CATALISADORES À BASE DE Cu, Ce e Zr APLICADOS NA REDUÇÃO DO NO E NA OXIDAÇÃO DO CO E DO PROPANO

**Samara da S. Montani1\*, João Carlos S. Soares 1 e Fatima M. Z. Zotin1**

1UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Rua São Francisco Xavier, 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, sala 319, Maracanã - 20550-900 - Rio de Janeiro, RJ – Brasil. (\*e-mail: [fzotin@uerj.br](mailto:fzotin@uerj.br))

Resumo/Abstract

RESUMO – O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da proporção de cobre, cério e zircônio no desempenho desses catalisadores quando usados nas principais reações que acontecem nos catalisadores automotivos, ou seja, na redução do NO e nas oxidações do CO e do propano. Para tanto, foram preparados por coprecipitação, catalisadores à base de cobre e cério, em proporções mássicas variadas, sendo denominados 30CuCeZr, 50CuCeZr e 70CuCeZr, sendo 30 %, 50 % e 70 % (% m/m) de CuO (CeO2:ZrO2 - 1:1%m/m). Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas: DRX, TPR-H2, TPD-H2O e TGA. Os resultados de teste catalítico indicaram que o catalisador mais ativo na redução do NO foi o 50CuCeZr, porém foi também o que apresentou a maior formação de N2O, um importante gás do efeito estufa. Já o catalisador que continha maior quantidade de cério (e zircônio), ou seja, o 30CuCeZr, foi o que menos gerou N2O. Provavelmente isso se deve ao fato dele apresentar a maior quantidade de vacâncias de oxigênio, conforme resultados de TPD-H2O. Na reação de oxidação do CO e do propano, o melhor catalisador também foi o 50CuCeZr.

*Palavras-chave: NOx ,N2O,propano, cério-zircônio, cobre.*

ABSTRACT - The objective of this work was to evaluate the influence of the proportion of copper, cerium and zirconium on the performance of these catalysts when used in the main reactions that occur in automotive catalysts, that is, in the reduction of NO and in the oxidations of CO and propane. For this purpose, catalysts based on copper and cerium were prepared by coprecipitation, in varying mass proportions, called 30CuCeZr, 50CuCeZr and 70CuCeZr, with 30%, 50% and 70% (% m/m) of CuO (CeO2:ZrO2 - 1:1% m/m). The catalysts were characterized by the techniques: DRX, TPR-H2, TPD-H2O and TGA. The catalytic test results indicated that the most active catalyst in reducing NO was 50CuCeZr, but it was also the one that showed the highest formation of N2O, an important greenhouse gas. The catalyst that contained the highest amount of cerium (and zirconium), that is, 30CuCeZr, was the one that generated the least N2O. This is probably due to the fact that it has the highest amount of oxygen vacancies, according to TPD-H2O results. In the oxidation reaction of CO and propane, the best catalyst was also 50CuCeZr.

*Keywords: NOx ,N2O, propane, cerium-zirconium, copper*

## Introdução

O controle das emissões veiculares sempre foi uma área-chave de pesquisa para encontrar soluções para o crescente problema da poluição do ar devido ao aumento da frota veicular e à adoção de regulamentações de emissões mais rígidas em todo o mundo (1). Para fins de controle das emissões de fontes móveis, a conversão catalítica foi considerada a tecnologia mais prática e econômica (2,3). Os poluentes atmosféricos mais frequentes que os veículos emitem são monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HCs) e óxidos de nitrogênio (NOx). Uma das reações mais significativas que ocorre no TWC (*three-way catalyst*) é a redução de NO por CO (2NO + 2CO = N2 + 2CO2), na qual a eliminação catalítica de NO e CO pode ser alcançada simultaneamente (4). Outra importante reação é a oxidação de HCs, formados principalmente pela queima incompleta dos combustíveis no interior dos motores automotivos (5).

Os catalisadores comerciais, em sua maioria, são compostos por metais nobres como Rh, Pd e Pt; suportados, por exemplo, em alumina, sendo efetivos nas reações de oxidação de hidrocarbonetos não-convertidos e de monóxido de carbono, bem como na redução de NOx (6). No entanto, os preços mais elevados dos metais nobres, principalmente do Rh, que possui um excelente desempenho no abatimento de NOx, infelizmente alcançou, nos últimos anos, o preço mais alto de todos os tempos. Tal fato estimulou ainda mais a busca por catalisadores alternativos de menor custo (7). Uma outra limitação dos sistemas que são compostos por metais nobres é a emissão de N2O em baixas temperaturas, que é agravado ainda mais com o envelhecimento dos sistemas (8).

Sabe-se que materiais à base de céria têm sido amplamente utilizados como suporte para catalisadores automotivos devido à sua capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) e aos seus estados de valência flexíveis. A estabilidade térmica desses materiais é ampliada com a utilização de zircônio, com a formação do óxido misto de cério e zircônio. Essa inserção do Zr na rede da céria confere ainda um aumento na OSC do óxido misto (9).

O cobre tem sido investigado como uma alternativa porque sua estrutura eletrônica é semelhante a de metais nobres como prata e ouro, com os subníveis d totalmente preenchidos. Além disso, é mais abundante e, portanto, de menor custo. Observou-se que as espécies de cobre metálico atuam como sítios ativos efetivos para adsorção de NO e sua redução química (10). A redução de hidrocarbonetos na ausência de oxigênio envolve também a existência de sítios de cobre reduzidos (metálicos), além disso alguns trabalhos mostram evidências que sítios oxidados (Cu2+) são centros ativos para a redução de NO da mesma forma que para hidrocarbonetos em condições oxidativas (11).

Rachele (2012) (12) estudou diferentes métodos de síntese variando o teor de cobre, de 2 a 8%, e testou-os frente a reação de redução do NO pelo CO, obtendo bons resultados principalmente utilizando o método de impregnação a seco. Ainda Ma *et al*,(2003) (13), nessa mesma reação, estudaram o efeito do teor de CuO em Ce0,8Zr0,2O2, variando o teor de cobre de 1 a 15% por impregnação úmida. Eles observaram diminuição da temperatura de *light off* com aumento do teor de cobre na estrutura do catalisador.

Dessa forma, o presente estudo visa preparar catalisadores contendo cobre, cério e zircônio, por coprecipitação, e testá-los frente à reação de redução do NO pelo CO, bem como, avaliá-los nas reações de oxidação do CO e do propano, poluentes também presentes nas emissões veiculares.

## Experimental

*Preparo dos Catalisadores*

Foram preparados óxidos mistos contendo cobre, cério e zircônio, a partir dos respectivos sais, pelo método de coprecipitação, utilizando como precursores Cu(NO3)2 x 3H2O, Ce(NO3)2 x 6H2O e N2O7Zr, como fontes de cobre, cério e zircônio, respectivamente. Esses catalisadores foram sintetizados utilizando diferentes proporções mássicas a fim de se avaliar a influência da composição desses óxidos mistos, na atividade catalítica dos mesmos. Foram preparados os catalisadores: 30%CuOCeO2ZrO2 (30% CuO: 35% CeO2: 35% ZrO2, mássico), 50%CuOCeO2ZrO2 (50% CuO: 25% CeO2: 25% ZrO2, mássico) e 70%CuOCeO2ZrO2 (30% CuO: 15% CeO2: 15% ZrO2, mássico). Após a coprecipitação com Na2CO3, lavagem até o pH neutro e secagem por 24 horas, os catalisadores foram obtidos a partir da calcinação a 500 ºC /1h em mufla.

*Caracterização dos catalisadores*

A análise de difração de raios X (DRX) foi utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nas amostras preparadas. Os respectivos difratogramas de raios X, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Miniflex II da Rigaku, tendo sido utilizada radiação Cu K (30 kV/15 mA), velocidade do goniômetro de 0,05º por passo com tempo de contagem de 2,0 s por ponto, coletados em um intervalo de 2Ө de 10 a 70º.

Análises de TGA/DSC foram realizadas para observar a perda de massa e possíveis mudanças ocasionadas por alterações nas propriedades físicas e químicas do material em função da temperatura. Para isso, foram realizados experimentos em um analisador SDT Q600 (TA Instruments) a uma taxa de aquecimento de 10 °C min-1, da temperatura ambiente a 1000°C, sob fluxo de ar, com vazão de 100 mL min- 1.

As análises de MEV (microscopia eletrônica de varredura) foram realizadas em um microscópio, marca JEOL, modelo 6510-LV equipado com sistema de microanálise por espectrometria de raios X detector Ultradry EDS (Thermo Scientific). As amostras foram fixadas em uma superfície adesiva condutiva, e revestidas com ouro.

A espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi utilizada para quantificar os elementos envolvidos e realizada em um ICP Thermo Fisher Scientific modelo iCAP 6300 Duo.

Os experimentos de Redução a Temperatura Programada (TPR) foram feitos em uma unidade multipropósito Autochem 2920 da Micromeritics. O procedimento adotado consistiu em, primeiramente, realizar um pré-tratamento sob fluxo de argônio a 500 °C, por 60 minutos. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, foi realizada a redução do catalisador com uma mistura 10% H2/Ar (v/v), utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min-1 até 800 °C permanecendo nesta temperatura por 30 min. A vazão utilizada em todas as etapas foi de 30 mL.min-1. A massa de catalisador utilizada foi de 0,05 g.

As análises de Dessorção a Temperatura Programada de H2O (TPD-H2O) também foram obtidas no equipamento Autochem 2920 da Micromeritics. Inicialmente o catalisador é seco até 130 ºC sob fluxo de He para retirar água fisissorvida. Na sequência, o catalisador é reduzido sob uma atmosfera de 10 % de H2 em He (50 mL/min), de 130 a 500 ºC por 1 hora. Após o resfriamento, sob fluxo de He, foi realizado aquecimento até a temperatura de redução (10ºC/min) com objetivo de retirar todo H2 fortemente adsorvido. Após o resfriamento ocorre adsorção a 40 ºC por pulsos de H2O. Posteriormente a retirada de água fisissorvida, faz-se a TPD da temperatura de 40 ºC até 500 ºC, sob fluxo de He (80 mL/min e 20 ºC/min, monitorando a massa de quebra da água m/z=2.

*Avaliação Catalítica*

Os testes de avaliação catalítica foram realizados em uma unidade constituída de um reator de vidro *pyrex* tipo “tubo em U”, um forno vertical com controle de temperatura PID e um cromatógrafo gasoso Agilent 6890N acoplado. Foram utilizadas 120 mg de cada amostra, com granulometria entre 40 e 60 mesh, diluídas em carbeto de silício na proporção mássica de 1:3, a fim de minimizar efeitos difusionais e térmicos (*hotspots*). As amostras foram pré-tratadas em He, a 150 ºC por 1 h, para eliminar água fisissorvida. A avaliação catalítica foi realizada ao longo de uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente a 500 ºC, a uma taxa de 2 ºC/min. A reação de redução do NO pelo CO foi avaliada empregando-se uma mistura contendo 1 % CO e 1 % de NO (balanço em He). A vazão em todos os testes foi mantida em 13,5 L/h e a velocidade espacial em 35000 h-1.

A atividade catalítica para a reação de oxidação do propano e CO foram realizadas em unidade semelhante a descrita anteriormente acoplada a um cromatógrado 7890A, para esta reação foi utilizada uma mistura de composição 1,0 % de CO, 0,33 % de H2, 1,27 % de O2, 9,3 % de CO2 e 0,12 % de C3H8 (balanço em He). O pré-tratamento foi em ambiente redutor sob fluxo de H2 puro a 500 °C por 1 hora com taxa de aquecimento de 10°C/min, e a avaliação foi realizada ao longo de uma rampa de aquecimento até 500 °C, taxa de aquecimento 2 °C/min.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os resultados de DRX para os catalisadores sintetizados.

**Figura 1**. Resultados de DRX para os catalisadores 30CuCeZr, 50CuCeZr e 70CuCeZr.

Nela é possível observar que os sólidos gerados são compostos por uma mistura de óxidos de cobre evidenciado pela presença de picos do padrão de óxido de cobre (PDF #45-0937) e da fase do óxido misto de cério-zircônio Ce0,5Zr0,5O2 (PDF #38-1436) para os catalisadores 30CuCeZr e 50CuCeZr. Já o catalisador 70CuCeZr apresentou um pequeno deslocamento na raia mais intensa do óxido misto, indicando a formação de óxido misto com a proporção Ce0,75Zr0,25 (PDF#28-0271). Esse resultado pode ser explicado pelos resultados de ICP deste catalisador que apresentou a seguinte composição mássica: 17% CeO2, 76,4% CuO e 6%ZrO2. Os demais catalisadores apresentaram composição conforme o previsto. 36,5% CeO2, 29,6% CuO e 33,9%ZrO2 (30CuCeZr) e 24,9% CeO2, 49,3% CuO e 25,8%ZrO2 (50CuCeZr).

Conforme se pode observar, a cristalinidade dos catalisadores aumenta à medida que aumentamos a concentração de cobre nas amostras. No entanto, o tamanho de cristalito, obtido pelo pico em 2 theta = 36,5° da fase de óxido de cobre, e que é proporcional ao inverso da largura a meia altura do pico FWHM (*full width at half maximum*), apresentaram resultados similares, principalmente para os materiais com maior teor de cobre, 50CuCeZr e 70CuCeZr que apresentaram 1/FWHM de 3,3 e 3,4, respectivamente. Já o catalisador 30CuCeZr apresentou 1/FWHM ligeiramente menor, 2,9.

Os resultados de análise térmica (TG), Figura 2, mostraram que ocorre uma pequena perda de massa para o 70CuCeZr, cerca de 2%. Para os demais a perda foi semelhante, em torno de 5%, mostrando que são estáveis mesmo quando submetidos a temperaturas altas. No gráfico de DTG é possivel observar um pico a baixa temperatura atribuído à perda de água e outro acima de 500 °C, que podem ser associados a hidroxicarbonatos e/ou policarbonatos não decompostos durante a calcinação realizada em mufla a 500°C/1h. (14)



**Figura 2.** Resultados de TGA e DTG para os catalisadores 30CuCeZr, 50CuCeZr e 70CuCeZr

Analisado os perfis de TPR apresentados na Figura 3, estes são muito similares entre si, guardando as proporções relacionadas aos diferentes teores de cobre. Nota-se que os picos estão deslocados para menores temperaturas quando se observa redução significativa do cobre em comparação com a redução do óxido de cobre puro (15), onde o pico de maior redução ocorre em 280°C. Isso indica uma interação importante entre os elementos constituintes dos catalisadores. Outros autores, em estudos de redutibilidade de óxidos mistos CuO-CeO2-ZrO2 também constataram a ocorrência de uma forte interação na interface entre o suporte e espécies de cobre altamente dispersas, com a consequente diminuição da temperatura de redução do CuO, podendo haver também redução parcial da céria em temperaturas relativamente baixas (6,9,12). Também se observa um ligeiro deslocamento no pico principal para o catalisador 70CuCeZr, em comparação aos demais. Esse deslocamento também foi observado por Ma et al (2003) (13) e pode estar associado ao teor elevado de cobre nessa amostra. O consumo de H2 experimental foi superior aos valores teóricos, calculado em relação à redução do CuO a Cu0. Esse consumo extra de H2 pode ser explicado pela redução parcial do óxido de cério presente nos catalisadores.



**Figura 3.** Perfis de TPR para todos os catalisadores. a) 30CuCeZr; b) 50CuCeZr; c) 70CuCeZr

Analisando perfis gerados para m/e = 2 (H2) durante a TPD de H2O, dispostos na Figura 4, pode-se sugerir que a superfície dos catalisadores 30CuCeZr e 50CuCeZr possuem maior heterogeneidades em comparação ao 70CuCeZr. Os dois primeiros catalisadores apresentam sítios similares de dissociação da água. No entanto, observa-se que o aumento da concentração de H2 gerado a partir da decomposição da H2O, diminui com aumento de CuO no catalisador, sugerindo que a quebra da água se dá, provavelmente, de forma preferencial, sobre as vacâncias de oxigênio, ou nas vizinhanças vacância-metal.



**Figura 4**. H2 gerado na TPD de H2O (m/z =2)

A atividade catalítica dos catalisadores frente à reação de redução do NO pelo CO pode ser observada na Figura 5. Os catalisadores com 50 e 70% de cobre apresentaram melhor desempenho, atingindo 100% de conversão em torno de 380 °C, no entanto como se pode ver na Figura 6, com o aumento da atividade catalítica observa-se o crescimento da emissão de N2O em baixa temperatura. Os resultados de TPD-H2O (Figura 4) sugerem maior formação de vacâncias para o catalisador 30CuCeZr. Segundo Choi et al.(2023) (16), as vacâncias de oxigênio podem dissociar o N2O. Este estudo foi realizado com o preparo de catalisadores de cobre impregnados sobre óxidos mistos de cério e ítrio. Os defeitos causados na estrutura da céria pela inserção do ítrio parecem ajudar a decomposição do N2O até a composição máxima de 50%.

Estudo anterior realizado por Rachele, 2012 (12), que sintetizou catalisadores preparados por coprecipitação com teores de cobre entre 2 e 8%, apenas o catalisador com a maior porcentagem de cobre atingiu 100% de conversão em temperaturas superiores a 450°C e observa-se rendimento de cerca de 30% de N2O. Ma *et al* (2003) (13) observaram que um aumento da concentração de cobre, além de aumentar a conversão de NO, diminui o rendimento de N2O, diferente do que se obteve neste trabalho. No entanto, Ma *et al,* a atividade catalítica é realizada com uma mistura reacional em excesso de CO e o cobre é inserido por impregnação, o que pode levar a espécies de cobre mais disponíveis na superfície do catalisador. Uma outra diferença é a composição do óxido misto que possui 80% céria e 20% de zircônia.

Os resultados de oxidação do CO e propano são apresentados na Figura 7 (a e b). O perfil de conversão do CO foi similar para os catalisadores 50CuCeZr, 70CuCeZr, alcançando 100 %, acima de 200 ºC, e temperatura de *light-off* em 180 ºC. Um resultado menos promissor foi obtido com o catalisador 30CuCeZr, que alcança 100% de conversão somente acima de 300°C. Já na oxidação do propano, nota-se um bom desempenho do catalisador 50CuCeZr, atingindo 90 % de conversão em 500ºC, superior aos resultados de catalisadores contendo metais nobres, inclusive alguns catalisadores comerciais (5,17,18).



**Figura 5.** Resultado de atividade catalítica, conversão de NO em função da temperatura.



**Figura 6**. Rendimento dos produtos reacionais (N2 e N2O) em função da temperatura.

## **Figura 7**. Resultado de atividade catalítica para reação de oxidação do propano e do CO: a) conversão de CO. b) conversão do propano

## Conclusões

Os óxidos mistos foram sintetizados de forma satisfatória, confirmados pelas caracterizações estruturais (DRX) e de composição química (ICP-OES) realizadas. O aumento do teor de óxido de cobre na composição, aumentou a cristalinidade do material. Os resultados de TPR indicam uma interação importante entre os constituintes dos catalisadores, pois além da redução do óxido de cobre ocorre também a redução da céria em temperaturas mais baixas das observadas para os óxidos puros. Na reação de redução do NO pelo CO, Apesar do aumento da concentração de cobre levar ao aumento da atividade catalítica em baixas temperaturas, leva também a uma maior formação de N2O que parece estar relacionada a uma menor quantidade de vacâncias de oxigênio nesse catalisador, como sugere os resultados de TPD-H2O. Para a reação de oxidação do propano a ordem de atividade permanece a mesma, confirmando que as propriedades redox do catalisador estão diretamente ligadas a capacidade de redução e à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura, confirmando a potencialidade do cobre e do óxido misto cério-zircônio como promissores substitutos de catalisadores com metal nobre. Correlacionando os resultados, a proporção ótima de cobre parece estar em 50% de cobre, para as três reações estudadas, visto que os resultados para o 50CuCeZr e 70CuCeZr são muito próximos, embora a formação de N2O seja maior. Outros estudos vêm sendo desenvolvidos com teores intermediários de cobre para se alcançar uma condição mais otimizada.

## Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Cinética e Catálise pelas análises de DRX e a Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular e Métodos de Separação. (LEAMS) pelas análises de ICP-OES.

## Referências

[1] A.K. Datye, M. Votsmeier, *Nat. Mater*. **2021**, *20*,1049–1059.

[2] H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe, *J. Catal.* **2003**,*216*, 433–442.

[3] R.J. Farrauto, M. Deeba, S. Alerasool, *Nat. Catal.* **2019,** *2*, 603–613.

[4] P. Granger, V.I. Parvulescu, *Chem. Rev.* ,  **2011**, *111,* 3155–3207.

[5] D.M. Fernandes, C.F. Scofield, A. Alcover Neto, M.J.B. Cardoso, J.L. Zotin, F.M.Z. Zotin, *Chem. Eng. J.* **2012**, *189–190*, 62–67.

[6] W. Tan, Y. Cai, S. Xie, J. Xu, K. Ma, K. Ye, L. Ma, S.N. Ehrlich, W. Zou, F. Gao, L. Dong, F. Liu, *Chem. Eng. J*. **2023,** *456*, 140807 - 140817.

[7] K. Khivantsev, C.G. Vargas, J. Tian, L. Kovarik, N.R. Jaegers, J. Szanyi, Y. Wang, Angew. *Chemie - Int. Ed.* **2021,** *60*, 391–398.

[8] S.S. Kim, S.J. Lee, S.C. Hong, *Chem. Eng. J*. **2011,** *169*, 173–179.

[9] S. Li, J. Deng, Y. Dan, L. Xiong, J. Wang, Y. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 2020, *506*, 144866.

[10] K.G. Rachele, L.A. Palacio, F. Maria, Z. Zotin, *Catal. Today* **2020**, *381*, 234 - 242.

[11] M. Fernández-García, E. Gómez Rebollo, A. Guerrero Ruiz, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* **1997,** *172*, 146–159.

[12] K.G. Rachele, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2012.

[13] L. Ma, M. Luo, S. Chen, *Appl. Catal. A Gen.* **2003** *242*, 151–159.

[14] P. Sudarsanam, B.M. Reddy, *Appl. Catal. B* *Environ.* **2012,** *144,* 900–908.

[15] C. de O.P. Teixeira, S. da S. Montani, L.A. Palacio, F.M.Z. Zotin, *Dalt. Trans.* **2018,** *47,* 10989–11001.

[16] S. Choi, K. Bok Nam, H. Phil Ha, D. Wook Kwon, *J. Ind. Eng. Chem.* **2023,** *121*, 462–471.

[17] H. He, H.X. Dai, L.H. Ng, K.W. Wong, C.T. Au, *J. Catal.* **2002,** *206*, 1–13.

[18] D.M. Fernandes, C.F. Scofield, A.A. Neto, M.J.B. Cardoso, F.M.Z. Zotin, *Chem. Eng. J.* **2010,** *160* 85–92.