



PRPG | Pró-Reitoria de Pós-Graduação
PIBIC/CNPq/UFPG-2009

SÍNTESE DE CATALISADORES NANOMÉTRICOS PELO MÉTODO PECHINI PARA REAÇÃO PREFERENCIAL DE CO (PROX)

Adriana Bispo do Nascimento¹, Laédna Souto Neiva³, Lucianna da Gama Fernandes Vieira²

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver suportes catalíticos do tipo $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ para serem aplicados na reação catalítica de oxidação preferencial do CO (PROX). A análise estrutural mostrou a formação de fases segregadas da fase majoritária (CeO_2). O valor da concentração do elemento dopante (Cu) não influenciou nos aspectos morfológicos dos suportes catalíticos obtidos. A análise textural revelou que os suportes catalíticos desenvolvidos apresentam estrutura com natureza mesoporosa.

Palavras-chave: suporte catalítico, método Pechini, reação de oxidação preferencial do CO.

SYNTHESIS NANOSIZE CATALYSTS BY PECHINI FOR PROX REACTION

ABSTRACT

This work had the objective to develop catalytic support of the type $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ to be applied in the preferential reaction oxidation of CO (PROX). The structural analysis showed the presence segregated phases of the majority phase (CeO_2). The value of amount the dope element (Cu) did not influence on aspects morphologic of catalytics supports obtained. The textural analysis revealed that the catalytics supports developed presents mesoporous nature structure.

Keywords: catalytics supports, Pechini method, preferential reaction oxidation of CO.

INTRODUÇÃO

Muitos métodos de síntese química são empregados na obtenção de pós cerâmicos, dentre estes o método dos precursores poliméricos (método Pechini) tem sido muito investigado no intuito de melhorar as características dos pós, uma vez que permite a síntese de pós cerâmicos com controle preciso de estequiometria, boa sinterabilidade e controle do tamanho das partículas e da morfologia dos pós. Pechini (1967), desenvolveu uma síntese química baseada em poliésteres a partir de citratos baseada na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado, usando ácidos hidrocarboxílicos (como ácido cítrico ou ácido maleico), e um álcool polihidróxi, como o etileno glicol [1]. O mérito maior desse processo é obter um precursor polimérico homogêneo, composto de moléculas poliméricas ramificadas em que os cátions se encontram uniformemente distribuídos e com a mesma estequiometria dos metais constituintes nos óxidos finais [2].

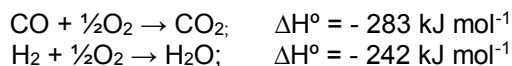
¹ Aluna de Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: bispoadriana19@hotmail.com

³ Engenheira de Materiais, Doutoranda do PPGCEMat, Bolsista do PRH-25, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: lsoutoneiva@yahoo.com.br

² Engenheira Química, Profa. Doutora, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: lucianna@dema.ufcg.edu.br

A purificação do hidrogênio, onde a concentração de CO é reduzida para níveis de ppm, pode ser feita por métodos como purificação com membrana, metanação catalítica e oxidação seletiva catalítica do CO. O processo de membrana de separação de H₂ baseado na difusão de hidrogênio a alta ou baixa temperatura é caro e exige alta pressão [3]. Entre esses métodos, a oxidação preferencial de CO ou seletiva do CO é o processo mais promissor, pois é um método simples e de custo baixo [4-5].

A oxidação preferencial do CO (Prox) é um método favorável para a eliminação de CO nos gases ricos em H₂. O método consiste em acrescentar oxigênio no processador a fim de oxidar preferencialmente CO em vez de H₂ [6-7]. As principais reações que ocorrem nesse sistema são as seguintes:



Um catalisador indicado para a reação de Prox deve apresentar: (a) elevada atividade e seletividade de oxidação para o CO em vez de hidrogênio, (b) resistência a desativação por dióxido de carbono e água produzidos no curso da reação e (c) operação em uma vasta faixa de temperatura, para evitar problemas de controle de uma temperatura precisa [8].

Desta forma, este trabalho tem por objetivo desenvolver suportes catalíticos de CeO₂ dopado com Cu pelo método de síntese Pechini e avaliar a influência da dopagem por meio das caracterizações estrutural, morfológica e textural. Os suportes catalíticos desenvolvidos serão destinados a reação de oxidação preferencial do CO.

MATERIAL E MÉTODOS

Os suportes catalíticos Ce_{1-x}Cu_xO₂ foram sintetizados pelo método de síntese dos precursores poliméricos, denominado de método Pechini e diferentes concentrações (x) do elemento dopante (cobre) foram empregadas nas sínteses destes suportes catalíticos visando-se avaliar a influência da concentração deste elemento nas características físicas, estruturais e principalmente catalíticas dos materiais obtidos.

No processo de síntese pelo método Pechini foram empregados os seguintes reagentes: Ácido Cítrico [C₆H₈O₇]; Nitrato de Cobre [Cu(NO₃)₂.3H₂O]; Nitrato de Cério [Ce(NO₃)₂.3H₂O] e Etilenoglicol [C₂H₄(OH)₂], todos de alta pureza.

O procedimento empregado para a obtenção dos suportes catalíticos pelo método de síntese Pechini seguiu a seqüência do fluxograma ilustrado na Figura 1.

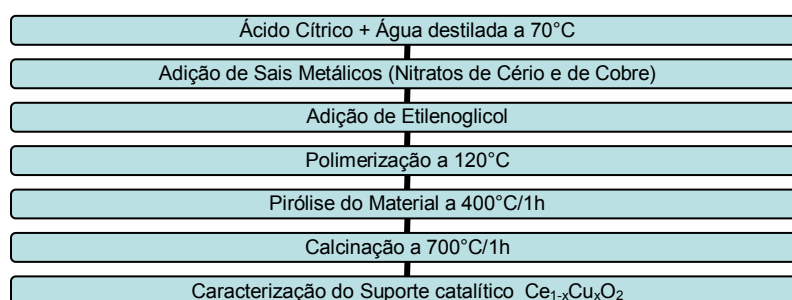


Figura 1 - Fluxograma representativo do procedimento de síntese dos suportes catalíticos Ce_{1-x}Cu_xO₂ pelo método Pechini.

Caracterizações

Os suportes catalíticos desenvolvidos foram encaminhados para as caracterizações descritas a seguir.

Caracterização Estrutural

Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma poderosa ferramenta na análise estrutural, fornecendo detalhes sobre a natureza e alguns parâmetros do retículo cristalino. Os dados de difração de raios-X analisados neste trabalho foram obtidos em um difratômetro SHIMADZU, modelo 6000, com radiação monocromática de cobre pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Caracterização Textural

A análise textural completa com isotermas foi obtida através da adsorção/dessorção de nitrogênio, utilizando um porosímetro Quantachrome, modelo NOVA 3200, pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. Para a análise dos resultados foi utilizada a teoria desenvolvida por Braunauer, Emmet e Teller (BET).

A adsorção gasosa de N_2 a 77K é rotineiramente usada para caracterizar materiais porosos com diâmetros de poro entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados de microporos [9]. Esta técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações como a área superficial, volume do poro, morfologia e distribuição do tamanho dos poros [10].

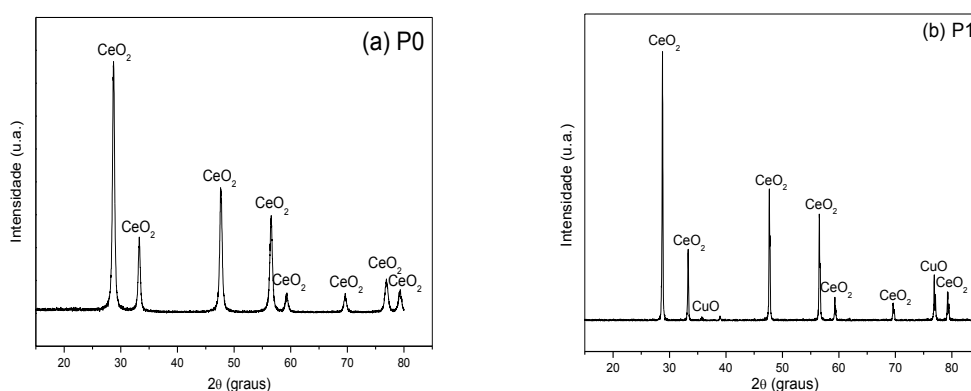
Caracterização Morfológica

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada no estudo da morfologia dos aglomerados de partículas do suporte catalítico, utilizando um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30 FEG, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMa/UFSCar. Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultra-som. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta-amostra, o qual foi recoberto com ouro para realização da análise.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os difratogramas dos suportes catalíticos de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$, com a concentração (x) de Cu variando entre 0,5 e 0,1 mols, obtidos pelo método de síntese Pechini. Os suportes foram denominados segundo o valor da concentração de Cu contido nos mesmos. Desta forma, os suportes catalíticos P1, P2, P3, P4 e P5 contêm respectivamente 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mols de Cu.



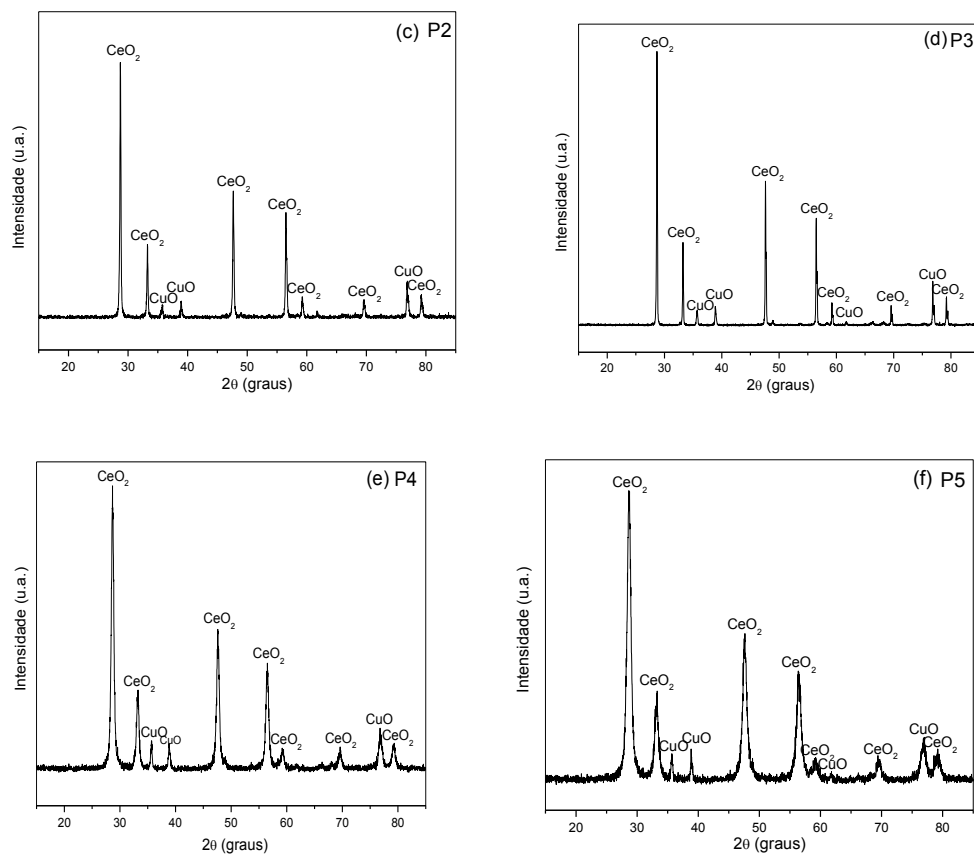


Figura 2 – Difratomogramas dos suportes catalíticos de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$, obtidos pelo método Pechini. (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P4 e (f) P5 contêm respectivamente 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mol de Cu.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 2, todos os suportes catalíticos de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ apresentam duas fases (CeO_2 e CuO) em suas estruturas, porém todos apresentam a fase CeO_2 (Ficha padrão JCPDS 81-0792) como fase majoritária. Isto já era esperado, tendo em vista que esta é a fase da matriz hospedeira. O suporte P1 que contém a menor concentração de Cu dentre os suportes analisados, apresentou por sua vez, a menor quantidade da fase secundária CuO (Ficha padrão JCPDS 78-0428), que corresponde a fase constituída pelo elemento dopante. A grande definição e clareza dos picos de difração são características de uma estrutura que apresenta alto grau de ordenação atômica, isto é, apresenta considerável percentual de cristalinidade.

A Tabela 1 a seguir apresenta os valores referentes ao tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede determinados por meio dos dados de DRX para os suportes catalíticos obtidos pelo método Pechini. Os tamanhos de cristalito são nanométricos para todas as dopagens de cobre. Não há influência definida do efeito do cobre no tamanho de cristalito. Como os pós foram queimados a uma mesma temperatura, esse fator foi mais preponderante para os valores constantes de tamanho de cristalito do que a quantidade de cobre na amostra. A análise para determinação dos parâmetros de rede constatou que todas as amostras apresentam estrutura atômica com simetria cúbica, ou seja, os vetores de direções cristalográficas a , b e c apresentam as mesmas dimensões.

Comparando os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo método Pechini com relação a composição do cério puro (P0) com os valores dos parâmetros das amostras referentes ao cério dopado com Cu observa-se que a substituição do Ce^{3+} por Cu^{2+} causou uma leve variação na rede romboédrica do óxido de cério, ou seja, houve uma pequena expansão nos valores dos vetores a , b e c . Esta expansão nos vetores é vista como um indicativo de que houve uma alteração na rede do CeO_2 , talvez pela ocorrência da substituição parcial dos íons Ce^{3+} por Cu^{2+} .

Tabela 1 - Resultados do tamanho de cristalito, cristalinidade e parâmetros de rede determinados para os suportes catalíticos obtidos pelo método Pechini.

Suportes	Tamanho de Cristalito d(113) (nm)	Cristalinidade (%)	Parâmetro de Rede (Å)		
			a	b	c
P0	20	77	5,4132	5,4132	5,4132
P1	21	74	5,4109	5,4109	5,4109
P2	17	71	5,4301	5,4301	5,4301
P3	14	69	5,4393	5,4393	5,4393
P4	19	69	5,4415	5,4415	5,4415
P5	17	64	5,4479	5,4479	5,4479

A seguir, a Figura 3 ilustra o resultado da avaliação morfológica realizada nos suportes catalíticos P0, P1, P2, P3, P4 e P5 por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todas as micrografias a seguir apresentam suas respectivas imagens com um aumento de 30.000X.

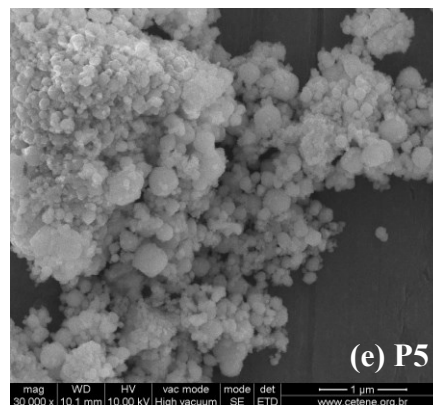
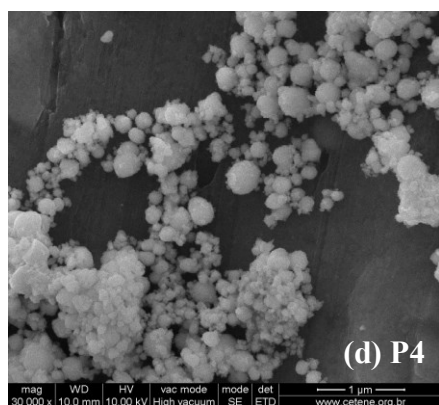
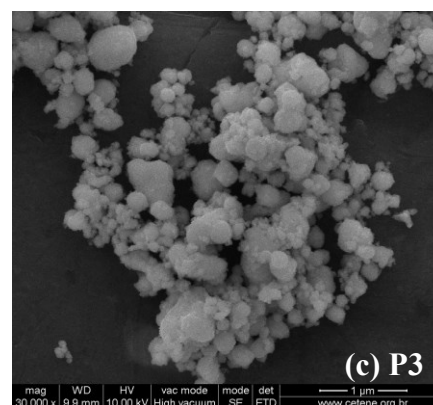
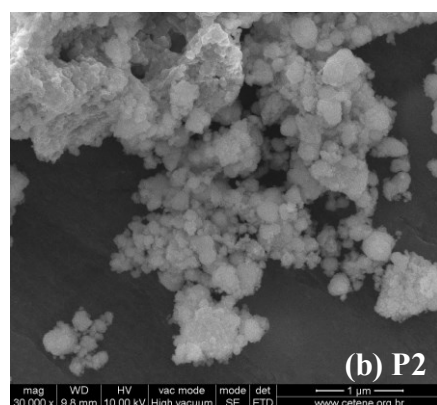
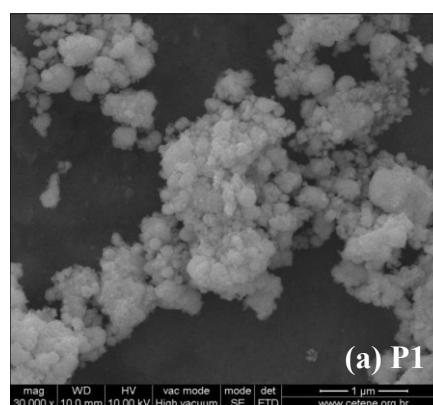
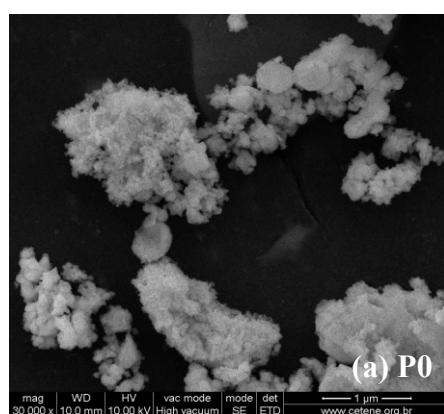
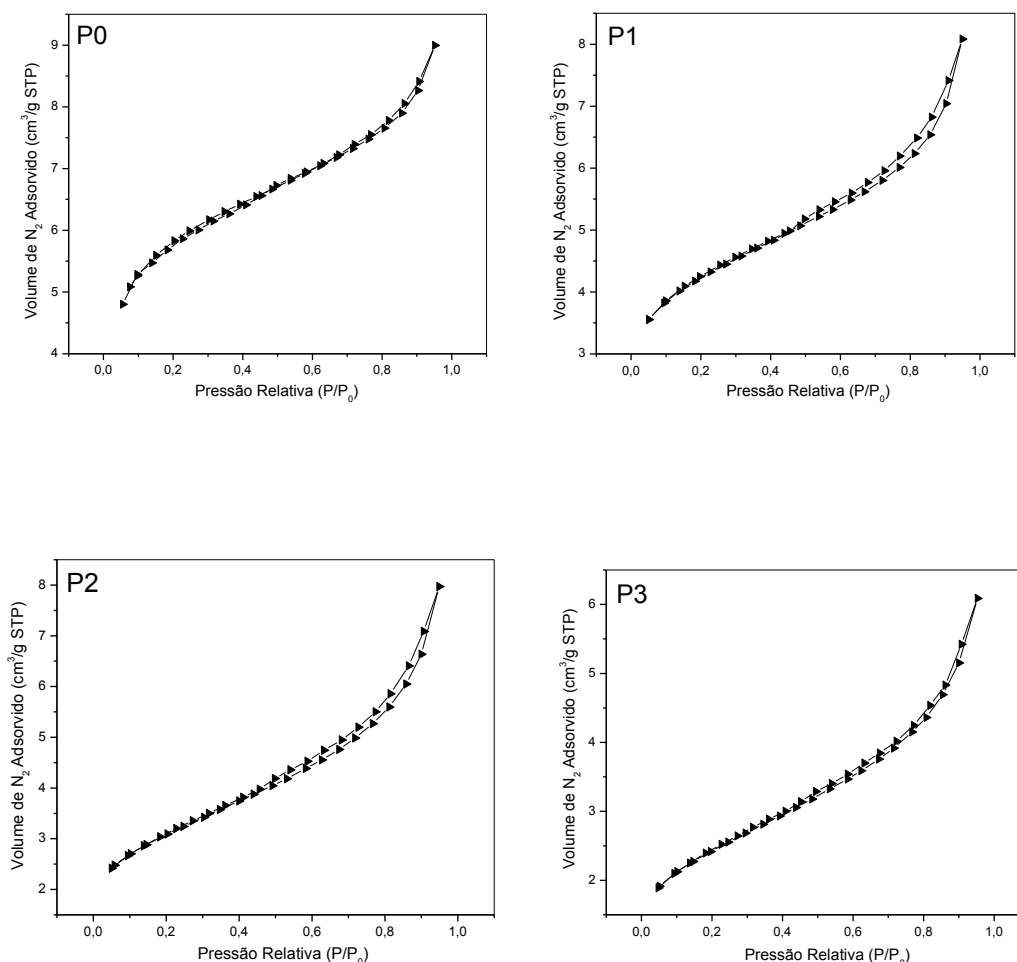


Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV para os suportes catalíticos de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ sintetizados pelo método Pechini. (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P4 e (f) P5 contêm respectivamente 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 moles de Cu.

Por meio das micrografias da Figura 3 observa-se que de um modo geral, os suportes catalíticos P0, P1, P2, P3, P4 e P5 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 suportes analisados apresentam uma distribuição do tamanho de aglomerados relativamente homogênea, característica de estruturas que apresentam consideráveis percentuais de cristalinidade. Isto é, os resultados desta análise morfológica confirmam os resultados apresentados nos difratogramas.

Não foram observadas diferenças significativas entre os aspectos morfológicos apresentados por estes suportes catalíticos, de forma que é possível afirmar que a concentração do elemento dopante empregada na estrutura do CeO_2 não levou a alterações consideráveis neste aspecto.

Os resultados da análise textural apresentados em forma de isotermas de adsorção-desorção de N_2 estão ilustrados na Figura 4.



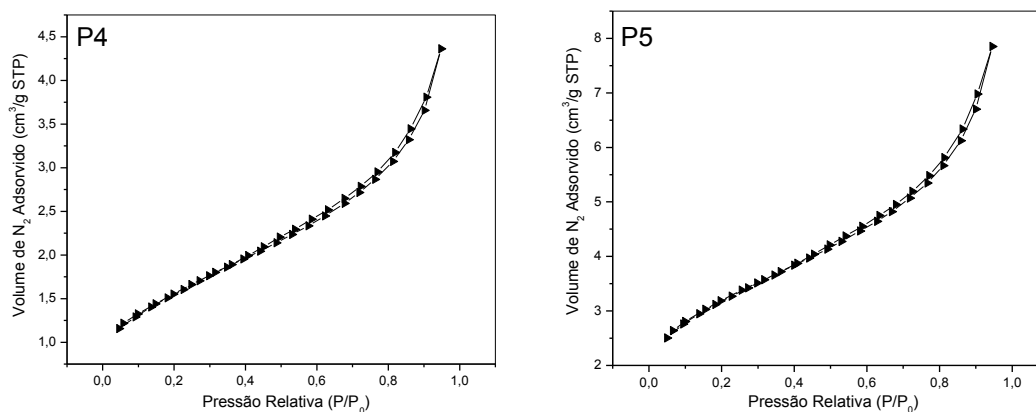


Figura 4 – Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ referente aos resultados texturais dos suportes catalíticos P0, P1, P2, P3, P4 e P5 obtidos pelo método Pechini.

As isothermas apresentadas na Figura 4 podem ser classificadas como do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC [11], indicando que estes suportes catalíticos são materiais com natureza mesoporosa. Vários outros estudos relacionados ao desenvolvimento de CeO₂ 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 [12-13].

A Tabela 2 a seguir apresenta os valores referentes as características texturais como área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros, todas essas características foram obtidas pelo método BJH.

Tabela 2 – Valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros obtidos pelo método BJH.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	V _p (nm)	D _p (nm)
P0	76,48	0,01242	3,112
P1	80,03	0,01618	3,446
P2	79,26	0,01423	3,818
P3	80,55	0,01528	3,440
P4	87,60	0,01711	3,826
P5	81,06	0,02056	3,442

De acordo com os valores apresentados na Tabela 2 os valores médios dos diâmetros de poros das amostras P0, P1, P2, P3, P4 e P5 são de dimensões mesoporosas (2-50nm). Estes valores confirmam os resultados apresentados pelas isothermas da Figura 7. Os valores da área superficial e do volume de poros destas amostras não apresentaram variações significativas com relação ao processo de dopagem com Cu.

CONCLUSÕES

O método Pechini de síntese de pós cerâmicos levou a obtenção de suportes catalíticos com a composição Ce_{1-x}Cu_xO₂ onde a concentração x do elemento dopante (Cu) variou entre 0,5 e 0,1 mols, com o objetivo de se avaliar a influência da quantidade da fase secundária CuO nas características estruturais e no desempenho catalítico deste material. No entanto, esta análise será levada a efeito nas próximas caracterizações. Os resultados da caracterização por difração de raios-x mostrou a presença de duas fases nas estruturas dos suportes sintetizados neste trabalho, tais fases (CeO₂ e CuO) já eram esperadas, uma vez que uma corresponde a fase da matriz hospedeira e a outra a fase é constituída pelo elemento dopante, respectivamente. Os tamanhos de cristalito não variaram com a dopagem de cobre. A análise morfológica mostrou que os suportes catalíticos apresentaram uma distribuição relativamente homogênea do tamanho de aglomerados de partículas, característica de estruturas que apresentam consideráveis percentuais de cristalinidade. A análise textural revelou que os suportes catalíticos desenvolvidos apresentam estrutura com natureza mesoporosa.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PECHINI, M. P. ; Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same form a capacitor. U.S., 1967.
- [2] LESSING, P.A. "Mixed-cation oxide powders via polymerization precursors", *Ceram. Bull.*; p.785, 1989.
- [3] ARANDA, D. A. G., MARQUES, P., NOVA, G. D., RODRIGUES, A. C. C., SOUZA, M. M. V. M., LOPES, I. S. E. e PASSOS, F. B. Catalisadores à base de platina para a oxidação seletiva de CO, In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Instituto Brasileiro de Petróleo, 2003.
- [4] RAU G. H. Possible use of Fe/CO₂ fuel cells for CO₂ mitigation plus H₂ ad electricity production , *Energy Conversion and Management*, vol. 45, p. 13-14, 2003.
- [5] MANASILP, A. and GULARI, E. "Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysis for fuel cell applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 37, p. 17-25, 2002.
- [6] AVGOUROPOULOS, G., IONANNIDES, T., PAPADOPOULOU, C., BATISTA, J., HOCEVAR, S., MATRALIS, H.K. "A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO-CeO₂ catalyst for the select oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen", *Catalysis Today*, v. 75, p.157-167, 2002.
- [7] FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANNA, D. A., Thermodynamic analysis of hydrogen production by stem reforming of ethanol via response reactions; *International Journal of Hydreneer.*, 25, p. 31-45, 2000.
- [8] POZDNYAKOVA, O.; TESCHNER, D.; WOOTSCH, A.; KROEHNERT, J.; STEINHAEUER, B.; SAUER, H.; TOTH, L.; JENTOFT, F.; C.; KNOP-GERICKE, A.; PAAL, Z.; SCHLOGL, R.; *J Catal*, 237(1), 1, 2006.
- [9] FLORY, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, Chapter IX, 1953.
- [10] GREGG, S. J.; SING, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2ª Edition, Academic Press, London, 1982.
- [11] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J.Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, 57, (4), (1985), 603.
- [12] G. Qiang, W. Meiling, L. Yuan, B. Xue, Mesoporous CeO₂ Supported Co₃O₄ Catalysts for CO Preferential Oxidation in H₂-Rich Gases, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 28, p. 953-957, 2007.
- [13] E. Moretti; M. Lenarda; L. Storaro; A. Talon; T. Montanari; G. Busca; E. Rodrigues-Castellón; A. Jiménez-López; M. Turco; G. Bagnasco; R. Frattini, One-Step Synthesis of a Structurally organized mesoporous CuO-CeO₂-Al₂O₃ system for the preferential CO oxidation, *Applied Catalysis A: General*, v. 335, p. 46-55, 2008.