



PRODUÇÃO DE H₂ DE ALTA PUREZA SOBRE CATALISADORES DE Ce_{1-x}Cu_xO₂ OBTIDOS POR METODOS DE SÍNTESE DISTINTOS: COMBUSTÃO E PECHINI

Ana Karoliny Lemos Bezerra¹; Francisco Diassis Cavalcanti da Silva²; Thiago Augusto de Oliveira³, Laédna Souto Neiva⁴

¹ Universidade Federal do Cariri, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – karolinylemos@hotmail.com

² Universidade Federal do Cariri, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – francisco.dias2@hotmail.com ³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo – thiago-augustto@hotmail.com ⁴ Universidade Federal do Cariri, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - laedna@cariri.ufc.br

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo desenvolver materiais cerâmicos para serem utilizados na produção de um fluxo de H₂ de alta pureza por meio da reação catalítica de PROX. Para isso foram sintetizados catalisadores do tipo Ce_{1-x}Cu_xO₂ por meio de dois métodos de síntese distintos: método da reação de combustão e método Pechini. Faz parte dos objetivos deste trabalho avaliar a influência dos métodos de síntese empregados sobre as características estruturais e, principalmente catalíticas, dos materiais obtidos. De acordo com os resultados, o método Pechini mostrou eficiência expressiva na obtenção de materiais cerâmicos do tipo Ce_{1-x}Cu_xO₂ com características estruturais mais homogêneas e, portanto, mais facilmente previsíveis e controláveis. Já o método da reação de combustão mostrou-se mais rápido e tão eficiente quanto o Pechini para a obtenção dos mesmos materiais. Com relação ao desempenho catalítico, na reação de PROX, dos materiais desenvolvidos neste trabalho, os métodos de síntese empregados não exerceram influência expressiva, isto é, as amostras de catalisadores sintetizadas por ambos os métodos apresentaram atividades catalíticas muito similares e equivalentes. De tal forma que o método da reação de combustão pode, portanto, ser exaltado nesse trabalho graças a sua praticidade e economicidade.

Palavras-chave: catalisadores, produção de H₂, reação de combustão, método Pechini, reação de PROX.

1. INTRODUÇÃO

Um dos piores contaminantes da atmosfera é óxido de carbono emitido por combustíveis automotivos. Nesse sentido, a utilização de fontes de energia não-poluentes em sistemas de transporte é completamente viável. A atual preocupação mundial com as questões ambientais tem direcionado as pesquisas para redução nas emissões de óxidos de carbono, de enxofre e de nitrogênio[POLATO, 1989].

O gás natural é a maior fonte de hidrogênio, uma vez que cerca de 95% desse gás é constituída pelo metano. Devido à grande abundância desse insumo, ele é a principal fonte de produção de hidrogênio e de gás de síntese,

uma mistura formada por monóxido de carbono e hidrogênio, amplamente usada em processos petroquímicos e de petróleo[FARRAUTO, 2007].

Devido o monóxido de carbono ser um poderoso veneno da maioria dos catalisadores o processo da oxidação preferencial (*carbon monoxide preferential oxidation*, CO-PROX) do monóxido de carbono[SCHÖNBROD, 2009] é o método mais simples, eficiente e econômico para reduzir a concentração de monóxido de carbono até um nível de 100 ppm[MONYANON, 2010]. Esses processos de obtenção de hidrogênio de alta pureza acima mencionados empregam materiais cerâmicos capazes de tornar a modificação mais rápida e mais eficaz – os catalisadores.



Dentre os sistemas catalíticos que envolvem metais não nobres, o sistema catalítico CuO-CeO₂ tem sido apontado como o melhor candidato para a reação de remoção preferencial do CO em combustíveis fósseis reformados. Este sistema é capaz de operar na reação de PROX em uma larga faixa de temperatura 100-200°C com alta seletividade. Além de serem estáveis nas condições reacionais do processo de PROX e são capazes de tolerar elevadas concentrações de CO₂ (produzido na reação de PROX) e de H₂O. Comparados aos tradicionais catalisadores destinados a PROX baseados em Pt, o sistema CuO-CeO₂ exibe atividade e seletividade superiores. O bom desempenho catalítico desse sistema é explicado pela forte interação que existe entre o óxido de cério usado como suporte e uma boa dispersão do cobre sobre a céria, a dispersão provavelmente é feita na forma de clusters de óxido de cobre[NEIVA, 2011; KARIMI *et al.* 2013].

Hoje, a maior parte do hidrogênio é usada como insumo na indústria química e petroquímica. Suas utilizações também incluem as indústrias metalúrgicas, eletrônicas e farmacêuticas. O hidrogênio é descrito por muitos pesquisadores como principal combustível para suprimento da necessidade mundial de energia futura. Como o hidrogênio é o elemento mais abundante do universo, ele poderá ser usado como um combustível para a geração de energia elétrica por meio de processos limpos como as células combustíveis ou utilizados como combustível ecologicamente correto para automóveis ou ainda como combustível limpo para aquecedores de ambientes domésticos ou de trabalho[NEIVA, 2011].

Com base neste contexto, o objetivo deste trabalho é desenvolver catalisadores de óxido de cério dopados com cobre do tipo Ce_{1-x}Cu_xO₂ por meio de dois métodos de síntese distintos: reação de combustão e Pechini. Após a síntese, os catalisadores supracitados serão encaminhados para caracterizações estruturais e também para os testes catalíticos, especificamente, na reação de oxidação preferencial do CO (PROX) no intento de produzir um fluxo de H₂ de alta pureza.

2. METODOLOGIA

O desenvolvimento da metodologia deste trabalho foi dividido em duas etapas. Basicamente, o diferencial entre as duas etapas foi o método de síntese empregado para a preparação das amostras de catalisadores. As amostras de catalisadores produzidas em ambas as etapas da metodologia são constituídas por óxido de cério dopado com cobre e foram obtidas na forma de pó cerâmico, constituído por partículas nanométricas. De forma simplificada, pode-se apresentar a composição das amostras de catalisadores

produzidas neste trabalho como Ce_{1-x}Cu_xO₂. Onde o valor x, referente à concentração do elemento dopante, Cu, assumiu os valores de 0,0 (zero) e 5,0 (cinco) mols.

1.1 Primeira etapa

Na primeira etapa foram produzidas duas amostras de catalisadores por meio do método de síntese da reação de combustão. A amostra isenta de cobre, isto é, que contém concentração de elemento dopante igual a zero foi denominada de C0. Por sua vez, a amostra que contém concentração de elemento dopante igual a 5,0 mols foi denominada de C5.

As amostras C0 e C5 foram, então, sintetizadas dentro de um cadinho de sílica vítrea, como recipiente. Para isso foram utilizados os seguintes precursores: nitrato de cério [Ce(NO₃)₃.6H₂O]; nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂.3H₂O] e uréia [CO(NH₂)₂], A uréia de fabricação Vetec e os demais de fabricação Aldrich. No entanto, todos P.A.

Inicialmente, nesta etapa, a mistura de reagentes foi realizada dentro do cadinho, formando uma mistura redutora, onde o agente oxidante e fonte de cátions (Ce³⁺ e Cu²⁺) foram os nitratos de cério e de cobre. Como combustível e agente redutor foi utilizado a uréia. A quantidade mássica de cada reagente foi determinada por cálculos estequiométricos; a proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1[Jain *et al.*, 1981]. O cadinho de sílica vítrea, contendo a mistura de reagentes, foi inserido em um forno mufla pré-aquecido a 500°C onde, inicialmente, foi formada uma solução devido à desidratação dos nitratos e da uréia. Com a continuidade do aquecimento, houve um aumento da viscosidade da referida solução, formando bolhas e dando início à volatilização de gases, volatilização esta que culmina com a combustão (ignição). O tempo médio de duração de uma síntese por reação de combustão foi de 4,5 minutos (contado a partir do instante da introdução do cadinho no interior do forno mufla até o fim da ignição) para a obtenção de uma amostra de catalisador, na forma de pó cerâmico, e o tempo médio de duração da chama da combustão durou em torno de 30 segundos. A reação de combustão foi concluída com o cessar da chama.

Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos leves e porosos) permaneceu no interior do forno mufla a 500°C por 10 minutos para a eliminação dos prováveis voláteis remanescentes. Em seguida, o produto da reação de combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em malha 325 mesh (44µm) e, por fim, este produto (na forma de pó) foi



encaminhado para as caracterizações. O peneiramento é a etapa final desta etapa da metodologia de obtenção das amostras de catalisadores C0 e C5 e, no caso deste trabalho, o produto obtido neste peneiramento já é a amostra de catalisador na composição teórica desejada.

Na Tabela 1 estão apresentadas as composições das duas amostras de catalisadores produzidas na primeira etapa da metodologia por meio do método de síntese da reação de combustão.

Tabela 1 - Composições das amostras de catalisadores sintetizadas por meio do método da reação de combustão.

Código da Amostra	Composição da Amostra	Concentração do elemento Dopante (mol)
C0	CeO ₂	0,0
C5	Ce _{0,5} Cu _{0,5} O ₂	5,0

2.2 Segunda etapa

Na segunda etapa foram produzidas outras duas amostras de catalisadores. Dessa vez, por meio do método de síntese Pechini. Nesta etapa, a amostra isenta de cobre, isto é, a que contém concentração de elemento dopante igual a zero foi denominada de P0. Por sua vez, a amostra que contém concentração de elemento dopante igual a 5,0 mols foi denominada de P5.

Para a síntese das amostras P0 e P5 foram, então, utilizados os seguintes reagentes: ácido cítrico [C₆H₈O₇]; nitrato de cério [Ce(NO₃)₃.6H₂O]; nitrato de cobre [Cu(NO₃)₂.3H₂O] e etilenoglicol [C₂H₄(OH)₂], todos P.A. e de fabricação Aldrich.

A quantidade mássica empregada de cada reagente, no procedimento da síntese, foi previamente determinada por meio de cálculos estequiométricos para obtenção da fase desejada - Ce_{1-x}Cu_xO₂. A relação de ácido cítrico/cátions metálicos foi de 3:1 moles. Assim como na primeira etapa, os cátions metálicos, Ce³⁺ e Cu²⁺, foram fornecidos pelos nitratos de cério e cobre, respectivamente. Foi utilizado um Becker de 600 mL como recipiente para a preparação das amostras P0 e P5 pelo método Pechini. Para isso, inicialmente foram aquecidos 200 mL de água deionizada no referido Becker sobre uma placa aquecedora até 70°C. Nesta temperatura foram adicionados todos os reagentes de forma fracionada, sob agitação constante de um agitador magnético. Após a completa adição dos reagentes já mencionados, o etilenoglicol foi adicionado à mistura, em uma proporção de 40%, em percentual mássico, em relação ao ácido cítrico (valor determinado por cálculos estequiométricos). Em seguida, para possibilitar a ocorrência das reações de esterificação e poliesterificação, para a formação de uma resina polimérica, a temperatura

da placa aquecedora foi elevada para 120°C; temperatura ideal para a polimerização da resina. A resina formada foi pirolisada a 400°C, por 8 horas, para eliminar o excesso de matéria orgânica oriunda do etilenoglicol e, em seguida, encaminhada para a etapa de calcinação a 700°C por 3 horas. O objetivo desta etapa de calcinação é promover a eliminação da concentração remanescente de matéria orgânica e, principalmente, promover a formação da fase desejada (Ce_{1-x}Cu_xO₂) na estrutura do material desenvolvido.

O produto desta etapa de calcinação é o catalisador com a composição desejada, na forma de pó cerâmico.

Na Tabela 2 estão apresentadas as composições das duas amostras de catalisadores produzidas na segunda etapa da metodologia por meio do método de síntese Pechini.

Tabela 2 - Composições das amostras de catalisadores sintetizadas por meio do método Pechini.

Código da Amostra	Composição da Amostra	Concentração do elemento Dopante (mol)
P0	CeO ₂	0,0
P5	Ce _{0,5} Cu _{0,5} O ₂	5,0

Não foi necessária a realização de uma etapa exclusiva para a impregnação da fase ativa sobre o substrato ou suporte cerâmico catalítico; etapa comumente presente em processos de preparação de catalisadores. Nesse trabalho, o sistema catalítico Ce_{1-x}Cu_xO₂ foi sintetizado por completo por meio de ambos os métodos de síntese empregados na metodologia.

2.3 Caracterizações

Os catalisadores sintetizados neste trabalho foram submetidos às análises de caracterizações por difração de raios X (DRX), com refinamento pelo método de Rietveld, para identificação das fases formadas, determinação dos tamanhos dos cristalinos e parâmetros de rede; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (forma e tamanho) dos aglomerados das partículas unitárias. O valor da área superficial das partículas das amostras analisadas foi determinado pelo método BET com adsorção/dessorção física de gás N₂ sobre as partículas.

As condições do teste catalítico foram às seguintes: vazão total do gás igual a 100 mL min⁻¹; composição da carga gasosa a ser processada igual a 70% H₂, 1% O₂, 1% CO e 28% He; a faixa de temperatura do teste variou entre 50 a 210°C em intervalos de 40°C. Foi utilizada 100 mg de amostra do catalisador cerâmico produzido neste



trabalho, a amostra foi introduzida no reator em U com auxílio de funil de vidro e espátulas de laboratório. As condições do pré-tratamento das amostras foram às seguintes: 300°C por 1 hora em atmosfera de He com fluxo de 30 mL min⁻¹. Os efluentes reacionais foram analisados em um cromatógrafo a gás Perkin Elmer Clarus 500, utilizando uma coluna capilar Carboxen (30 m x 0,32 mm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas referentes aos dados da difração de raios X, coletados antes (referência) e após (experimental) o refinamento pelo método de Rietveld, para as amostras de catalisadores de composição Ce_{1-x}Cu_xO₂, obtidas pelo método de síntese da reação de combustão, estão apresentados na Figura 1.

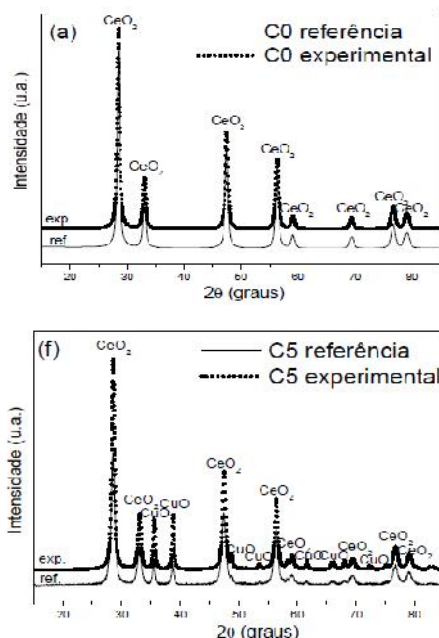


Figura 1: Difratogramas de raios-x das amostras de catalisadores, de composição Ce_{1-x}Cu_xO₂, sintetizadas pelo método da reação de combustão.

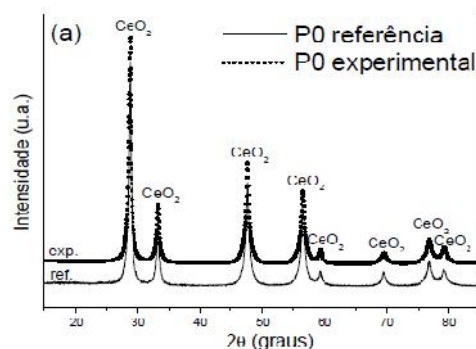
As características das estruturas cristalinas determinadas por meio do método de Rietveld para estas amostras de catalisadores estão apresentadas na Tabela 3. A amostra C0 apresentou a fase CeO₂ e sistema cristalino cúbico, percentual mássico de 100% e tamanho do cristalito de 28nm. As fases CeO₂ e CuO da amostra C5 apresentaram, respectivamente, o sistema cristalino cúbico e monoclinico, percentual mássico de 72,5% e 27,6% e o tamanho do cristalito de 26,7nm e 50,1nm. De acordo com a quantificação das fases formadas nas estruturas analisadas, observa-se que a fase predominante, em todas as amostras, é a céria (CeO₂). A

amostra C0 constituída por CeO₂ sem a presença do elemento dopante Cu, apresenta-se com uma estrutura monofásica, isto é, uma estrutura constituída por uma única fase, CeO₂. Na amostra de catalisador dopada com 0,5 mols de Cu, amostra C5, sua respectiva estrutura apresenta a céria como fase predominante, mas associada à presença da fase segregada CuO, devido ao elemento dopante; como pode ser observado nos resultados apresentados a seguir. Comparando os valores dos parâmetros de rede determinados para a composição do óxido de cério puro (C0) com o valor dos parâmetros da amostra referentes ao óxido de cério dopado com 0,5 mols de Cu (C5), observa-se que a substituição do íon Ce³⁺ por Cu²⁺ causou uma leve alteração no retículo cristalino cúbico do óxido de cério, ou seja, houve uma pequena variação nos valores dos vetores dos eixos cristalográficos *a*, *b* e *c*. Esta variação nos valores dos vetores em função da presença do Cu é vista como uma evidência de que houve uma alteração na rede do CeO₂, certamente pela ocorrência da substituição parcial dos íons Ce³⁺ por Cu²⁺.

Tabela 3: Resultados da quantificação das fases e demais características estruturais determinadas por meio do método de Rietveld para as amostras de catalisadores sintetizadas pelo método da reação de combustão.

Catalisador	Fase	Parâmetro de rede (Å)			
		A	B	C	B(°)*
C0	CeO ₂	5,4118	=	=	
C5	CeO ₂	5,4095	=	=	
	CuO	4,6843	3,4230	5,1276	99,4

Os difratogramas referentes aos dados da difração de raios-X, coletados antes (referência) e após (experimental) o refinamento pelo método de Rietveld, para as amostras de catalisadores de composição Ce_{1-x}Cu_xO₂, obtidas pelo método de síntese Pechini, estão apresentados na Figura 2.



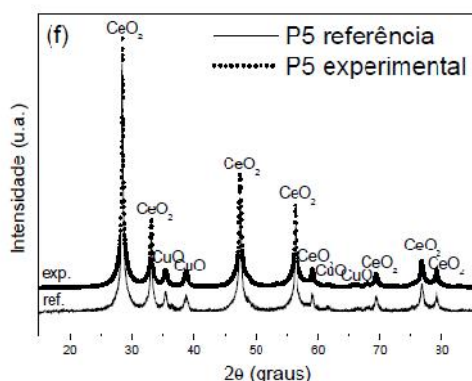


Figura 2: Difratomogramas de raios-x das amostras de catalisadores, de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$, sintetizadas pelo método Pechini.

De acordo com esses difratogramas, observa-se que a quantificação das fases formadas nas estruturas tanto na amostra P0 quanto na amostra P5, apresenta a céria (CeO_2) como fase predominante. No difratograma referente a amostra P5, observa-se que a céria está presente como fase majoritária; no entanto, a mesma encontra-se associada à traços de uma fase segregada, identificada como CuO . A formação desta fase segregada é atribuída, obviamente, à introdução do elemento dopante.

Por meio do método de Rietveld a amostra P0 apresentou a fase CeO_2 e sistema cristalino cúbico, percentual mássico de 46,1% e 53,9% e tamanho do cristalito de 14,5nm e 41,1nm. A fase CeO_2 da amostra P5 apresentou sistema cristalino cúbico, percentual mássico de 48,1% e 37,9% e tamanho do cristalito de 7,3nm e 55,5nm e a fase CuO também da amostra P5 apresentou sistema cristalino monoclinico, percentual mássico de 14% e tamanho do cristalito de 20,6nm. Observando os dados apresentados na Tabela 4 pode-se constatar que também nas amostras de catalisadores sintetizadas pelo método Pechini, a substituição parcial dos íons Ce^{3+} por Cu^{2+} causou uma leve alteração nos valores dos parâmetros de rede do retículo cristalino atômico do CeO_2 , como pode ser conferido ao comparar-se os valores dos parâmetros de rede pertencentes às amostras P0 e P5.

Tabela 4: Resultados da quantificação das fases e demais características estruturais determinadas por meio do método de Rietveld para as amostras de catalisadores sintetizadas pelo método Pechini.

Catalisador	Fase	Parâmetro de rede (Å)			
P0	CeO_2	a	B	c	(°)*
		5,4106	=	=	
		5,4106	=	=	

P5	CeO_2	5,4166	=	=	
	CuO	5,4117	=	=	
		4,6833	3,4329	5,1302	99,25

Os resultados da avaliação morfológica realizada nas amostras de catalisadores C0 e C5, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), estão ilustrados na Figura 3.

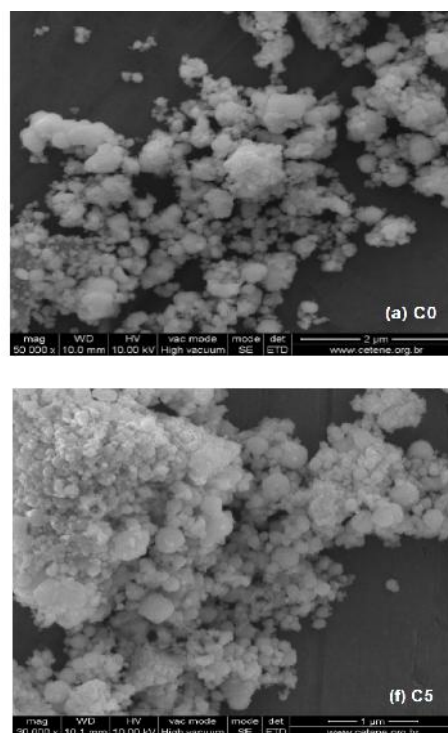


Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras de catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ sintetizadas pelo método da reação de combustão.

Por meio das micrografias ilustradas na Figura 3 observa-se que de um modo geral, as amostras de catalisadores C0 e C5, apresentam uma forte tendência a um estado de aglomeração das suas partículas unitárias, com formação de ilhas que constituem estruturas perceptivelmente porosas. Esse aspecto morfológico mostra-se muito apropriado sob o ponto de vista das potenciais propriedades catalíticas que são esperadas para esses materiais, tendo-se em vista que é necessário que o material catalítico apresente uma estrutura porosa para otimizar a sua interação com a carga gasosa ($H_2 + CO$) que estará em processamento no momento da ocorrência do processo reacional. Observa-se ainda que as amostras de catalisadores analisadas apresentam uma distribuição dos tamanhos de aglomerados de partículas



relativamente homogênea. Não foram observadas diferenças significativas entre os aspectos morfológicos apresentados pelas amostras C0 e C5, de forma que é possível afirmar que o processo de dopagem com Cu não alterou as características morfológicas dos aglomerados de partículas unitárias dos materiais obtidos.

As micrografias referentes aos resultados da análise morfológica, realizada por microscopia eletrônica de varredura, para as amostras de catalisadores P0 e P5, estão ilustradas na Figura 4.

Os aspectos morfológicos dos aglomerados de partículas unitárias das amostras P0 e P5, obtidas pelo método Pechini, não apresentaram diferenças expressivas dos aspectos observados nas micrografias da Figura 4. No entanto, fazendo-se uma observação minuciosa, é possível perceber que os aglomerados de partículas destas amostras apresentam tamanhos ainda mais uniformes e, aparentemente, são constituídos por partículas mais finas.

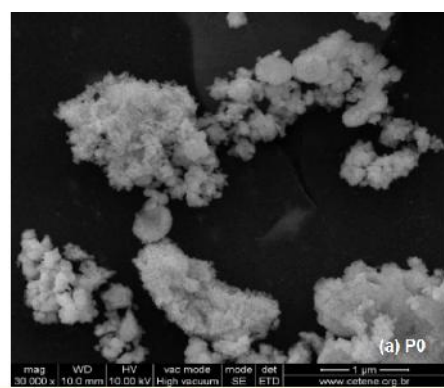


Figura 4 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras de catalisadores de composição $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ sintetizadas pelo método Pechini.

Segundo os resultados da análise textural realizada nas amostras C0 e C5, por meio de adsorção e dessorção de N_2 , com base no método BET, as isotermas destas duas amostras podem ser classificadas como tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC[NEIVA, 2011]. Isto indica que

estas amostras de catalisadores são materiais com natureza mesoporosa (diâmetro médio dos poros entre 2 e 50 nm) associada à presença de macroporos (diâmetro médio superior a 50 nm). O loop de histerese apresentado nas isotermas das amostras C0 e C5, em ambos os casos entre 0,45 e 0,95 P/P0, é do tipo H3. Este tipo de histerese também revela a presença de poros de dimensões meso que, em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas[Figueiredo e Ribeiro, 1987]. Estudos relacionados ao desenvolvimento de CeO_2 para aplicação na reação catalítica de oxidação preferencial do CO divulgados na literatura apresentam características texturais muito semelhantes às observadas nos catalisadores obtidos neste trabalho[NEIVA, 2011; NEIVA e GAMA, 2010; KARIMI *et al.* 2013].

As isotermas plotadas com os dados coletados durante a adsorção e a dessorção de N_2 , nas amostras de catalisadores P0 e P5, sintetizadas pelo método Pechini, podem ser classificadas como tipo III, de acordo com a classificação IUPAC[NEIVA, 2011], este tipo de isoterma caracteriza materiais porosos com natureza predominantemente macroporosa. O loop de histerese apresentado nas isotermas das amostras P0 e P5, em ambos os casos entre 0,45 e 0,95 P/P0, é do tipo H3, revelando a presença de poros, em geral, formados pela associação de agregados não rígidos de partículas[Figueiredo & Ribeiro, 1987].

A Tabela 5 apresenta os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros para as amostras C0 e C5, sintetizadas por reação de combustão. De acordo com os dados apresentados pode-se verificar que a área superficial da amostra dopada com cobre é menor que a área superficial da amostra isenta de dopagem. Isso é um indicativo que a introdução do elemento dopante alterou o retículo cristalino da estrutura hospedeira, como já havia sido previamente diagnosticado pela difração de raios-x realizada nestas amostras, essa alteração além de distorcer valores dos parâmetros de rede, certamente, induziu as partículas unitárias a agregarem-se tendendo à ocorrência de coalescência das partículas, culminando em partículas de maior tamanho ao término do processo de síntese. A tendência à agregação das partículas foi evidentemente favorecida pela introdução dos íons Cu^{2+} , que por possuírem raio iônico menor do que os íons Ce^{3+} , certamente ficaram foram adsorvidos pelos cristallitos do retículo de CeO_2 , aumentando o tamanho dos mesmos. Por essa razão, explica-se o menor valor da área superficial apresentado pela amostra C5 em comparação à amostra C0. Como a amostra C5 apresenta maior volume de poros isso é um indicativo de que esta amostra apresentará melhor desempenho catalítico do que a amostra C0, haja



vista que a presença de poros otimiza o contato da carga em processamento com o material catalítico. O resultado do teste catalítico poderá confirmar esta premissa. Com relação ao diâmetro médio de poros, determinado pelo método BJH, as duas amostras apresentam-se como macroporosas (> 50 nm).

Tabela 5 – Valores de área superficial (S_{BET}) determinada pelo método BET e valores de volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) determinados pelo método BJH para as amostras de catalisadores sintetizadas pelo método da reação de combustão.

Catalisadores	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(nm)$	$D_p(nm)$
C0	46	0,01242	382
C5	26	0,02056	346

A Tabela 6 apresenta os valores de área superficial (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) para as amostras P0 e P5, sintetizadas pelo método Pechini.

Tabela 6 – Valores de área superficial (S_{BET}) determinada pelo método BET e valores de volume de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) determinados pelo método BJH para as amostras de catalisadores sintetizadas pelo método Pechini.

Catalisadores	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_p(nm)$	$D_p(nm)$
P0	17	0,02373	385
P5	14	0,02251	383

De acordo com os valores apresentados na Tabela 6, os valores médios dos diâmetros de poro (D_p) das amostras P0 e P5 são de dimensões macroporosas. Confirmam as informações reveladas pelas isotermas destas duas amostras analisadas. No que se refere a influência exercida pela dopagem com Cu, sobre os valores das características texturais das estruturas de P0 e P5, observa-se que no caso destas amostras sintetizadas pelo método Pechini, a introdução do elemento dopante não levou a alterações significativas. Isto é, as amostras de catalisadores sintetizadas pelo método Pechini apresentaram uma homogeneidade maior nas características texturais de suas estruturas em comparação as amostras sintetizadas por reação de combustão.

A representação gráfica dos resultados da análise da redução termoprogramada (TPR) realizada nas amostras de catalisadores C0 e C5, sintetizadas por reação de combustão, estão apresentadas na Figura 5.

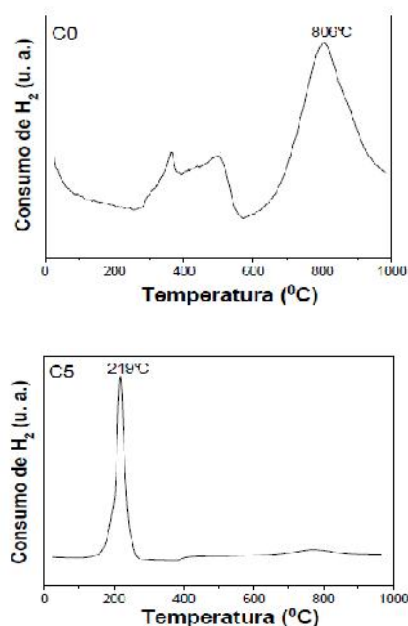


Figura 5 – Perfis representativos da redução termoprogramada (TPR) das amostras de catalisadores C0 e C5, sintetizadas por meio do método da reação de combustão.

Verificou-se uma diferença considerável na apresentação do perfil gráfico da amostra C0 em comparação ao perfil da amostra C5. Para a amostra C0, constituída por CeO_2 puro, o consumo máximo de hidrogênio foi registrado na temperatura de 806°C, bem diferente do valor de temperatura registrado no momento do consumo máximo de hidrogênio da amostra C5, valor este igual a 219°C. Além disso, a amostra C0 apresentou um número maior de ocorrências de eventos de redução identificado pela presença de bandas e picos, em comparação à amostra C5. Isto indica, que a amostra que contém o elemento dopante Cu, em sua estrutura, facilitou o acesso do agente redutor, hidrogênio, às espécie redutíveis. Desta forma, atingiu o seu consumo máximo de hidrogênio em um valor de temperatura relativamente mais baixo.

A representação gráfica dos resultados da análise da redução termoprogramada (TPR) realizada nas amostras de catalisadores P0 e P5, sintetizadas pelo método Pechini, estão apresentadas na Figura 6.

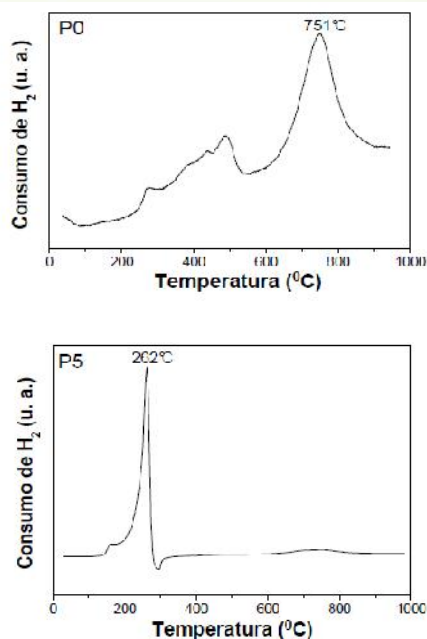


Figura 6 – Perfis representativos da redução termoprogramada (TPR) das amostras de catalisadores P0 e P5, sintetizadas por meio do método Pechini.

O perfil gráfico representativo da TPR da amostra de catalisador P0, mostra que a redução das espécies presentes na estrutura desta amostra, por meio do consumo de hidrogênio, teve início em aproximadamente 250°C e, a partir daí, com o aumento contínuo dos valores das temperaturas experimentadas por esta amostra, foram registrados diferentes picos de redução. O consumo máximo de hidrogênio, para a amostra P0, ocorreu na temperatura de 751°C. Por outro lado, para a amostra do catalisador P5, submetida as mesmas condições de análise, o consumo máximo de hidrogênio, ocorreu na temperatura de 262°C. A explicação para isto é análoga à apresentada para o caso das amostras C0 e C5.

Os desempenhos catalíticos das amostras C0 e C5, sintetizadas pelo método da reação de combustão, analisados na reação de oxidação preferencial do CO, também conhecida como reação de PROX, estão apresentados graficamente na Figura 7.

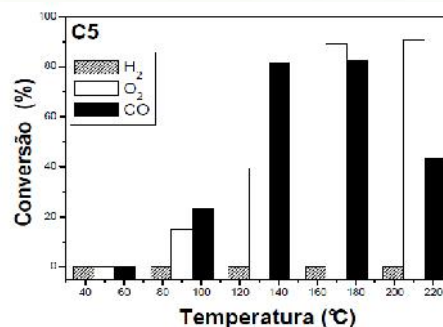
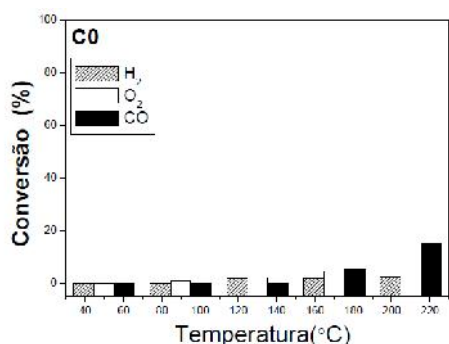


Figura 7 – Atividade catalítica, na reação de PROX, das amostras de catalisadores C0 e C5 sintetizadas por reação de combustão.

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 7, o desempenho catalítico da amostra C0, constituída por CeO₂ puro, não promoveu os resultados satisfatórios que são esperados para uma reação de PROX, que tem como objetivo purificar um fluxo de gás rico em H₂ contaminado com monóxido de carbono (CO), por meio da oxidação preferencial das moléculas deste último, haja vista os insignificantes valores percentuais de conversão de CO registrados para esta amostra. Por outro lado, os valores percentuais de conversão de CO registrados para a amostra denominada C5 apresentaram-se bastante satisfatórios, atingindo seu valor máximo em torno de 85% de conversão na temperatura reacional de 180°C. Desta forma, fica evidente que em se tratando do sistema catalítico constituído por cobre suportado em óxido de cério (Cu/CeO₂), vastamente relatado na literatura, a fase cataliticamente ativa para oxidar preferencialmente o CO é a fase constituída pelo elemento cobre, obviamente, devidamente reduzido a sua forma metálica - Cu²⁺. Isto é, o referido sistema com ausência do elemento cobre não tem aplicação satisfatória na reação de PROX-CO.

Neste trabalho, porém, foi possível reproduzir o referido sistema catalítico por meio da dopagem do óxido de cério com cobre (Ce_{1-x}Cu_xO₂), de forma a eliminar a etapa de impregnação da espécie ativa sobre o substrato ou suporte cerâmico de CeO₂.

Segundo[Neiva, 2007], a etapa de impregnação de suportes catalíticos cerâmicos nem sempre é benéfica, uma vez que a mesma pode induzir o material a sofrer alterações nas características estruturais, devido a etapa de calcinação necessária para difundir os íons da espécie ativa na estrutura hospedeira do suporte. Tais alterações podem, em alguns casos, interferir no desempenho catalítico do sistema final obtido.

Portanto, a eliminação da etapa da impregnação da espécie ativa é interessante por garantir a obtenção do sistema catalítico completo



de uma única vez, otimizando a metodologia de preparação de catalisadores, além da economia de energia.

Os desempenhos das amostras de catalisadores P0 e P5, sintetizadas pelo método Pechini, analisadas na reação de PROX, estão apresentados graficamente na Figura 8.

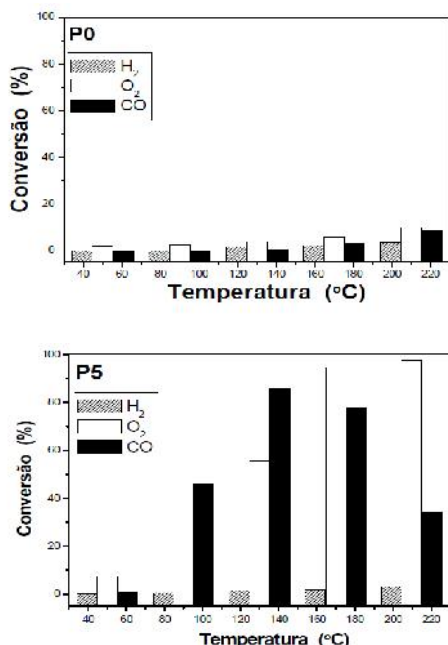


Figura 8 – Atividade catalítica, na reação de PROX, das amostras de catalisadores P0 e P5 sintetizadas pelo método Pechini.

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 8, a atividade catalítica da amostra P0, que corresponde ao CeO₂ puro, não apresentou o desempenho satisfatório típico de um catalisador considerado eficiente para uma reação de PROX, assim como aconteceu para a amostra C0, também constituída por CeO₂ puro. O processo de conversão do monóxido de carbono, CO, analisado e registrado para a amostra denominada P5, se apresentou bastante satisfatório, atingindo valores máximos de conversão em torno a 85% para a temperatura reacional de 180°C.

Observou-se, portanto, que os desempenhos catalíticos das amostras de catalisadores C5 e P5 são similares. Sendo assim, é possível afirmar que os métodos de síntese empregados neste trabalho para obter esse material catalítico não exerceram influência sobre o desempenho catalítico do mesmo para oxidar preferencialmente o monóxido de carbono contaminante do fluxo de H₂ oriundo da reforma do metano. No entanto, ficou evidente que as amostras de catalisadores sintetizadas pelo método Pechini apresentaram maior uniformidade nas características estruturais e físicas. Por outro lado, o método de síntese da reação de combustão mostrou-se mais rápido, prático e

econômico para a reprodução de amostras de materiais cerâmicos catalíticos desse tipo.

4. CONCLUSÕES

Os métodos de síntese de materiais cerâmicos, na forma de pó, denominados de reação de combustão e Pechini são igualmente eficientes para a preparação de amostras de catalisadores cerâmicos constituídos por óxido de cério, dopados com cobre, Ce_{1-x}Cu_xO₂, onde o valor x corresponde à concentração do elemento dopante em mol. Ambos os métodos de síntese mencionados foram capazes de levar à obtenção do referido sistema catalítico de forma completa, isto é, sem a necessidade da realização de uma etapa exclusiva para a impregnação da espécie ativa catalítica sobre o suporte cerâmico.

De acordo com a metodologia, o método de síntese da reação de combustão mostrou-se mais rápido e mais econômico por ser capaz de reproduzir uma amostra de catalisador em uma única etapa de síntese em menos de cinco minutos. No entanto, o método de síntese Pechini permitiu a obtenção de amostras de catalisadores com características estruturais e físicas mais facilmente previsíveis e controláveis frente aos catalisadores da mesma composição obtidos pelo método da reação de combustão. Por outro lado, no que se refere ao desempenho catalítico dos materiais obtidos, é possível afirmar que o método de síntese não exerceu influência considerável, haja vista que as amostras de catalisadores obtidas por ambos os métodos empregados apresentaram desempenhos catalíticos similares e equivalentes quando analisadas sob as mesmas condições na reação de PROX. Sendo assim, é preferível recomendar o método de síntese da reação de combustão para a reprodução destas amostras de catalisadores haja vista a sua praticidade e economicidade que consideradas em paralelo ao seu desempenho catalítico satisfatório o tornam um método ímpar para síntese de materiais cerâmicos catalíticos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 5ª edição, 2002.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of con,densed fuel-oxidizer mixture, **Combustion and Flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.



KARIMI, A. FATEHIFAR, E.; ALIZADEH, R. Synthesis and Characterization of Nanostructured CuO/CeO₂ Catalysts via Ultrasound Assisted Techniques used for Selective Oxidation of CO. **Iranian Journal of Chemical Engineering**. v. 10, 3, p. 51-59. 2013.

International Journal of Hydrogen Energy; v. 34 p. 4021, 2009.

NEIVA, L. S. **Síntese de catalisadores de Cu/CeO₂ para utilização na oxidação preferencial do CO(PROX)**. 2011. Tese de Doutorado. Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. UFCG, Campina Grande, 2011.

NEIVA, L. S. Produção de H₂ sobre catalisadores Cu/CeO₂ sintetizados sem impregnação da espécie catalítica ativa. In: **Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável** - Edição 2011 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, Edições UNESCO, p. 177, Brasília, 2011.

NEIVA, L. S.; GAMA, L. A study on the characteristics of the reforming of methane: a review, **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 4, p. 119-127, 2010.

NEIVA, L. S. **Preparação de catalisadores de Ni suportados em -Al₂O₃ dopada com Fe, Zn e Ce para aplicação em processos de reforma do gás natural**. 2007. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação da Unidade Acadêmica de Engenharia de *Materiais*. *Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande*, 2007.

POLATO, C. M. S. Avaliação do desempenho de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas na remoção catalítica de SO_x. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise**, CD-ROM, 1989.

SILVA, C.L.S. **Efeito de Gadolínio nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro na reação de WGS**. 2012. Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação em química. UFB, Bahia, 2012.

FARRAUTO, 2007 - R. J. Farrauto, Y. Liu, W. Ruettinger, O. Ilinich, L. Shore, T. Giroux, **Catalysis Reviews: Science and Engineering**. v. 49 p. 141, 2007.

MONYANON, 2010 - S. Monyanon, A. Luengnaruemitchai, S. Pongstabodee. **International Journal of Hydrogen Energy**; v. 35, p. 3234–3242, 2010.

SCHÖNBROD, 2009 - B. Schönbrod, F. Mariño, G. Baronetti, M. Laborde;