INFLUÊNCIA DO AGENTE ALCALINIZANTE NA SÍNTESE E PROPRIEDADES DO CATALISADOR CeO_2

ALKALIZING AGENT INFLUENCE ON THE CeO_2 CATALYST SYNTHESIS AND PROPERTIES

DE OLIVEIRA, Matheus José Cunha^{1*}; QUIRINO, Max Rocha²; DE ARAÚJO, Magna Silmara Oliveira³; MELO, Oscar Borges⁴; GAMA, Lucianna⁵

^{1,3,4,5} Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, Brasil

² Universidade Federal da Paraíba, campus III, Bananeiras – PB, Brasil

** Autor correspondente*
e-mail: matheusjco13@gmail.com

Received 23 October 2015; received in revised form 02 December 2015; accepted 19 December 2015

RESUMO

O óxido de cério é um importante catalisador utilizado em reações diversas como em eletrólitos em células de combustível, absorvedor UV e sensores de oxigênio. Este trabalho apresenta como objetivo a síntese do catalisador CeO_2 através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas e avaliar a influência dos agentes mineralizantes NaOH, NH_4OH e ureia nas propriedades do catalisador. Os resultados mostraram que foi possível obter o catalisador monofásico apenas quando se utilizou NaOH e NH_4OH ; o primeiro apresentando maior área superficial ($141,09 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e volume médio de poro. Foi concluído que ao utilizar ureia como agente alcalinizante as condições de síntese não foram suficientes para a produção de cério monofásico.

Palavras-chave: catalisador, óxido de cério, hidrotérmico de micro-ondas, parâmetros de síntese.

ABSTRACT

Cerium oxide is an important catalyst used in several reactions as electrolytes in fuel cells, UV absorber and oxygen sensors. The objective of the present work is CeO_2 catalyst synthesis by microwave hydrothermal method and then evaluate the influence of NaOH, NH_4OH and urea as alkalizing agents in the catalyst properties. The results showed that it was possible to obtain the monophasic catalyst only when using NaOH and NH_4OH as precursors; the first presenting greater surface area ($141.09 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) and higher pore volume. It was concluded that using urea as alkalizing agent synthesis conditions were not sufficient for monophasic cerium production.

Keywords: catalyst, cerium oxide, microwave hydrothermal, synthesis parameters.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganhado grande impulso. Isso porque a catálise é um processo que acontece na superfície e neste sentido, as altas áreas superficiais, apresentadas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vem a ser de crucial importância. Muitos métodos de síntese têm sido desenvolvidos no intuito de se produzir partículas nanométricas, com baixo grau de aglomeração e estreita faixa de distribuição de tamanho. Em processos catalíticos, a forma de obtenção deve ser capaz também de gerar uma porosidade nas matrizes hospedeiras que permitam o acesso dos reagentes aos centros hospedeiros. Desse modo, a pesquisa de métodos de sínteses que promovam a redução de custos e a eficiência da produção torna-se cada vez mais presente. Para a otimização das atividades catalíticas, área superficial e tamanho de partícula tornam-se fatores primordiais (Moreno, 1996).

Segundo Benito *et al.*, (2010) diversos métodos vêm sendo utilizados para a produção de pós cerâmicos para uso como catalisadores. Um dos métodos que vem crescendo na última década é o método hidrotérmico de produção de pós usando a energia de micro-ondas. Dentre as suas vantagens tem-se rápido aquecimento, eficácia em produzir pós ultra finos e de elevada área superficial, pequeno tempo de síntese e conseqüentemente baixo custo energético. Ainda segundo Benito *et al.* (2010), a vantagem do uso do micro-ondas é relatado como um método rápido e uniforme de aquecimento do recipiente em comparação com tratamentos hidrotermais convencionais.

Neste tipo de síntese, os tipos de precursores utilizados, tempo de exposição às micro-ondas, potência das micro-ondas, temperatura de síntese e concentração das soluções precursoras são parâmetros importantes e essenciais para produção de pós com alta área superficial e que apresentem homogeneidade e, assim, sejam eficazes como catalisadores para as devidas reações desejadas às quais estes serão submetidos.

O óxido de cério (CeO_2) ou ceria possui propriedades atrativas que permitem seu uso em uma vasta gama de aplicações, tais como:

eletrólitos em células de combustível sólidas, absorvedores ultravioletas, catalisadores em processos automotivos e sensores de oxigênio. Além de ser vastamente utilizado como um catalisador em larga-escala no craqueamento nas refinarias e desidrogenação do etil-benzeno em estireno (Srivastava, 2010).

O método hidrotérmico via energia por micro-ondas é descrito como um método de obtenção rápida e com produção uniforme do material obtido em comparação com tratamentos hidrotermais convencionais. A cristalização hidrotérmica é um interessante processo que prepara diretamente óxidos ultrafinos com reduzida contaminação e baixo tempo de síntese. Esse método de síntese consiste em aumentar a cinética de cristalização em uma a duas ordens de magnitude comparada com o método hidrotermal convencional. A alta frequência de radiação eletromagnética interage com os dipolos permanentes do líquido (H_2O), o qual propicia um rápido aquecimento resultante da rotação molecular (Riccardi, 2009; Benito, 2010).

Devido ao fato de o método hidrotérmico para obtenção de pós utilizando micro-ondas utilizar baixas temperaturas e pouquíssimo tempo de exposição do material às micro-ondas, esse método tem a capacidade de produzir pós com altas áreas superficiais. Mas esse método tem sido pouco utilizado para a produção de catalisadores. Dessa forma, há a necessidade de se estudar a obtenção deste material pelo método hidrotérmico utilizando energia de micro-ondas, avaliando parâmetros como temperatura, tempo, precursores, potência das micro-ondas, etc. Parâmetros como tempo de síntese já foram avaliados em trabalhos antecedentes (De Oliveira *et al.*, 2011 e De Oliveira *et al.*, 2015). Assim o objetivo deste artigo é investigar a influência de precursores na obtenção do catalisador óxido de cério bem como suas propriedades texturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas três soluções utilizando como reagente o nitrato de cério [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] diluído em água destilada, em uma concentração de 5% ($11,5 \times 10^{-3}$ mols). As três soluções foram submetidas a uma agitação magnética durante 10 minutos. Em seguida foi

adicionado o elemento baseificante. As bases testadas foram: hidróxido de sódio – NaOH; hidróxido de amônio - NH_4OH ; Uréia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. As amostras foram então designadas como CeNa, CeNH e CeUr. Na primeira solução foi adicionado 10 mL de hidróxido de sódio (5M) atingindo $\text{pH} = 14$. Na segunda foi adicionado 10 mL de amônio (NH_4OH) atingindo um $\text{pH} = 11$. E na terceira foi adicionado 2,4024 gramas de Ureia. Essa quantidade de Ureia adicionada foi calculada por Quirino (2012) onde esta massa foi suficiente e favorável à formação ao espinélio aluminato de zinco ZnAl_2O_4 em um reator hidrotérmico de micro-ondas. Após a baseificação cada solução foi transferida para um recipiente de teflon autoclavado e, então, inserida em um equipamento de hidrotérmico de micro-ondas (Figura 1) marca INOVTEC modelo RMW 1, utilizando uma frequência fixa de 2,45GHz e uma potência de 900W.

Figura 1. Reator hidrotérmico assistido por micro-ondas (HMO).

As condições de processamento para as três soluções foram às seguintes: temperatura de síntese de 100°C , tempo de síntese de 5 minutos, com uma taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Após o resfriamento do produto obtido, foi necessário que o mesmo fosse colocado em um novo béquer para a realização de lavagens com água destilada com objetivo de se remover o excesso de base do produto (etapa de neutralização). Dando-se sequência ao processo de síntese, após as lavagens, os produtos foram submetidos a um processo de secagem em estufa a 120°C por 24 horas. Por fim foram submetidos a um processo de desaglomeração em um almofariz e, em seguida, a uma etapa de peneiramento em malha 325 mesh, ou seja, 44

μm .

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Na figura 2 encontram-se os difratogramas de Raios – X das amostras sintetizadas em 100°C durante um curto período de 5 minutos das amostras de CeO_2 com os agentes mineralizadores hidróxido de sódio (CeNa), hidróxido de amônio (CeNH) e uréia (CeUr), respectivamente.

Conforme a análise dos resultados da Figura 2 verificou-se a formação da fase cúbica de óxido de cério do tipo fluorita, grupo espacial $\text{Fm}3\text{m}$, nas amostras CeNa e CeNH. As amostras CeNa e CeNH estão de acordo com a ficha ICDD 34-0394. Contudo, no que diz respeito a amostra CeUr não observa-se a formação do catalisador monofásico de óxido de cério, uma vez que esta apresenta múltiplos picos não característicos dessa fase.

Na Tabela 1 estão representados o Tamanho de Cristalito (TC), a Cristalinidade Relativa (CR) e o Parâmetro de Rede a das amostras de óxido de cério sintetizadas.

Tabela 1. Valores de Tamanho de Cristalito (TC), Cristalinidade Relativa (CR) e parâmetro de rede (a) das amostras obtidas variando o agente mineralizador utilizado.

Amostra	CeNa	CeNH
TC (nm)	9,67	17,85
CR (%)	79,71	100
a (Å)	5,427	5,412

Ao analisar a Tabela 1 observa-se uma significativa variação em relação ao tamanho de cristalito e a cristalinidade relativa entre as amostras CeNa e CeNH. O agente mineralizador adicionado à solução muda o crescimento dos cristais de CeO_2 .

À medida que a distância média de difusão para a difusão do soluto se torna menor e o gradiente de concentração é excessivo em soluções concentradas, muito material difusivo passa por unidade tempo em uma determinada unidade de área (Tan *et al.*, 2012). Além disso, a dimensão média dos cristalitos depende da concentração do agente precipitante na solução: quanto maior a concentração do agente mineralizador, maior são os cristais de ceria. Assim, entende-se que em pH menos elevado,

pH = 11 para a amostra CeNH e pH = 14 para a amostra CeNa, como neste caso da amostra mineralizada com NH_4OH a nucleação é lenta e o crescimento do cristal é rápido devido a alta concentração de unidades de crescimento. Possivelmente por este motivo a amostra CeNH apresentou maiores tamanhos de cristalito e cristalinidade relativa.

Deus *et al.*, 2013 obtiveram o mesmo comportamento ao sintetizar óxido de cério em reator hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizando os agentes mineralizadores KOH, NaOH e NH_4OH , obtendo os respectivos tamanhos de cristalitos, 3,9 nm, 5,8 nm, e 9,1 nm. Segundo este, uma evidência clara de que os cristais de óxido de cério são formados ao invés do hidróxido de cério ($\text{Ce}(\text{OH})_x$) vem do fato do nitrato de cério reagir facilmente com a água e reagir espontaneamente com o agente mineralizador, formando o subproduto NaNO_3 ou NH_4NO_3 que envolve o hidróxido. Em uma atmosfera oxidante, ocorre desidratação convertendo o hidróxido intermediário em óxido. No método HMO a conversão para o óxido é mais rápida devida ao efeito da energia das micro-ondas assistirem na formação do CeO_2 ao invés do $\text{Ce}(\text{OH})_x$.

A Cristalinidade Relativa da amostra CeNH também foi superior a da amostra CeNa. Esse fato é possivelmente explicado, pois as partículas da amostra sintetizadas com NH_4OH tiveram mais facilidade em se organizar assim como de crescer ao passo que as partículas da amostra de CeNa, com cristalitos menores, ficaram mais dispersas no meio.

Ao analisar o difratograma da amostra sintetizada com ureia, CeUr, observa-se o pico de alta intensidade em torno de $2\theta = 28,6^\circ$ característico do plano (111) da estrutura cúbica fluorita do óxido de cério. Outros picos de menores intensidades com valores $2\theta = 47,835^\circ$ e $2\theta = 56,783^\circ$ sugerem o aparecimento do CeO_2 misto ao $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Os outros planos são oriundos, possivelmente, da formação de fases secundárias entre o nitrato de cério e a ureia.

Shen *et al.*, (2011) sintetizaram em um reator hidrotérmico convencional o óxido de cério a partir dos mesmos reagentes, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ureia, e obtiveram um padrão semelhante dos resultados de difração de raios - X. Eles afirmaram que o tempo é um fator importante na transformação do $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ para CeO_2 . E o

mecanismo de reação pode ser explicado pelas Equações 1, 2, 3, e 4.

Ao variar o tempo, tempo de sínteses de até 48h, e a concentração de ureia, Shen *et al.*, (2011) obtiveram nano-octaedros de CeO_2 . Na Figura 3 está ilustrado o mecanismo de obtenção desses cristais, assim como o processo de nucleação-dissolução-recristalização observado primeiramente por Luo *et al.*, (2008) e confirmado por De Oliveira *et al.*, (2015).

A ureia se decompõe entre 85 e 90°C liberando fonte de íons hidroxila (OH^-). Assim pode ser concluído que esta temperatura só é atingida no interior do equipamento quando a síntese já está em curso, provocando a decomposição da ureia e a consequente baseificação do meio. Ao contrário dos outros agentes mineralizadores utilizados, os quais promovem a elevação do pH da solução reagente antes desta ser submetida a energia de micro-ondas. Possivelmente na síntese efetuada neste trabalho o tempo e a temperatura utilizados não foram suficientes para promover a quebra total da ureia, a baseificação da solução e a consequente formação do óxido de cério monofásico. Logo, dos três agentes mineralizadores utilizadas apenas com a ureia não foi possível obter o CeO_2 .

A Figura 4 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 referente às amostras sintetizadas utilizando como agente mineralizador NaOH - CeNa e NH_4OH - CeNH obtidas pelo método HMO.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 de ambas as amostras apresentam perfil do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC, o que confirma a característica mesoporosa das amostras. O loop de histerese da amostra CeNH é similar a do tipo H1, característico de materiais que apresentam aglomerados compactos de partículas esferoidais fracamente interligadas uniformemente (Supakanapitak *et al.*, 2012). O loop de histerese da amostra CeNa é do tipo H3, característico de materiais que apresentam agregados não rígidos de partículas.

As características texturais dos pós de óxido de cério obtidos em temperaturas de 100°C e tempo de síntese de 5 minutos estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Características estruturais das amostras de óxido de cério obtidas pelo método

*hidrotérmico via energia de micro-ondas
sintetizadas utilizando como agente
mineralizador o NaOH e NH₄OH.*

Amostra	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume médio do poro (cm ³ .g ⁻¹)	Média do tamanho de poro (nm)
CeNa	141,09	0,2468	6,63
CeNH	53,18	0,1875	10,42

Ao analisar a Tabela 2 é possível notar uma grande variação nas análises texturais com relação ao agente mineralizador utilizado. A área superficial obtida com a amostra alcalinizada com NaOH foi quase que três vezes superior ao da amostra alcalinizada com hidróxido de amônio. Também se observa um volume de poro maior para a amostra CeNa ao passo que o tamanho médios dos poros apresentou-se menor.

Quirino (2012) ao sintetizar nanopartículas de óxido de zinco, ZnO, pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas obteve comportamento semelhante ao variar o agente mineralizador. Segundo ele as amostras alcalinizadas com hidróxido de sódio apresentaram áreas superficiais e volume médio dos poros superiores às amostras alcalinizadas com hidróxido de amônio.

Fica evidenciada assim a influência do agente alcalinizante na área superficial, volume do poro e média do tamanho do poro do catalisador CeO₂.

CONCLUSÕES:

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que o óxido de cério na forma de pós ultrafinos foi obtido com sucesso pelo método hidrotérmico via energia de micro-ondas em 5 minutos de reação e temperatura de 100°C. O agente mineralizador utilizado e consequentemente o pH da solução precursora na síntese do óxido de cério afetou as características estruturais e texturais das

amostras de CeO₂. O catalisador sintetizado com hidróxido de sódio apresentou maior área superficial e tamanho médio do poro que o catalisador produzido utilizando hidróxido de amônio como agente alcalizante.

AGRADECIMENTOS:

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS:

1. Benito, P., Herrero, M., Labajos, F. M., Rives, V., Applied Clay Science, **2010**, 48, 218-227.
2. De Oliveira, M. J. C., Quirino, M. R., Neiva, L. S., Gama, L., Oliveira, J. B. L., Revista Eletrônica De Materiais E Processos, **2011**, 6, 170-174.
3. De Oliveira, M. J. C., Quirino, M. R., Gama, L., Revista Eletrônica De Materiais E Processos, **2015**, 10, 40-44.
4. Deus, R. C., Cilense, M., Foschini, C. R., Ramirez, M. A., Longo, E., Simões, A. Z., Journal Of Alloys And Compounds, **2013**, 500, 245 – 251.
5. Luo, Z., Li, H., Shu, H., Wang, K., Xia, J., Yan, Y., Crystal Growth & Design, 2008, 8, 2275-2281.
6. Moreno, E. L., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, **1996**.
7. Quirino, M. R., Tese De Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, **2012**.
8. Riccardi, C.S., Lima, R.C., Dos Santos, M.L., Bueno, P.R., Varela, J.A., Longo, E., Solid State Ionics, **2009**, 180, 288-291.
9. Shen, G., Wang, Q., Wang, Z., Chen, Y., Materials Letters, **2011**, 68, 1211-1214.
10. Srivastava, R., Journal Of Colloid And Interface Science, **2010**, 348, 600–607.
11. Supakanapitak S., Boonamnuayvitaya, V., Jarudilokkul, S., Materials Characterization, **2012**, 67, 83-92.
12. Tan, H. R., Tan, J. P. Y., Boothroyd, C., Hansen, T. W., Loo, Y. L., Lin, M. J., Journal Of Physical Chemistry C, **2012**, 116, 242-247.

Figura 2. Difratoograma de raios – X das amostras CeNa, CeNH e CeUr, processadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em temperatura de 100°C e tempo de 5 minutos.

Figura 3. Mecanismo de obtenção de nano-octaedros e o efeito do processo de cristalização-dissolução-recristalização (Shen et al., 2011).

Figura 4. Curva de adsorção e dessorção do gás Nitrogênio das amostras CeNa e CeNH.