

# COMPARAÇÃO ENTRE AS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS NANOCATALISADORES $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ OBTIDOS POR DOIS MÉTODOS DE SÍNTESE DISTINTOS

L. S. Neiva<sup>1</sup>; A. Bispo<sup>1</sup>; P. T. A. Santos<sup>1</sup>; A. J. S. Mascarenhas<sup>2</sup>; A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>; L. Gama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

<sup>2</sup>Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química – Campus Universitário de Ondina, s/n – Salvador – BA, Brasil.  
E-mail: [lucianna@dema.ufcg.edu.br](mailto:lucianna@dema.ufcg.edu.br)

## RESUMO

*Este trabalho tem por objetivo sintetizar nanocatalisadores do tipo  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  pelos métodos de síntese da reação de combustão e Pechini. O valor da concentração ( $x$ ) do elemento dopante (Cu) variou entre 0,1 e 0,5 moles. Foi feita uma avaliação da forma como o método de síntese influencia nas características físicas estruturais desse material. Os nanocatalisadores foram caracterizados por difração de raios-X. Os resultados mostraram a formação de nanocatalisadores com uma estrutura formada majoritariamente pela fase  $CeO_2$ , como era esperado, visto que esta é a matriz hospedeira do elemento dopante (Cu). Os nanocatalisadores obtidos pelo método Pechini apresentaram maior grau de cristalinidade, de acordo com a difratogramas. Desta forma, foi concluído que o tipo de método de síntese empregado na metodologia, bem como o valor da concentração do elemento dopante tem influência sobre as características estruturais finais do material desenvolvido.*

Palavras-chaves: Catalisadores à base de  $CeO_2$ ; partículas nanométricas; reação de combustão; método Pechini.

## INTRODUÇÃO

A síntese por reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual 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<sup>(1)</sup>. A técnica é uma maneira fácil, segura e rápida de produzir pós cerâmicos, e suas principais vantagens são que ela requer menos energia que os processos de síntese de materiais cerâmicos, convencionais e que o tempo de processamento é reduzido para poucos minutos. Pode-se também destacar como grandes vantagens do método de combustão, características interessantes como a sua simplicidade (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), custo relativamente baixo, e normalmente leva a formação de produtos com estrutura e composição desejadas, devido à elevada homogeneização favorecida pela solubilidade dos sais em água<sup>(2)</sup>.

Uma síntese química baseada em poliésteres foi desenvolvida 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<sup>(3)</sup>. 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<sup>(4)</sup>.

Quando o catalisador CuO-CeO<sub>2</sub> foi obtido pelo método de síntese de combustão uréia-nitrato, exibiu melhor performance catalítica em relação ao

catalisador preparado por outros métodos de síntese como: co-precipitação, sol-gel, impregnação e citrato hidrotérmico. No método de combustão uréia-nitrato os sais de Cu e Ce foram simultaneamente misturados com uréia  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  e um pequeno volume de água destilada. A performance superior do catalisador CuO-CeO<sub>2</sub> preparado pelo método de combustão uréia-nitrato, foi atribuída, neste estudo, à existência de grandes aglomerados de óxido de cobre bem dispersos e facilmente redutíveis interagindo fortemente com a superfície da céria<sup>(5)</sup>.

Nesse contexto, foram sintetizados por meio dos métodos de sínteses da reação de combustão e Pechini, nanocatalisadores de CeO<sub>2</sub> dopados com Cu, formando a fase  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ , onde a concentração (x) do Cu variou entre 0,1 e 0,5 moles. Estes nanocatalisadores foram caracterizados estruturalmente para avaliação da influência do tipo de método de síntese utilizado e também a influência do valor da concentração do Cu empregada na dopagem sobre as características estruturais dos materiais na forma de pó obtidos.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Os nanocatalisadores do tipo  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$  foram sintetizados por meio de dois métodos distintos de síntese de pós cerâmicos, método da reação de combustão e método Pechini. Com o objetivo de avaliar a influência da concentração (x) do cobre na estrutura da céria (CeO<sub>2</sub>), foi estabelecido que esta concentração teria o seu valor variado entre 0,1 e 0,5 moles, para ambos os métodos de síntese empregados neste trabalho, e assim ser possível avaliar a influência do elemento dopante (cobre), bem como do tipo de método de síntese utilizado sobre as características estruturais dos materiais obtidos. Desta forma, o processo de obtenção destes nanocatalisadores foi dividido em duas etapas, em função do tipo do método de síntese empregado na metodologia, como descrito a seguir.

Na primeira etapa, os nanocatalisadores foram sintetizados pelo método da reação de combustão, para isso foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de cério  $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ; nitrato de cobre  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  e uréia  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ , todos de alta pureza.

As reações de combustão foram realizadas em cadinho de sílica vítrea como recipiente. Os reagentes correspondentes à composição desejada ( $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ ) foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora, onde o agente oxidante e fonte de cátions ( $Ce^{3+}$  e  $Cu^{2+}$ ) 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 (JAIN et al., 1981).

A mistura dos reagentes contida em um cadinho de sílica vítrea foi inserida em um forno mufla pré-aquecido a  $500^{\circ}C$ , 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 para a realização de uma síntese por reação de combustão (contado a partir do instante da introdução do cadinho no interior do forno mufla até o fim da ignição) para a obtenção da composição desejada foi 4,5 minutos e o tempo médio de duração da chama da combustão foi 22 segundos. Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos leves e porosos) permaneceu no interior do forno mufla a  $500^{\circ}C$  por 10 minutos para a eliminação dos possíveis voláteis remanescentes. Em seguida, o produto da combustão foi desaglomerado em um almofariz e peneirado em peneira 325 mesh ( $44\mu m$ ), e por fim, o produto da reação (na forma de pó), ou seja, os suportes catalíticos, foram encaminhados para a caracterização estrutural por difração de raios-X.

A Tabela 1 apresenta os códigos adotados para os nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método de síntese da reação de combustão, bem como a quantidade em moles do elemento dopante e do óxido de cério e a composição da estrutura do material obtido.

Tabela 1 - Códigos adotados para os nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos por reação de combustão

<b>Códigos</b>	<b>Concentração de cobre (moles)</b>	<b>Concentração de cério (moles)</b>	<b>Composição Obtida</b>
C1	0,1	0,9	$Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_2$
C2	0,2	0,8	$Ce_{0,8}Cu_{0,2}O_2$
C3	0,3	0,7	$Ce_{0,7}Cu_{0,3}O_2$
C4	0,4	0,6	$Ce_{0,6}Cu_{0,4}O_2$
C5	0,5	0,5	$Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$

Na segunda etapa, os nanocatalisadores foram obtidos pelo método de síntese Pechini, para isso foram utilizados os seguintes reagentes: ácido cítrico [ $C_6H_8O_7$ ]; nitrato de cobre [ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ]; nitrato de cério [ $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ] e etilenoglicol [ $C_2H_4(OH)_2$ ], todos de alta pureza.

Após a completa adição do ácido e dos nitratos em água destilada (pré-aquecida a  $70^\circ C$ ) foi adicionada à mistura dos reagentes etilenoglicol, em uma proporção de 40% em massa em relação ao ácido cítrico (razão determinada por cálculos estequiométricos). Em seguida, para dar início às reações de esterificação e poliesterificação, para formar uma resina polimérica, a temperatura da placa aquecedora foi elevada a  $120^\circ C$ .

A resina polimérica formada foi pirolisada a  $400^\circ C/1h$ , para atingir este patamar de aquecimento, a resina foi submetida a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$  com intuito de quebrar as ligações do polímero, o que deu origem a uma resina expandida ou material semicarbonizado, de cor preta, apresentando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. O produto desta pirólise ou calcinação primária foi desagregado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh ( $44\mu m$ ) e em seguida calcinado a  $900^\circ C$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , o processo de calcinação a  $900^\circ C$  durou 1h. O pó resultante deste procedimento é o suporte catalítico com a composição desejada

( $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ ). A concentração do elemento dopante na estrutura do óxido de cério variou entre 0,1 e 0,5 moles, assim como na primeira etapa da metodologia deste trabalho. O produto da síntese obtido nesta etapa foi encaminhado para a caracterização estrutural por difração e raios-X.

A Tabela 2 apresenta os códigos adotados para os nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método de síntese Pechini, bem como a quantidade em moles do elemento dopante e do óxido de cério e a composição da estrutura do material obtido.

Tabela 2 - Códigos adotados para os nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método de síntese Pechini.

<b>Códigos</b>	<b>Concentração de cobre (moles)</b>	<b>Concentração de cério (moles)</b>	<b>Composição Obtida</b>
P1	0,1	0,9	$Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_2$
P2	0,2	0,8	$Ce_{0,8}Cu_{0,2}O_2$
P3	0,3	0,7	$Ce_{0,7}Cu_{0,3}O_2$
P4	0,4	0,6	$Ce_{0,6}Cu_{0,4}O_2$
P5	0,5	0,5	$Ce_{0,5}Cu_{0,5}O_2$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X dos nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  sintetizados por reação de combustão. As amostras (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) C5 contêm respectivamente 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 moles de Cu.

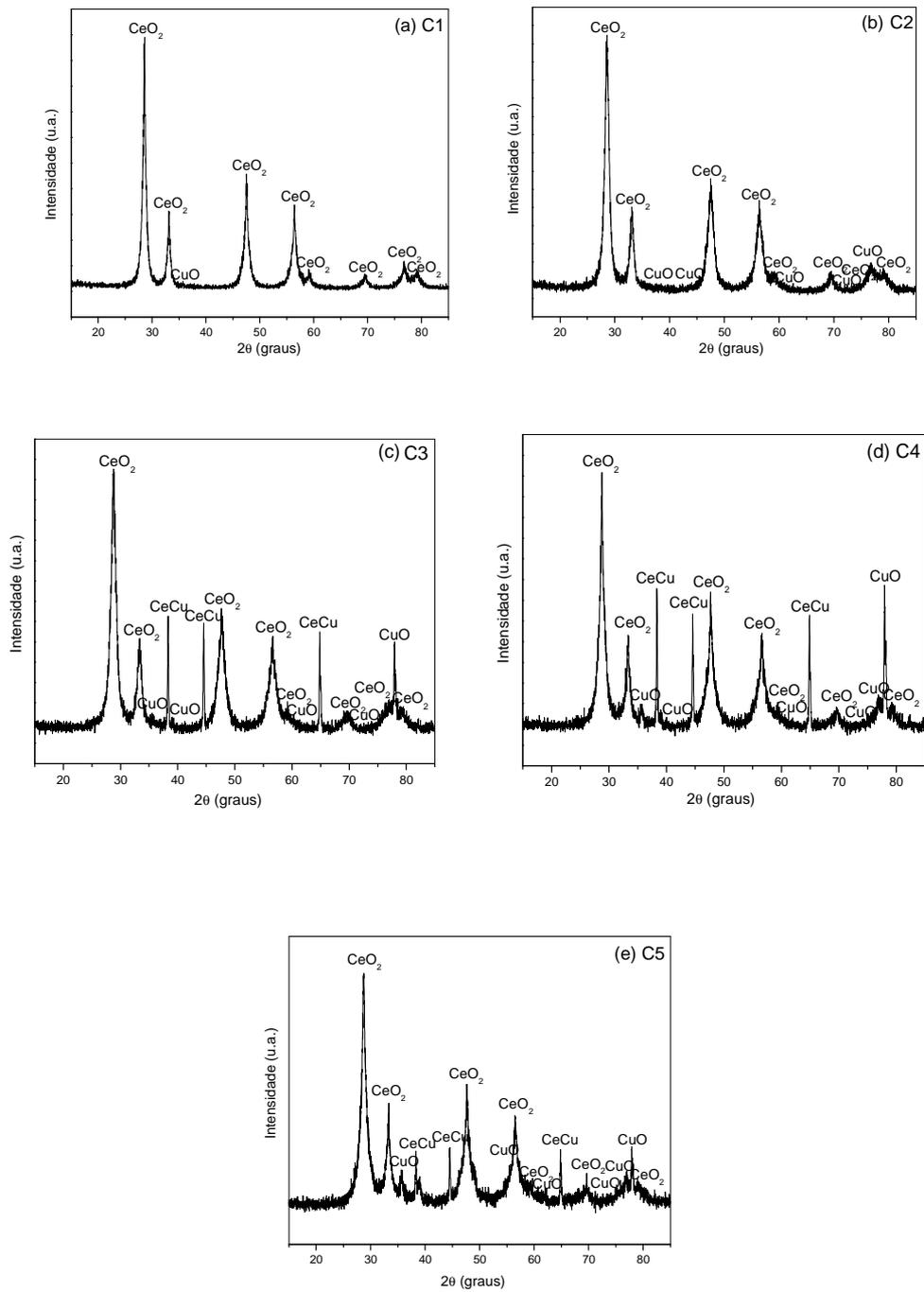


Figura 1 – Difratomogramas dos nanocatalisadores de composição  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ , obtidos pelo método de síntese da reação de combustão.

De acordo com os difratogramas ilustrados na Figura 1, todos os nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos por 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  $CeO_2$  (Ficha padrão JCPDS 81-0792) e que está presente de forma majoritária na estrutura do material, como esperado. A amostra C1 que contém a menor concentração de Cu dentre os nanocatalisadores analisados nesta etapa, apresentou por sua vez, a menor quantidade de fases secundárias. Mesmo empregando uma concentração muito baixa (0,1 mol) do elemento dopante, não foi possível a incorporação dos íons de Cu na rede da céria ( $CeO_2$ ). Os fatores que impossibilitaram a substituição dos íons de cério pelos íons de cobre foram certamente a diferença que existe entre suas valências, o cério apresenta valência +3, porém esse elemento é muito vulnerável a oxidação e essa valência apresentada pelo nitrato de cério em contato com o ar atmosférico muda fatalmente para +4 e desta forma impossibilita a sua substituição pelo cobre que tem valência +2. Além disso, a diferença entre os raios iônicos do cério e do cobre (0,97Å e 0,73Å, respectivamente) também dificultou tal substituição.

Percebe-se que a inserção do cobre na estrutura da céria leva a decréscimos de intensidade e a alargamento dos picos de difração, sugerindo que houve uma redução na cristalinidade do material a medida em que a concentração de cobre foi aumentando. A explicação para isso pode estar na ocorrência de um aumento na deformação da rede cristalina da céria devido à inserção do cobre e isto impediu o processo de ordenamento estrutural deste material. Desta forma, pode-se deduzir que a estrutura da céria tornou-se tanto mais amorfa quanto maior a concentração de cobre empregada na dopagem.

A seguir, a Figura 2 apresenta os difratogramas dos nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método de síntese Pechini. As amostras (a) P1, (b) P2, (c) P3, (d) P4 e (e) P5 contêm respectivamente 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 moles de Cu.

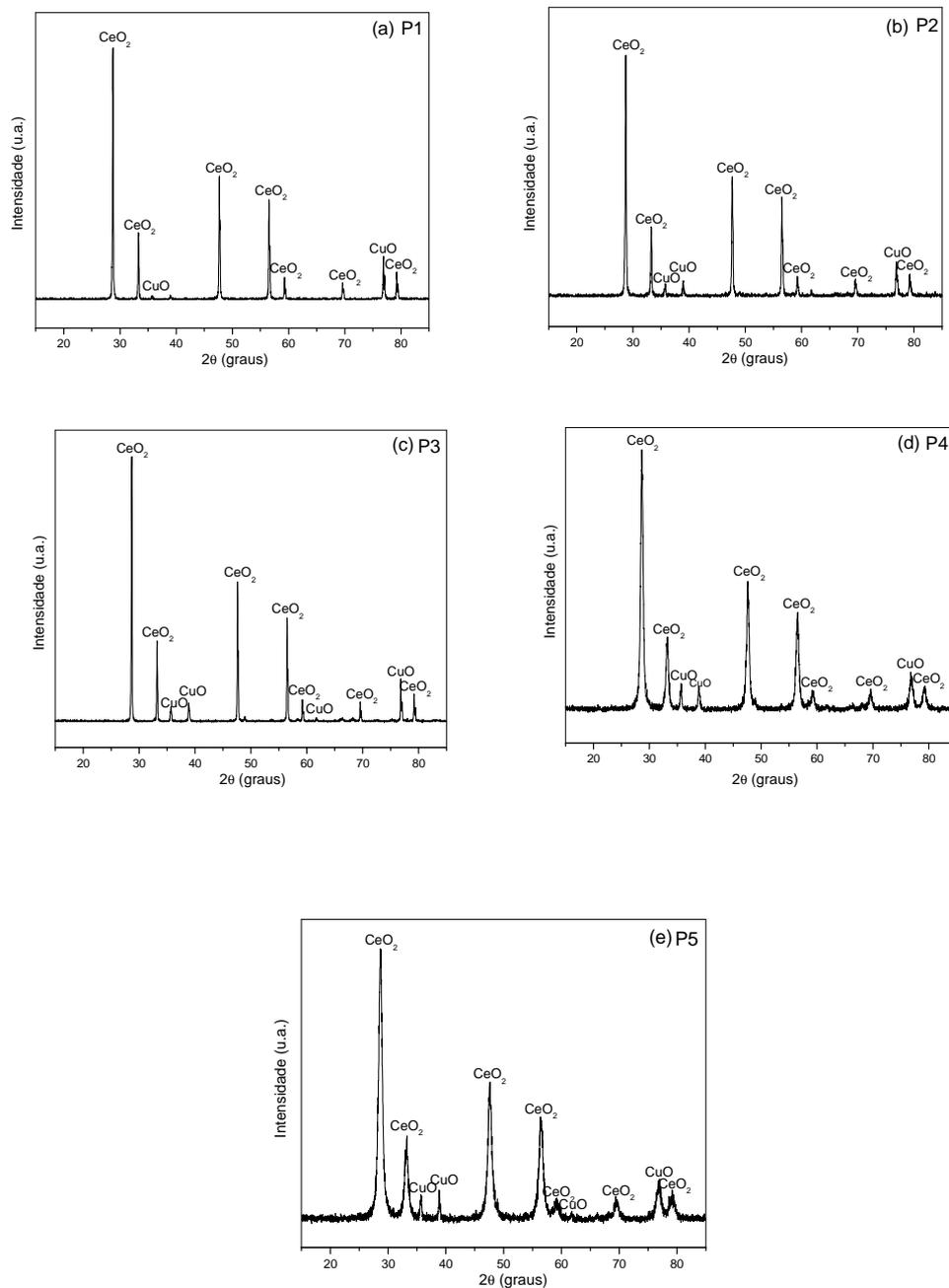


Figura 2 – Difratomogramas dos nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ , obtidos pelo método Pechini.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 2, todos os nanocatalisadores de composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  obtidos pelo método Pechini apresentam duas fases ( $CeO_2$  e  $CuO$ ) em suas estruturas e todos apresentam a

fase da matriz hospedeira,  $\text{CeO}_2$ , (Ficha padrão JCPDS 81-0792) como fase majoritária. A amostra P1 que contém a menor concentração de Cu dentre os suportes analisados, apresentou por sua vez, a menor quantidade da fase secundária  $\text{CuO}$  (Ficha padrão JCPDS 78-0428), que corresponde a fase constituída pelo elemento dopante.

Como pode ser observado o método de síntese Pechini, levou a obtenção de nanocatalisadores com menor concentração de fases segregadas em suas estruturas, bem como levou a obtenção de estruturas com maior grau de ordenação, tendo em vista a maior definição dos picos de difração destas amostras comparado-as às sintetizadas pelo método da reação de combustão.

## **CONCLUSÕES**

Os métodos de síntese de pós cerâmicos denominados de método da reação de combustão e método Pechini levaram a obtenção de nanocatalisadores com a composição  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$  onde a concentração  $x$  do elemento dopante (Cu) variou entre 0,1 e 0,5 moles. Os resultados da análise estrutural realizada por meio de difração de raios-X mostraram que nas estruturas de todas as amostras analisadas houve a formação de fases segregadas ( $\text{CeCu}$  e  $\text{CuO}$ ) da fase da matriz hospedeira ( $\text{CeO}_2$ ). Provavelmente, o que impossibilitou os átomos de cobre substituírem os átomos de cério na rede da céria foi a grande diferença que existe entre os seus raios iônicos  $0,73\text{\AA}$  e  $0,97\text{\AA}$ , respectivamente, bem como a facilidade que o cério apresenta em se oxidar durante a síntese mudando sua valência de  $3+$  para  $4+$ , enquanto a valência do cobre é  $2+$ . Quanto maior o valor da concentração do elemento dopante na rede da céria, menor a definição e a clareza dos picos de difração, ou seja, menor a cristalinidade da estrutura do material obtido. Os nanocatalisadores obtidos pelo método de síntese Pechini apresentaram menor concentração de fases segregadas em sua estrutura e maior definição e clareza dos picos de difração o que leva a deduzir que estas amostras apresentam estruturas com maior grau de cristalinidade.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a ANP/PRH-25 pelo financiamento desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- (1) 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.
- (2) KIMINAMI, R. H. G. A., FOLZ, D. C.; CLARK, D. E., Microwave synthesis of alumina powders, **Ceramic Bulletin**, v. 70, n. 3, p. 63-67, 2000.
- (3) PECHINI, M. P., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, U.S. Patent 3.330.697, 1967.
- (4) LESSING, P.A., Mixed-cation oxide powders via polymerization precursors, **Ceramic Bulletin**, p.785, 1989.
- (5) AVGOUROPOULOS, G., IOANNIDES, T., MATRALIS, H., Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst for the selective oxidation of CO, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 87-93, 2004.

## COMPARISON AMONG STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ NANOCATALYSTS OBTAINED BY TWO METHODS OF DISTINCT SYNTHESIS

### ABSTRACT

*The objective this work is to synthesize nanocatalysts  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  type by the synthesis methods of the combustion reaction and Pechini. The value of the concentration ( $x$ ) of the element dope (Cu) varies between 0,1 and 0,5 mols. It intends evaluate that form the synthesis method influences in the physical structural characteristics of this material. nanocatalysts were characterized by ray-X diffraction. The results showed nanocatalysts formation with a formed structure for the most part by the phase  $CeO_2$ , as it was expected, since this is the hostess matrix of the element dope (Cu). Nanocatalysts obtained by the method Pechini presents cristallinity larger degree, according with patterns of ray-X. Thus, it was concluded that synthesis employee method the kind in the methodology, as well as the value of the concentration of the element dope has influence on the final structural characteristics of the developed material.*

Key-words:  $CeO_2$  catalysts, nanosize particles, combustion reaction, Pechini method.