

## Análise estrutural de materiais catalíticos a base de CuO/CeO<sub>2</sub> destinados a reação de PROX – Parte I

L. S. Neiva\*, A. N. Simões, A. Bispo, M. A. Ribeiro, L. Gama

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil

(Recebido em 08/10/2010; revisado em 07/12/2010; aceito em 19/03/2011)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Este trabalho relata o processo de síntese de materiais catalíticos de CuO/CeO<sub>2</sub> por meio do método da reação de combustão bem como apresenta uma análise estrutural do material desenvolvido, essa análise estrutural teve como foco principal avaliar a influência da substância dopante (CuO) ao ser incorporada na estrutura da matriz hospedeira que é o CeO<sub>2</sub>. Os materiais catalíticos de CuO/CeO<sub>2</sub> desenvolvidos neste trabalho são destinados a reação de oxidação preferencial do CO (PROX). Estes materiais foram caracterizados por DRX, MEV e por análise textural pelo método BET. De acordo com os resultados, a incorporação do CuO alterou a cristalinidade da estrutura dos materiais catalíticos. Por outro lado, as características morfológicas e texturais não apresentaram diferenças significativas em relação à presença da substância dopante (CuO) na estrutura dos materiais desenvolvidos. A porosidade das estruturas dos materiais catalíticos desenvolvidos é do tipo macroporosa.

**Palavras-chave:** Materiais catalíticos; CuO/CeO<sub>2</sub>; reação de combustão; análise estrutural.

### Abstract:

This work relates the synthesis process of CuO/CeO<sub>2</sub> catalytic materials by a combustion reaction method as well as it introduces a structural analysis of the developed material, this structural analysis had as main focus to evaluate the influence of the doping substance (CuO) when being incorporated in the hostess matrix structure that is CeO<sub>2</sub>. The CuO/CeO catalytic materials developed in this work are destined to preferential oxidation of CO reaction (PROX). The developed materials were characterized by XRD, SEM and textural complete analysis by the BET method. According to the results, the CuO incorporation changed cristallinity of the structure of the catalytic materials. On the other hand, the morphologic and textural characteristics did not showed significant differences regarding the presence of the doping substance (CuO) in the structure of the developed materials. The porosity of the structures of the developed catalytic materials belongs to the type macroporous.

**Keywords:** Catalytic materials, CuO/CeO<sub>2</sub>, combustion reaction, structural analysis.

## 1. Introdução

Os catalisadores de Cu aplicados na reação de oxidação do CO (PROX) têm apresentado vantagens sobre os catalisadores a base de metais nobres com Pt, Pd e Ru, suportados em alumina, tendo em vista os elevados custos intrinsecamente relacionados a estes últimos, além de apresentarem seletividade de oxidação do CO equivalente a destes metais considerados nobres (<50%) [1].

Catalisadores de CuO/CeO<sub>2</sub> têm sido desenvolvidos e apresentados na literatura como uma alternativa bastante promissora para a reação de oxidação preferencial do CO - PROX, tendo em vista os seus excelentes atrativos: baixo custo e elevada seletividade de oxidação do CO [2]. Dentre os catalisadores a base de metais não nobres o catalisador de Cu suportado em CeO<sub>2</sub> tem sido apontado como o melhor

candidato para a reação de oxidação preferencial do CO, pois estes catalisadores podem operar dentro da faixa de temperatura de 100–200°C (valores de temperaturas considerados baixos para esse tipo de reação catalítica) com considerável seletividade, além de serem capazes de tolerar elevadas concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O quando comparados aos catalisadores de metais nobres destinados à mesma aplicação [3].

O catalisador CuO-CeO<sub>2</sub> preparado por meio do método de síntese de co-precipitação teve sua atividade para a oxidação seletiva do CO influenciada pela temperatura de calcinação. O catalisador CuO-CeO<sub>2</sub> formou uma solução sólida de Cu-Ce-O durante o processo de síntese. Entre as amostras calcinadas a 500, 600, 700, 800 e 900°C, a que foi calcinada a 700°C apresentou maior atividade catalítica para a reação de oxidação seletiva do CO devido a maior

\*Email: [lsoutoneiva@yahoo.com.br](mailto:lsoutoneiva@yahoo.com.br). (L. S. Neiva)

estabilidade da solução Cu-Ce-O. Com o aumento na temperatura de calcinação, o CuO foi formado devido à separação de fases. Quando calcinado a 700°C por 4h em ar, o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub> apresentou 100% de conversão com 65% de seletividade a 160°C [4].

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual uma reação exotérmica é usada para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo. Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis na água, e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, garantido uma excelente homogeneização da solução. Os nitratos metálicos reagem com o combustível redutor, resultando na formação de um pó óxido fino, seco, e geralmente cristalino [5].

O objetivo desse trabalho é sintetizar materiais catalíticos de CuO/CeO<sub>2</sub> por meio do método de síntese da reação de combustão, estes materiais catalíticos serão aplicados na reação de oxidação preferencial do CO (PROX). No processo de síntese, a concentração de CuO incorporada ao CeO<sub>2</sub> será variada entre 0 e 0,5 mol com o intuito de se investigar a influência da incorporação do CuO sobre as características da estrutura do CeO<sub>2</sub>.

## 2. Materiais e Métodos

Os materiais catalíticos de CuO/CeO<sub>2</sub> foram sintetizados por meio do método da reação de combustão. Com o objetivo de avaliar a influência da incorporação do óxido de cobre na estrutura da céria (CeO<sub>2</sub>), foi estabelecido que esta substância (CuO) seria empregada nos seguintes valores de concentração 0,0; 0,1; 0,3 e 0,5 mol, e assim ser possível avaliar a influência da substância incorporada sobre as características físicas da estrutura dos materiais catalíticos obtidos. Desta forma, para o processo de síntese destes materiais catalíticos foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de cério [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O] (para Ce<sup>3+</sup>); nitrato de cobre [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O] e uréia [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], todos de alta pureza.

As reações de combustão foram realizadas em cadinho de sílica vítrea como recipiente. Os reagentes foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora, onde o agente oxidante e fonte de cátions (Ce<sup>3+</sup> e Cu<sup>2+</sup>) foram os nitratos cério e de cobre, ambos de alta pureza. Como combustível e agente redutor foi utilizada a uréia. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 [5].

A mistura dos reagentes contida em um cadinho de sílica vítrea foi inserida em um forno mufla pré-aquecido a 500°C, onde inicialmente, foi formada uma solução devido à desidratação dos nitratos e da uréia. O produto da reação de combustão foi desaglomerado e peneirado em malha 325 mesh (44µm), e por fim, foi encaminhado para as caracterizações. Os materiais catalíticos foram submetidos as

seguintes caracterizações: análise estrutural por meio difração de raios-X em um difratômetro SHIMADZU, modelo 6000, com radiação monocromática de cobre, análise morfológica por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, para isso foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Phillips, modelo XL30 FEG, também foi realizada uma análise textural completa por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> por meio do método BET.

A Tabela 1 apresenta os códigos adotados para os materiais catalíticos de composição CuO/CeO<sub>2</sub> obtidos pelo método de síntese da reação de combustão, bem como a quantidade em mol da substância dopante (CuO) e do óxido de cério (matriz hospedeira).

Tabela 1: Códigos adotados para os materiais catalíticos de composição CuO/CeO<sub>2</sub> obtidos por reação de combustão

Códigos adotados	Concentração do CuO (mol)	Concentração do CeO <sub>2</sub> (mol)
C0	0,0	1,0
C1	0,1	0,9
C3	0,3	0,7
C5	0,5	0,5

## 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos materiais catalíticos de composição CuO/CeO<sub>2</sub> obtidos pelo método de síntese da reação de combustão. As amostras (a) C0, (b) C1, (c) C3 e (d) C5 contêm respectivamente 0,0; 0,1; 0,3 e 0,5 mol de óxido de cobre.

De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 1, os materiais catalíticos de composição CuO/CeO<sub>2</sub>, obtidos pelo método de síntese da reação de combustão apresentam duas fases segregadas (CuO e CeCu, Fichas padrões JCPDS 78-0428 e 65-1492, respectivamente) da fase da matriz hospedeira que é CeO<sub>2</sub> (Ficha padrão JCPDS 81-0792) e que está presente de forma majoritária na estrutura do material, como esperado. Mesmo empregando uma concentração muito baixa (0,1 mol) da substância dopante, não foi possível a incorporação total dos íons de Cu na rede da céria (CeO<sub>2</sub>), este fato é evidenciado pela presença das fases segregadas.

Percebe-se que a incorporação do óxido de cobre na estrutura do material catalítico CuO/CeO<sub>2</sub> levou a decréscimos de intensidade e a alargamento dos picos de difração, sugerindo que houve uma redução na cristalinidade da estrutura do material obtido a medida em que a concentração do óxido de cobre foi aumentando. A explicação para isso pode estar na ocorrência de um aumento na deformação da rede cristalina do material catalítico CuO/CeO<sub>2</sub> devido à incorporação do óxido de cobre que parece ter dificultado o processo de ordenamento estrutural do material obtido.

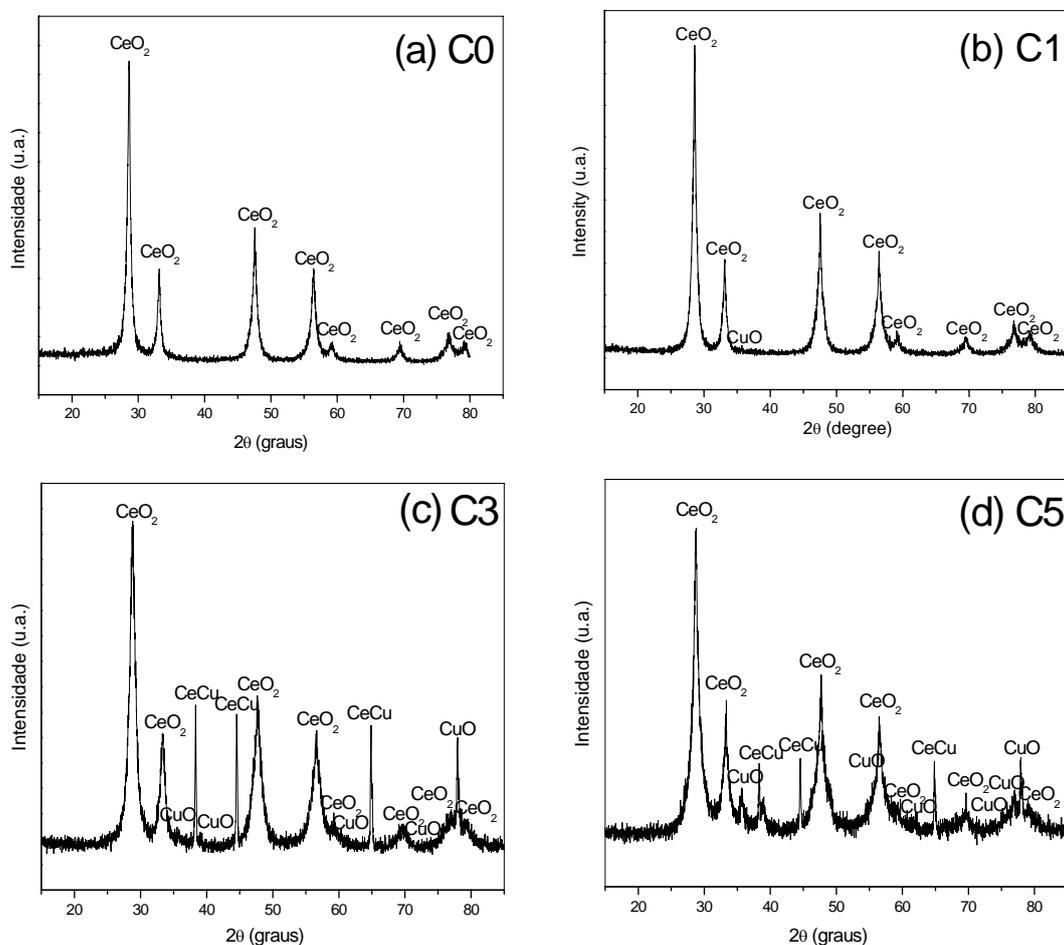


Figura 1: Difratogramas dos materiais catalíticos de composição CuO/CeO<sub>2</sub> obtidos pelo método de síntese da reação de combustão

Todavia, o alargamento dos picos de difração característicos da fase principal pode também estar relacionado com a diminuição do tamanho de cristalito desta fase do material, isto é, quando as fases secundárias se formaram, segregando a estrutura do material, isto possivelmente pode ter promovido a diminuição do tamanho de cristalito da fase principal (CeO<sub>2</sub>). Desta forma, pode-se afirmar que a estrutura do material catalítico desenvolvido tornou-se tanto mais amorfo quanto maior a concentração da incorporação do óxido de cobre empregada na dopagem do mesmo. Esta afirmação tem como base os dados apresentados na Tabela 2.

Um estudo sobre a síntese a avaliação de suportes catalíticos de CeO<sub>2</sub> dopados com cobre também concluiu que a substituição iônica do Ce<sup>3+</sup> por Cu<sup>2+</sup> na estrutura do CeO<sub>2</sub>, altera a cristalinidade do material obtido em função do valor da concentração de cobre inserida no processo de dopagem [6].

Tabela 2: Resultados do tamanho de cristalito e cristalinidade para os materiais catalíticos obtidos pelo método da reação de combustão

Suportes	Tamanho de Cristalito d(113) (nm)	Cristalinidade (%)
C0	16	56
C1	16	51
C3	15	43
C5	12	42

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os materiais catalíticos C0, C1, C3 e C5. As micrografias a seguir apresentam imagens suas imagens com um aumento de 30 000X.

Por meio das micrografias da Figura 2 observa-se que de um modo geral, os materiais catalíticos C0, C1, C3 e C5 apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração das partículas, com formação de ilhas em uma estrutura

perceptivelmente porosa. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado do ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas desse material. Observa-se ainda que os materiais catalíticos desenvolvidos

apresentam uma distribuição do tamanho de aglomerados relativamente homogênea.

Os resultados da análise textural realizada por adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> sobre os materiais catalíticos C0, C1, C3 e C5 estão apresentados em forma de isotermas na Figura 3.

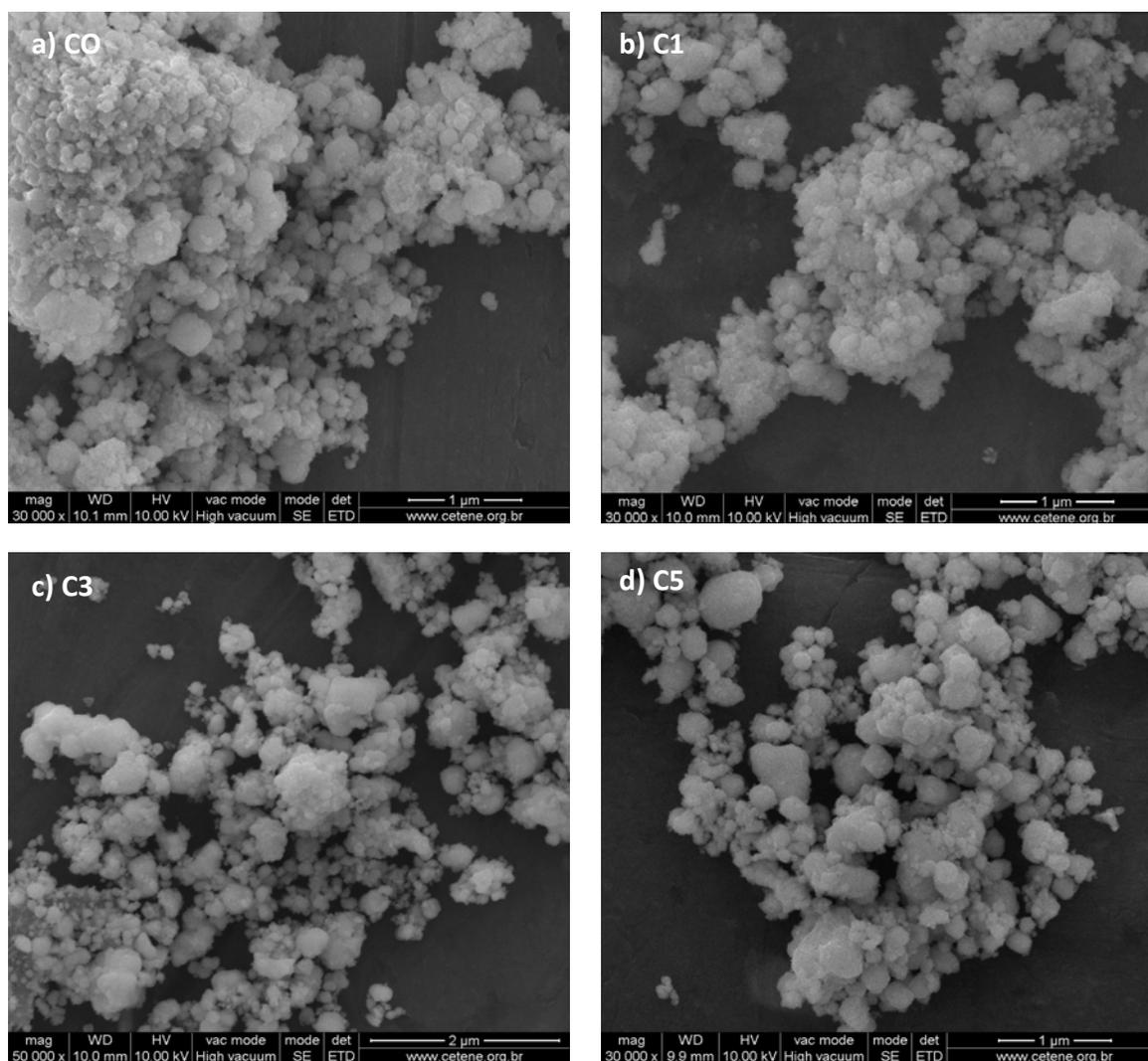


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV para os materiais catalíticos C0, C1, C3 e C5 sintetizados pelo método da reação de combustão. (a) C0, (b) C1, (c) C3 e (d) C5 contêm respectivamente 0,0; 0,1; 0,3 e 0,5 mol de CuO

As isotermas apresentadas na Figura 3 podem ser classificadas como do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC [7], indicando que estes materiais catalíticos apresentam estruturas com natureza mesoporosa (2-50 nm) associadas a macroporos (> 50 nm) e os loops de histerese apresentados também são indícios da presença de mesoporos. Vários outros estudos relacionados ao desenvolvimento de CeO<sub>2</sub> para aplicação na reação catalítica de oxidação preferencial do CO divulgados na literatura apresentam características texturais muito semelhantes às observadas nos

suportes catalíticos obtidos neste trabalho [8-9]. A Figura 4 apresenta os gráficos de distribuição dos valores dos diâmetros dos poros dos materiais catalíticos C0, C1, C3 e C5 obtidos pelo método de síntese da reação de combustão. Embora as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> ilustradas na Figura 3 tenham caracterizado as estruturas dos materiais catalíticos desenvolvidos neste trabalho como mesoporosa associada à macroporos, os gráficos de distribuição de diâmetros de poros mostram que a maior incidência da

presença de poros presentes nestas estruturas estão na faixa de dimensão macroporosa.

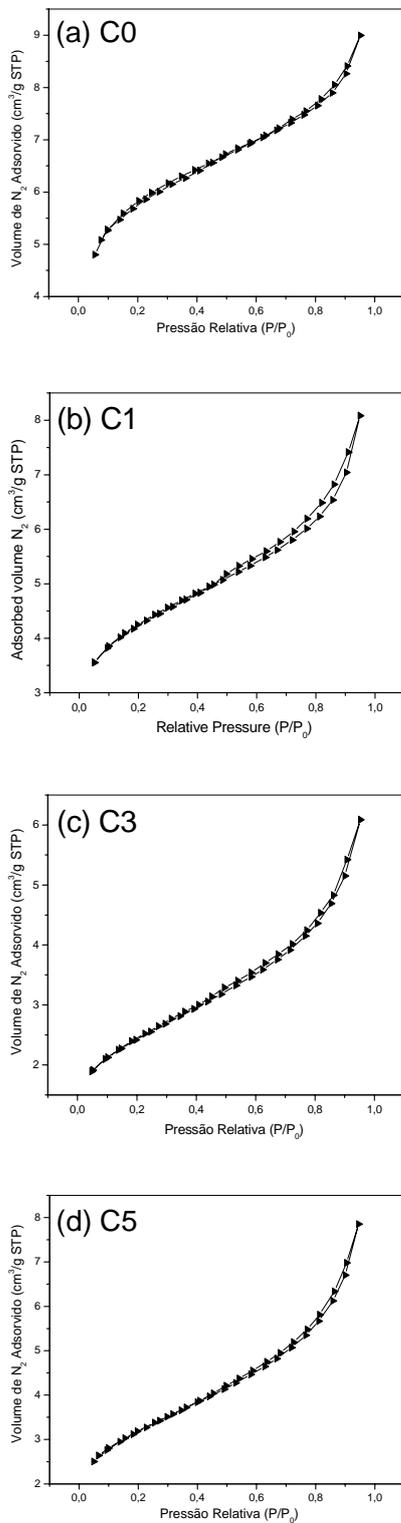


Figura 3: Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> referente aos materiais C0, C1, C3 e C5 obtidos pelo método de síntese da reação de combustão

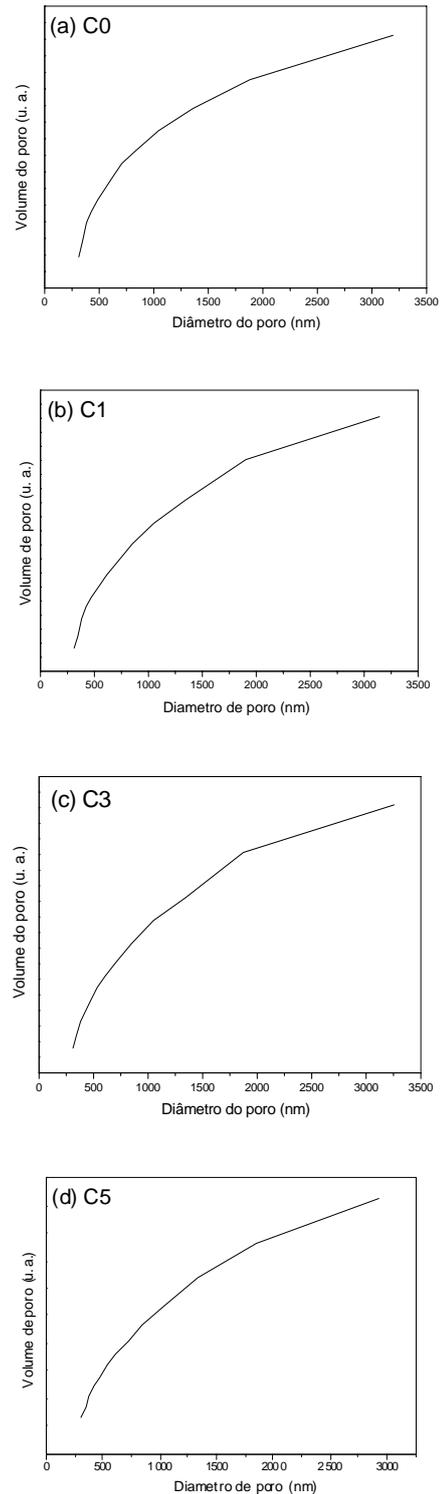


Figura 4: Gráficos de distribuição dos valores dos diâmetros de poros relacionados aos materiais catalíticos C0, C1, C3 e C5 obtidos pelo método de síntese da reação de combustão

#### 4. Conclusões

De acordo com os resultados, o efeito da dopagem do CeO<sub>2</sub> com CuO foi mais evidente nas características estruturais, especificamente no tocante aos percentuais de cristalinidade que tornaram-se menores a medida em que o valor da concentração da substância dopante (CuO) aumentou. Por outro lado, os valores dos tamanhos de cristalito apresentaram uma variação discreta entre 12 e 16 nm entre as amostras analisadas. As características morfológicas e texturais não apresentaram diferenças significativas em relação à presença da substância dopante na estrutura no material desenvolvido. De acordo com a distribuição dos valores dos diâmetros dos poros, ficou concluído que os materiais catalíticos desenvolvidos neste trabalho apresentaram estrutura com dimensões majoritariamente macroporosa.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP/PRH-25 pelo suporte financeiro aplicado na realização desta pesquisa.

#### Referências

- [1] Avgouropoulos, G.; Ioannides, T.; Papadopoulou, C.; Batista, J.; Hocevar, S.; Matralis, H. K. A comparative study of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst for the select oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen, *Catalysis Today*, v. 75, p. 157-167, 2002.
- [2] Wolf, A.; Schüth, F. A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts; *Applied Catalysis A: General*, v. 226, p. 1-2, 2002.
- [3] Avgouropoulos, G.; Papavasiliou, J.; Ioannides, T.; Prox reaction over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst with reformat gas containing methanol, *Catalysis Communications*, v. 9, n. 7, p. 1656–1660, 2008.
- [4] Jung, C. R.; Han, J.; Nam, S. W.; Lim, T-H.; Hong, S-A.; Lee, H-I. Selective oxidation of CO over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst: effect of calcinations temperature, *Catalysis Today*, v. 93, p. 183-190, 2004.
- [5] Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxider mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [6] Neiva, L. S.; Costa, A. C. F. M.; Mascarenhas, A. J. S.; Gama, L. Catalytic supports of CeO<sub>2</sub> doping with copper: Synthesis and Evaluation, Proceedings of 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials, Proceedings ICAM 2009, CD-ROM, 2009.
- [7] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-610, 1985.
- [8] Qiang, G.; Meiling, W.; Yuan, L.; Xue, B. Mesoporous CeO<sub>2</sub> Supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts for CO Preferential Oxidation in H<sub>2</sub>-Rich Gases, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 28, p. 953-957, 2007.
- [9] Moretti, E.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Talon, A.; Montanari, T.; Busca, G.; Rodrigues-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Frattini, R. One-Step Synthesis of a Structurally organized mesoporous CuO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for the preferential CO oxidation, *Applied Catalysis A: General*, v. 335, p. 46-55, 2008.