a referida desorganização. Apenas na amostra ZNA foi possível identificar as reflexões em  $2\theta$  igual a  $38^\circ$ ;  $44,4^\circ$  e  $64,6^\circ$  referentes ao ouro metálico. O ouro apresentou uma estrutura cúbica de fase centrada<sup>12</sup>. Os difratogramas de raios – X indicaram que a nucleação do ouro promoveu uma melhora sutil na cristalização do  $ZrO_2$  visto que alguns picos tornaram-se mais definidos com a presença do metal<sup>13</sup>. De acordo com os valores de área superficial específica apresentados na Tabela 1, notou-se numa tendência geral que a presença do ouro elevou os valores de área superficial específica dos materiais.

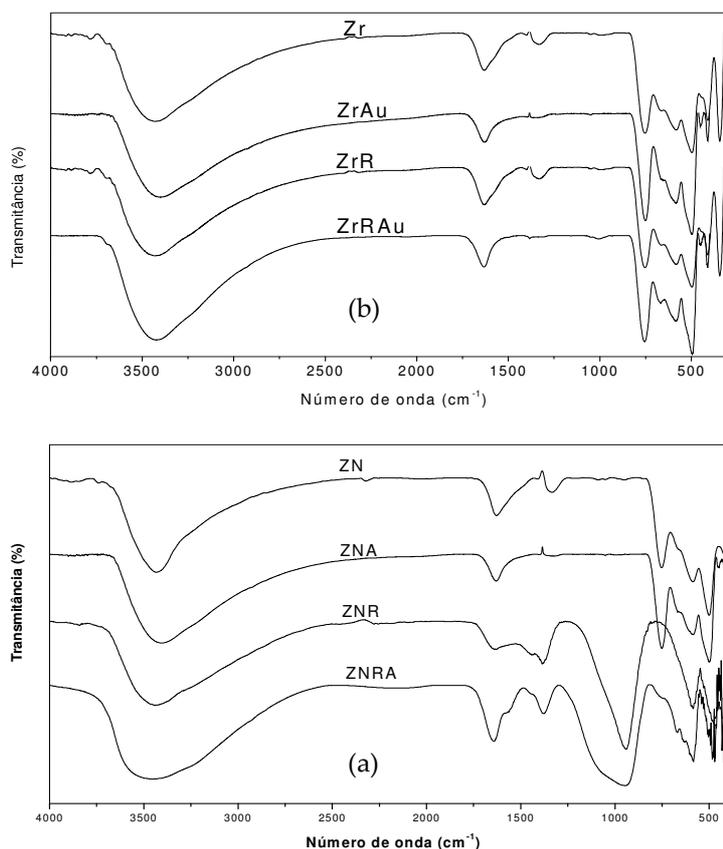
As curvas de TG/DTA dos precursores do suporte sintetizados com hidróxido de sódio evidenciaram perda de massa em duas faixas de temperaturas 50-250 e 250-400°C. A primeira perda de massa corresponde a um pico endotérmico largo centrado em temperaturas inferiores a 100°C, associada a dessorção de água fisicamente adsorvida. O segundo evento de perda de massa, correspondente a um pico exotérmico centrado em 450°C, que pode ser relacionado à desidroxilação do  $ZrOH$  para  $ZrO_2$ <sup>14</sup>. As curvas térmicas TG/DTA dos precursores dos suportes sintetizados com hidróxido de sódio indicaram que o hidróxido de zircônio apresentou um termograma com três zonas distintas de perda de massa de 50 a 450°C. A primeira de 25°C a 60°C e a segunda mais acentuada de 60°C a 140°C originaram dois grandes picos endotérmicos registrados na curva ATD na mesma faixa de temperatura e a terceira zona com perda de massa menos acentuada originou pequenos picos endotérmicos mostrados também pela curva ATD na mesma temperatura. Essas perdas de massa são atribuídas à saída de substâncias voláteis, água adsorvida e água estrutural. O pico exotérmico registrado na curva ATD a

uma temperatura aproximada de 450°C é atribuído à cristalização do material, isso sugere que a zircônia irregular é rearranjada a um crescimento periódico do retículo cristalino<sup>15,16,17</sup>. Com relação aos eventos térmicos dos materiais impregnados com ouro, verificou-se uma perda de massa contínua de 50 a 200°C e um pico endotérmico centrado em 80°C, que pode ser relacionado com a saída de água e voláteis.

A Figura 2 ilustra os espectros FTIR na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> dos sólidos sintetizados. Observou-se em todas as amostras uma banda larga assimétrica localizada por volta de 3400 cm<sup>-1</sup> e uma banda estreita centrada em 1600 cm<sup>-1</sup>, associadas à presença de grupos hidroxila de água adsorvida na superfície do material<sup>18,19</sup>. Na figura 2a pode se observar que o suporte submetido ao refluxo e a respectiva amostra contendo ouro, indicaram que as bandas de absorção foram afetadas pelo tratamento de refluxo. A banda localizada na região de número de onda 950 cm<sup>-1</sup> da série ZN é devido ao estiramento das ligações de grupos hidroxila provenientes do NaOH, já que esses materiais apresentaram pH em torno de 12 comprovando a alta concentração da base. A ausência de uma banda bem definida a 3535cm<sup>-1</sup> característico do espectro de absorção do NaOH cristalino, indica que o excesso de NaOH não está presente como uma fase externa mas sim como parte do espaço interplanar<sup>16</sup>. Notou-se a diminuição da vibração em 3695 cm<sup>-1</sup> dos espectros dos suportes comparados com os materiais suportados com ouro. A referida banda está relacionada ao estiramento das ligações dos grupos OH fortemente ligados à superfície da zircônia, que devem ter origem na decomposição da água. O desaparecimento desta vibração é devido às partículas de ouro adsorvidas na superfície através da formação da ligação do ouro com os OH da superfície do suporte<sup>19</sup>.

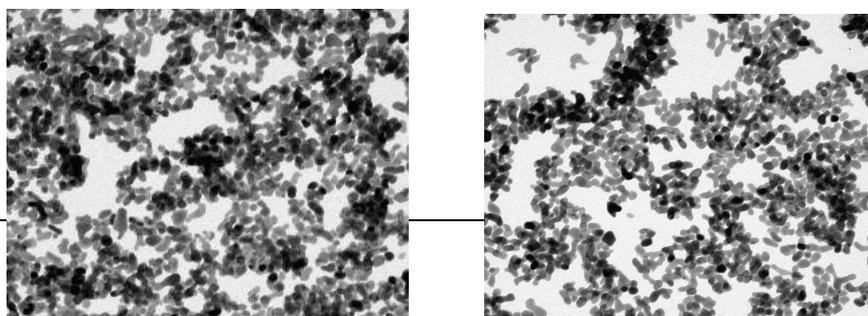
Os espectros no infravermelho na Figura 2 apresentaram uma banda larga centrada a cerca de 3400 cm<sup>-1</sup>, atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila e da água residual presente nos sólidos, além de uma banda fraca a 1638 cm<sup>-1</sup> devido à deformação angular da água. Notou-se, ainda, bandas características da ligação metal-oxigênio no óxido de zircônio, na região de 400 a 750 cm<sup>-1</sup><sup>20</sup>.

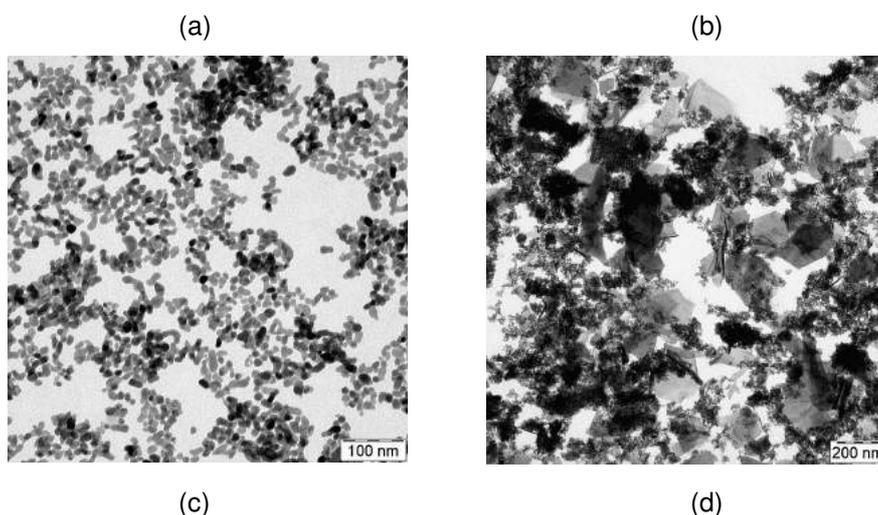
---



**Figura 2.** Espectros no Infravermelho com Transformada de Fourier das amostras. (a) série sintetizada com NaOH, (b) série sintetizada com  $\text{NH}_4\text{OH}$

A partir das imagens de TEM, ilustradas na Figura 3, observou-se uma distribuição heterogênea do tamanho das partículas de  $\text{ZrO}_2$  e de Au. Notou-se uma tendência de algumas partículas se organizarem em pequenos agregados, esse efeito deve ter sido promovido na etapa de calcinação onde as partículas coalesceram e formaram partículas maiores. As amostras ZA, ZRA e ZNA evidenciaram uma morfologia nanoestruturada com partículas variando na faixa de 12 a 25 nm (Figura a). Por outro lado, a amostra ZNRA apresentou uma estrutura com partículas maiores que 100 nm e a tendência de formar grandes agregados (Figura d), esse efeito deve ter sido promovido pela presença dos íons sódio, já que essa amostra apresentou pH em torno de 12 comprovando a alta concentração de NaOH. Provavelmente as presenças dos referidos íons promoveram o processo de coalescência das partículas formando partículas maiores. Observou-se ainda algumas regiões mais escuras que podem ser atribuídas ao ouro devido a sua elevada massa atômica e elevada densidade <sup>21</sup>.



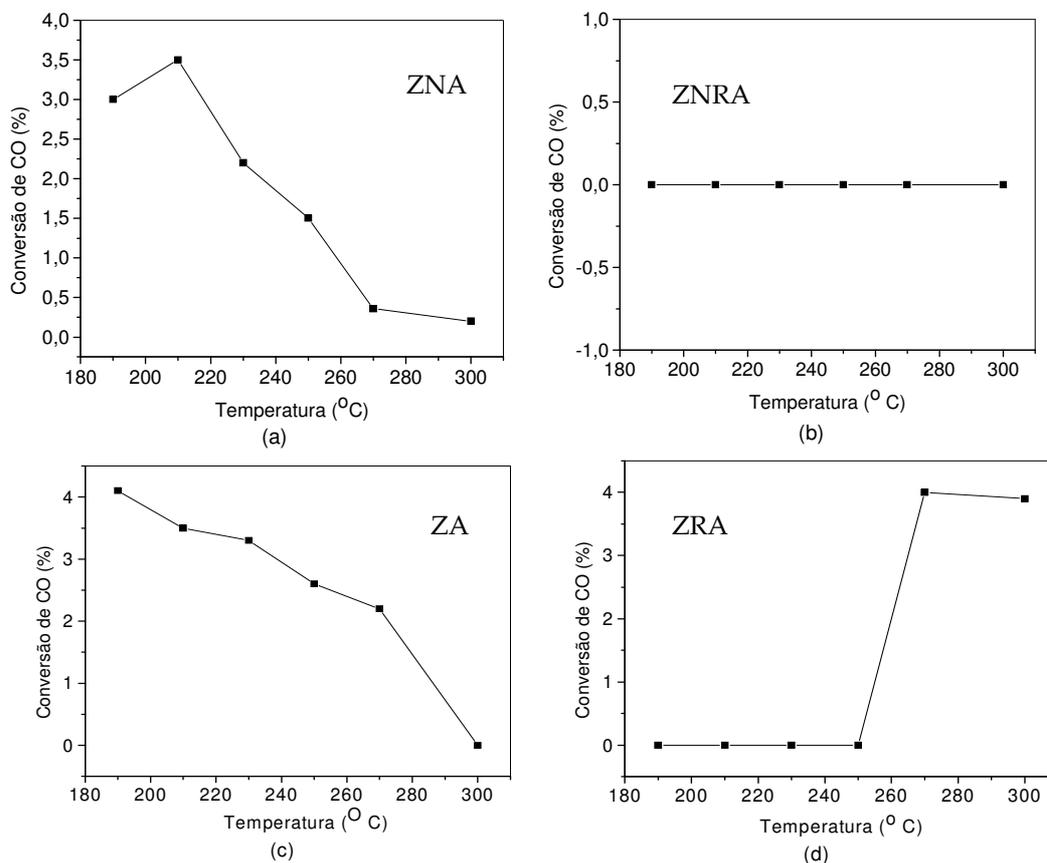


**Figura 3.** Micrografias Eletrônicas de Transmissão: (a) ZA e (b) ZRA, (c) ZNA e (d) ZNRA

Os resultados de desempenho catalítico estão ilustrados na Figura 4. Somente os materiais Au/ZrO<sub>2</sub> foram ativos frente à reação de LTS, a zircônia pura não apresentou atividade catalítica indicando que a fase ativa para a reação foi o ouro. O catalisador ZNA teve melhor desempenho a 210<sup>0</sup>C e a medida que se aumentou a temperatura o referido material foi diminuindo sua performance até desativar completamente a 300<sup>0</sup>C. Por outro lado, a amostra ZNRA não apresentou atividade catalítica na faixa de temperatura estudada. Verificou-se que os materiais ZA E ZRA apresentaram comportamentos contrários com a variação da temperatura da reação. O catalisador ZA teve melhor desempenho em temperaturas mais baixas enquanto no ZRA a performance catalítica foi favorecida por temperaturas mais elevadas. É conhecido que o desempenho catalítico de catalisadores à base de ouro dependem do tamanho da partícula de ouro e do suporte, do tipo de suporte e da interação metal-suporte <sup>22</sup>. As imagens de TEM das amostras ZNA, ZA e ZRA evidenciaram partículas na faixa de 12-25 nm enquanto na amostra ZNRA observou-se partículas grandes, maiores que 100 nm, indicando que estes materiais só são ativos frente à reação de WGS com tamanho de partículas menores. Provavelmente, o processo de refluxo deve ter alterado as características da superfície do ZrO<sub>2</sub> e isso promoveu diferentes interações das partículas de ouro (fase ativa) com o ZrO<sub>2</sub> e o crescimento das partículas. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para explicar a

---

atividade catalítica de catalisadores à base de ouro suportados em óxidos metálicos e já foi comprovado que a atividade catalítica é fortemente influenciada pelo método de preparação dos catalisadores<sup>22, 23</sup>.



**Figura 4.** Diagramas de desempenho catalítico dos catalisadores

## Conclusões

A partir dos resultados obtidos verificou-se que foram produzidos catalisadores nanoestruturados Au/ZrO<sub>2</sub> e que esses materiais foram ativos na reação de WGS conduzida a baixas temperaturas. As amostras ZNA, ZA e ZRA apresentaram uma morfologia nanoestruturada com tamanho médio de partículas variando entre 12 e 25 nm enquanto a amostra ZNRA apresentou tamanho de partículas maiores que 100 nm. O desempenho catalítico variou com o método de preparação do suporte, a amostra ZNA apresentou atividade catalítica frente à reação de WGS conduzida a baixas temperaturas e sua performance catalítica foi melhor em temperaturas inferiores a 270°C. A amostra ZA apresentou melhor performance catalítica a 190°C, enquanto que a ZRA a performance catalítica foi favorecida por temperaturas mais elevadas. O comportamento catalítico dos

materiais obtidos neste trabalho indicou que a morfologia dos sólidos foi determinante para a performance catalítica na reação estudada. Portanto, esses materiais podem vir a se constituir numa alternativa promissora para a reação.

## Referências

- [1] D.S. Newsome, **Catal. Rev. Sci. Eng.** 21 (1980) 275
  - [2] C. Rhodes, G. J. Hutchings and A. M. Ward, **Catal. Today**, 23 (1995) 43
  - [3] V. Idakiev, T. Tabakova, A. Naydenov, Z-Y. Yuan, B-L. Su, **Applied Catalysis B: Environmental**, 63 (2006) 178.
  - [4] Q.Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M.F. Stephanopoulos, **Applied Catalysis B: Environmental**, 56 (2005) 57.
  - [5] T. Tabakova, F. Boccuzzi, M. Manzoli, D. Andreeva, **Applied Catalysis A: General**, 252 (2003) 385.
  - [6] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, **J. Catal.** 115 (1989) 301.
  - [7] J. H. Graham, **Catalysis Today**, 100 (2005) 55.
  - [8] M. Haruta, M. Datè, **Applied Catalysis A: General**, 222 (2001) 427.
  - [9] X. Zhang, H.Wang, B. Xu, **J. Phys. Chem. B**, 109 (2005) 9678.
  - [10] A. T. Bell, **Science**, 299 (2003) 1688.
  - [11] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, **Applied Catalysis A: General**, 267 (2004) 191.
  - [12] A. A. Voevodin; J. J. Hu, J. G. Jones, T. A. Fitz;, J. S. Zabinski, **Thin Solid Films**, 401 (2001) 187-195.
  - [13] V Idakiev *et al.* **Applied Catalysis A: General**, 243 (2003), 25-39.
  - [14] M. Pan, J. R. Liu, M. K. Lu, D. Xu, D. R. Yuan, D. R. Chen, P. Yang, Z. H. Yang, **Therm. Acta**, 376 (2001) 77
  - [15] D. Freitas, C. Kuranaga, A. J. S. Machado, **Cerâmica**, 45 (1999)291, SP, jan./fev.
  - [16] Y.-H Lee. *et al.* **J. of Non-Crystalline Solids**, 351 (2005) 3709-3715.
  - [17] C.-W. Kuo. *Et al.* **J. Alloys Compd.**, (2007) Doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.146.
  - [18] R. Vacassy, L. Lemaire, J.-C. Valmalette, J. Dutta, H. Hofmann, **Journal of Materials Science Letters**,17 (1998) 1665-1667.
  - [19] P. J. B. Marcos, R. H. R. Castro, D. Gouvêa, **Cerâmica**, 47 (2001) 304, SP, out/nov/dic.
-

[20] G. Stefanic, S. Music, A. Sekulic, **Therm. Acta**, 273 (1996) 119.

[21] A. A. Voevodin, J. J. Hu, J. g. Jones, T. A. Fitz, J. S. Zabinski, **Thin Solid Films**, 401 (2001) 187.

[22] N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.K. Nørskov, **Journal of Catalysis** , 233 (2006) 232.

[23] S.H.Wu, X. C. Zheng, S.R. Wang, D.Z. Han, W.P. Huang , S.M. Zhang, **Catal. Lett.**, 97 (2004) 17.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem a FAPESB, CNPq e FINEP pelo suporte financeiro.