

## ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE ÓXIDOS METÁLICOS NA FORMA DE PÓ CERÂMICO SINTETIZADOS POR MÉTODOS DISTINTOS

L. S. Neiva<sup>1</sup>; A. N. Simões<sup>1</sup>; V. N. Simões<sup>1</sup>; A. Bispo<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. E-mail: [lsoutoneiva@yahoo.com.br](mailto:lsoutoneiva@yahoo.com.br)

### RESUMO

O objetivo deste trabalho é sintetizar pós cerâmicos a base de CuO/CeO<sub>2</sub> por meio de dois métodos de síntese distintos, são eles: método da reação de combustão e método Pechini; faz parte do objetivo deste trabalho submeter todas as amostras sintetizadas a uma análise química qualitativa e quantitativa, por meio da técnica EDX e, em seguida, a uma análise granulométrica. As amostras de pós cerâmicos a base de CuO/CeO<sub>2</sub>, sintetizadas neste trabalho por meio dos dois métodos de síntese supracitados, contêm concentrações de CuO que variam entre 0 e 0,5 mol. Segundo os resultados, apenas o método de síntese Pechini exerceu uma influência significativa e definida na capacidade de aglomeração de partículas unitárias destes pós.

Palavras-chave: óxidos metálicos de CuO/CeO<sub>2</sub>, análise granulométrica, 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<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>.

Segundo Neiva et al. (2011)<sup>(5)</sup>, óxidos metálicos a base de CuO/CeO<sub>2</sub> foram sintetizados e aplicados como catalisadores na reação de PROX CO, os resultados foram muito satisfatórios, chegando a atingir percentuais de 92% de oxidação do CO.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é sintetizar por meio dos métodos de síntese conhecidos como reação de combustão e Pechini, óxidos metálicos a base de CuO/CeO<sub>2</sub>, onde a concentração do CuO varie entre 0 e 0,5 mol. Submeter estes óxidos a uma análise granulométrica para avaliação da influência do método de síntese empregado sobre esta característica neste tipo de material faz parte do objetivo deste trabalho.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Os óxidos metálicos compostos por CuO/CeO<sub>2</sub> 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 do óxido de cobre sobre a capacidade de aglomeração de partículas unitárias de uma matriz de céria ( $\text{CeO}_2$ ), foi estabelecido que esta concentração assumiria valores entre 0 e 0,5 mol, para ambos os métodos de síntese empregados na metodologia de preparação destes óxidos metálicos e, assim, ser possível avaliar a influência do elemento dopante, ( $\text{CuO}$ ), bem como a influência do tipo do método de síntese utilizado sobre as características granulométricas dos materiais obtidos, que segundo a literatura têm potencial para serem aplicados como catalisadores. Desta forma, o processo de obtenção destes óxidos foi dividido em duas etapas, em função do tipo do método de síntese empregado na metodologia de preparação, como descrito a seguir.

Na primeira etapa, os óxidos metálicos 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.

Os reagentes correspondentes à composição desejada ( $\text{Ce}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_2$  ou  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$ ) foram misturados no cadinho, formando uma mistura redutora, onde o agente oxidante e fonte de cátions ( $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) foram os nitratos de 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)<sup>(1)</sup>.

A mistura dos reagentes contida em um cadinho de sílica vítrea foi inserida em um forno mufla pré-aquecido a  $500^\circ\text{C}$ , 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). Ao término da reação de combustão, o produto da mesma (flocos leves e porosos) permaneceu no interior do forno mufla a  $500^\circ\text{C}$  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 ( $44\mu\text{m}$ ) e, por fim, o produto da reação (na forma de pó cerâmico), ou seja, os óxidos

metálicos foram encaminhados para uma análise química qualitativa e quantitativa por meio da técnica EDX, em um espectrometro por energia dispersiva Shimadzu EDX-720/800HS. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para uma caracterização granulométrica, onde as amostras foram dispersas com ultra-som, em água destilada como fase líquida, durante 5 minutos, usando parcialmente a equação de Stokes, foi utilizado um Granulômetro CILAS modelo 1064 LD.

A Tabela 1 apresenta os códigos adotados para os catalisadores compostos por CuO/CeO<sub>2</sub> obtidos pelo método de síntese da reação de combustão, bem como apresenta a concentração em mol do elemento dopante e do óxido de cério na estrutura de cada amostra sintetizada.

Tabela 1 - Códigos adotados para os óxidos metálicos compostos por CuO/CeO<sub>2</sub> sintetizados por reação de combustão.

<b>Códigos</b>	<b>Concentração de cobre (mol)</b>	<b>Concentração de cério (mol)</b>
C0	0,0	1,0
C1	0,1	0,9
C2	0,2	0,8
C3	0,3	0,7
C4	0,4	0,6
C5	0,5	0,5

Na segunda etapa, os óxidos metálicos foram obtidos pelo método de síntese Pechini, para isso foram utilizados os seguintes reagentes: ácido cítrico [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>]; nitrato de cobre [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O]; nitrato de cério [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O] e etilenoglicol [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>], todos de alta pureza.

Após a completa adição do ácido e dos nitratos em água destilada (pré-aquecida a 70°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°C.

A resina polimérica formada foi pirolisada a 400°C/1h, para atingir este patamar de aquecimento, a resina foi submetida a uma taxa de aquecimento de 10°C/min com intuito de quebrar as ligações do polímero, o que deu origem a uma resina expandida ou material semicarbonizado, de cor preta. O produto desta pirólise ou calcinação primária foi desagregado em almofariz e peneirado em malha 325 mesh (44µm) e em seguida calcinado a 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, o processo de calcinação a 900°C durou 1h. O pó resultante deste procedimento é o óxido metálico com a composição desejada (CuO/CeO<sub>2</sub>). Assim como na primeira etapa da metodologia deste trabalho. Os produtos da síntese obtidos nesta etapa também foram encaminhados para uma análise química e, em seguida, para uma caracterização granulométrica, assim como na primeira etapa.

A Tabela 2 apresenta os códigos adotados para as amostras de óxidos metálicos compostas por CuO/CeO<sub>2</sub> obtidas pelo método de síntese Pechini, bem como apresenta a concentração em mol do elemento dopante e do óxido de cério na estrutura de cada amostra.

Tabela 2 - Códigos adotados para os óxidos metálicos compostos por CuO/CeO<sub>2</sub> sintetizados pelo método Pechini.

<b>Códigos</b>	<b>Concentração de cobre (moles)</b>	<b>Concentração de cério (moles)</b>
P0	0,0	1,0
P1	0,1	0,9
P2	0,2	0,8
P3	0,3	0,7
P4	0,4	0,6
P5	0,5	0,5

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados referentes aos resultados da análise química, realizada por meio da técnica EDX em todas as amostras desenvolvidas neste trabalho, estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Composição química, determinada por meio da técnica EDX, dos óxidos metálicos obtidos por reação de combustão.

<b>Amostras</b>	<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>CuO</b>	<b>ZnO</b>	<b>NiO</b>	<b>PF</b>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
C0	98,05	-	0,21	0,15	1,59
C1	90,04	7,05	0,17	0,14	2,60
C2	88,74	8,91	0,11	0,12	2,21
C3	78,88	18,72	0,13	0,12	2,15
C4	76,58	21,04	0,14	0,15	2,09
C5	69,16	28,78	0,16	0,07	1,83

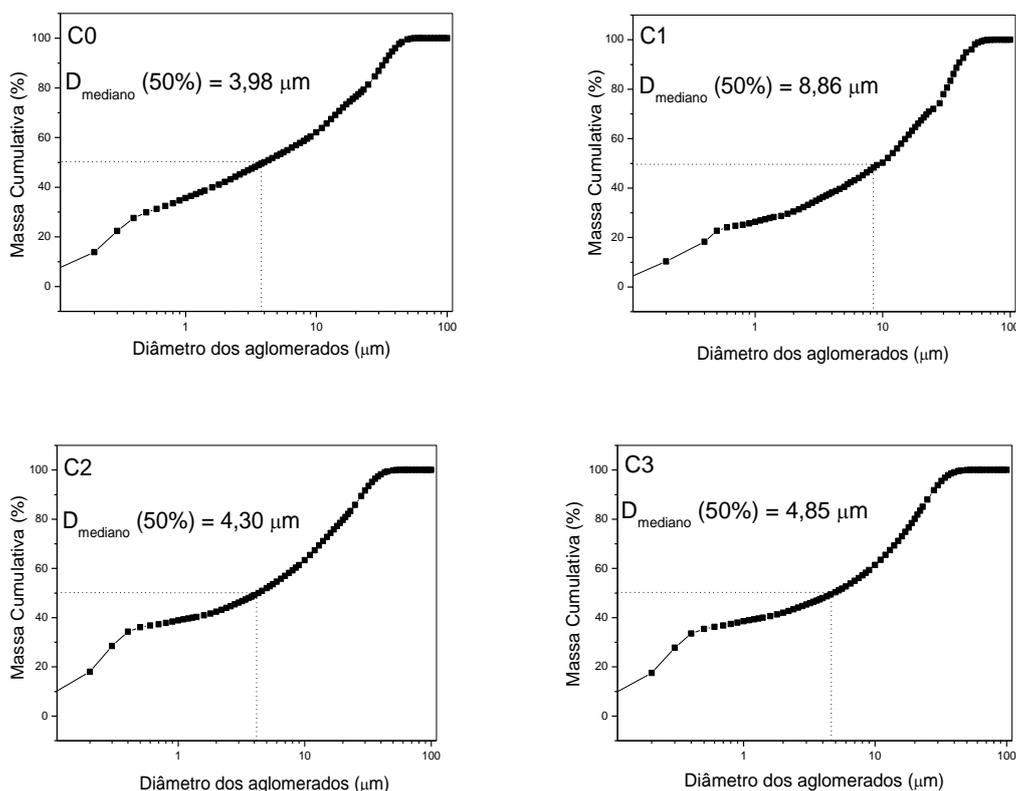
Tabela 4 - Composição química, determinada por meio da técnica EDX, dos óxidos metálicos obtidos pelo método Pechini.

<b>Amostras</b>	<b>CeO<sub>2</sub></b>	<b>CuO</b>	<b>ZnO</b>	<b>NiO</b>	<b>PF</b>
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
P0	98,51	-	0,27	0,23	0,99
P1	90,97	7,89	0,18	0,12	0,84
P2	89,87	9,02	0,19	0,14	0,78
P3	80,70	18,13	0,15	0,12	0,90
P4	75,76	23,08	0,18	0,12	0,86
P5	65,67	33,41	0,23	0,09	0,60

De acordo com estes dados é possível observar que os óxidos metálicos sintetizados tanto por reação de combustão e pelo método Pechini são predominantemente compostos pelos óxidos CeO<sub>2</sub> e CuO, exceto no caso das amostras C0 e P0, que correspondem às amostras compostas por CeO<sub>2</sub> puro, sem a presença do cobre como dopante. No entanto, em todas as outras amostras analisadas foram detectadas as presenças dos óxidos ZnO e NiO

que provavelmente foram incorporados às amostras por meio de contaminantes presentes nos reagentes, nos recipientes ou nos fornos utilizados durante a síntese ou ainda durante a manipulação das amostras para realização da análise por EDX. Os percentuais de perda ao fogo (PF) apresentados foram determinados na temperatura de 1000°C para todas as amostras analisadas.

Estão apresentados na Figura 1 os resultados da análise granulométrica realizada nos catalisadores C0, C1, C2, C3, C4 e C5, sintetizados por meio do método da reação de combustão. As representações gráficas, na forma de curvas, destes resultados levam a noção exata da distribuição granulométrica destes catalisadores.



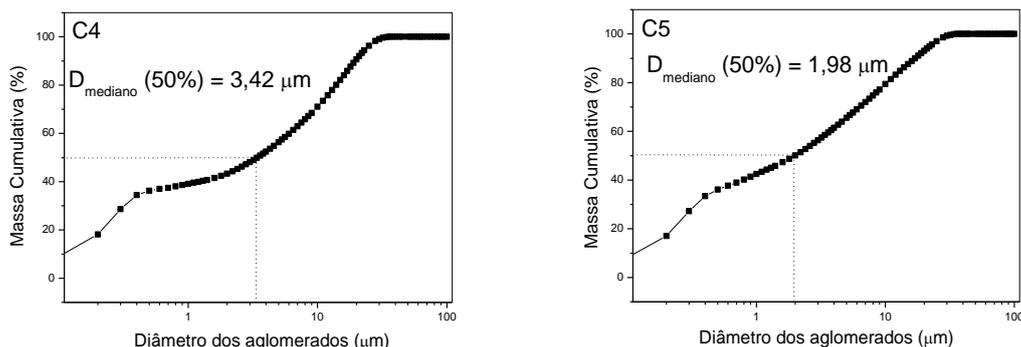


Figura 1 – Distribuição granulométrica dos óxidos metálicos C0, C1, C2, C3, C4 e C5 sintetizados por meio do método da reação d e combustão.

Como pode ser observado na Figura 1, o valor do diâmetro mediano dos aglomerados de partículas dos óxidos metálicos C0, C1, C2, C3, C4 e C5, obtidos por meio do método da reação de combustão, não apresentam uma variação proporcional de acordo com o valor da concentração de Cu adicionado à estrutura do óxido de cério, em cada amostra individualmente. De forma que são observados valores desordenados referentes ao diâmetro mediano dos aglomerados de partículas destes óxidos metálicos, sendo possível afirmar, que para os catalisadores sintetizados por meio do método da reação de combustão, os diferentes valores de concentrações de Cu adicionados à estrutura do óxido de cério não promoveram nenhuma alteração aparente na capacidade de aglomeração das partículas destes materiais catalíticos.

Vale registrar que os aglomerados são agregados de partículas unitárias que se formam por causa de atrações físicas entre essas partículas ou por meio de agentes cimentantes ou aglutinadores que forçam a atração entre elas, exemplos desses agentes são óxidos metálicos e matéria orgânica. Denomina-se de estrutura do material ao conjunto destes aglomerados que o mesmo apresenta (Rech & Thomaz, 2008)<sup>(6)</sup>.

Na Figura 2 estão apresentados os resultados da análise granulométrica realizada nos óxidos metálicos P0, P1, P2, P3, P4 e P5, sintetizados por meio do método Pechini.

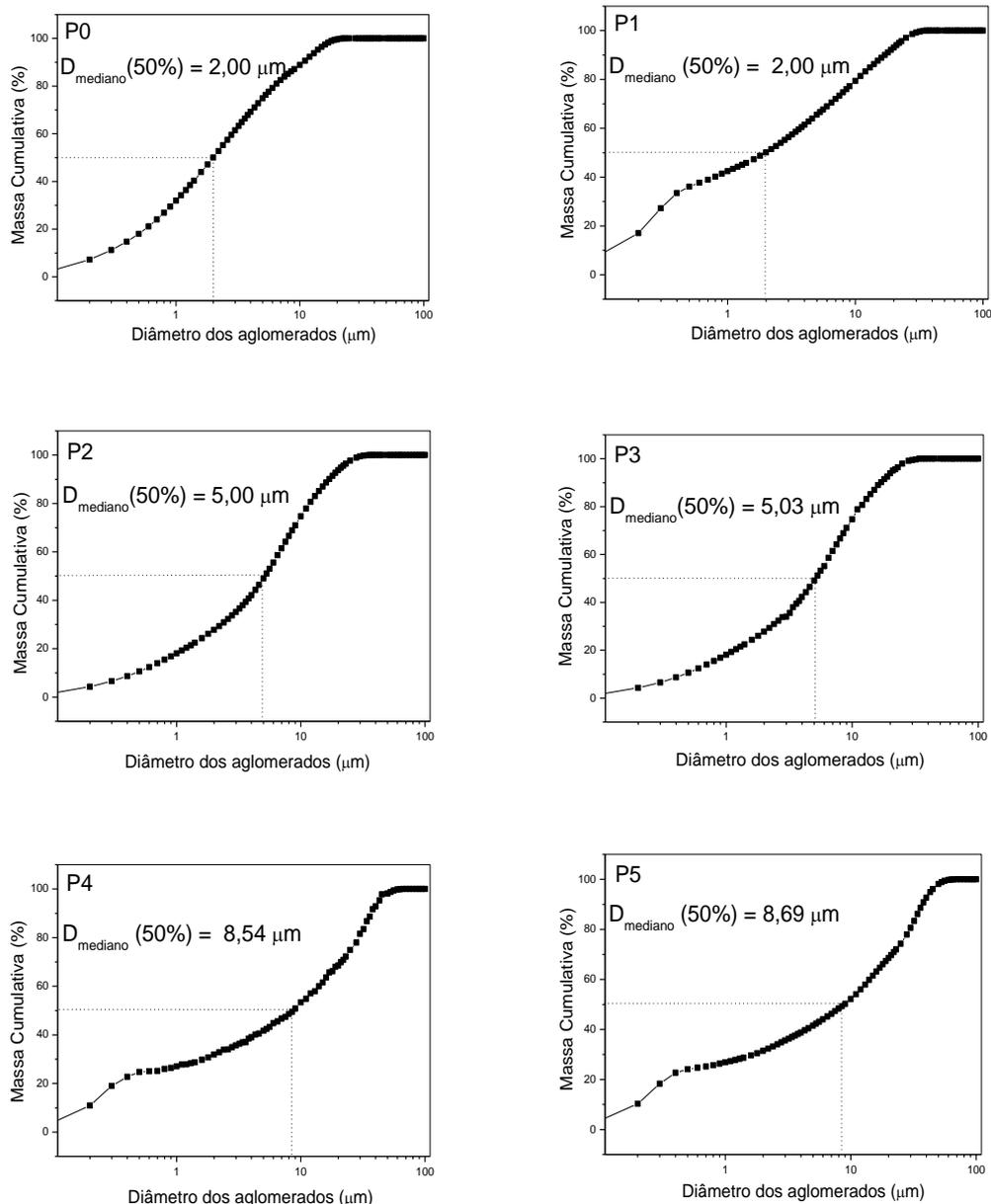


Figura 2 – Distribuição granulométrica dos óxidos metálicos P0, P1, P2, P3, P4 e P5 sintetizados por meio do método Pechini.

De acordo com as representações gráficas, em forma de curvas, ilustradas na Figura 4.10, pode-se observar na distribuição granulométrica dos óxidos metálicos P0, P1, P2, P3, P4 e P5, obtidos por meio do método Pechini, que os mesmos apresentam os valores de seus diâmetros medianos de aglomerados de partículas diretamente proporcional ao valor da concentração de Cu adicionada à estrutura da matriz hospedeira,  $\text{CeO}_2$ , em cada amostra obtida. Quanto maior a

quantidade de Cu inserido na estrutura, maior o valor do diâmetro médio de aglomerado.

Segundo Lima & Moreno (2009)<sup>(7)</sup>, o estudo do comportamento granulométrico de um determinado material, seja ele constituído por um único elemento ou por uma mistura de elementos, determina a distribuição de tamanhos dos aglomerados das partículas do material em questão. Desta forma, este estudo pode estabelecer uma distribuição granulométrica adequada que possa ser utilizada como parâmetro de controle, levando-se em consideração os precursores e a metodologia de síntese empregada. Estes pesquisadores ainda afirmam que este tipo de análise pode ajudar na obtenção de materiais com estruturas mais uniformes e padronizadas.

Sendo assim, a análise granulométrica realizada nos óxidos metálicos sintetizados neste trabalho, leva a concluir que entre os métodos de síntese da reação de combustão e Pechini, este último promoveu a obtenção de óxidos metálicos compostos por  $\text{CeO}_2$  dopado com Cu cujos diâmetros medianos de seus aglomerados de partículas apresentam valores diretamente proporcionais ao valor da concentração de Cu adicionada ao  $\text{CeO}_2$ , diferente do que foi observado nos óxidos metálicos constituídos por esta mesma composição, porém, sintetizados por meio do método da reação de combustão. Muito provavelmente, isso se deve ao fato destes materiais obtidos por meio do método Pechini terem sido submetidos à temperatura de calcinação de  $700^\circ\text{C}$ , durante 1 h. Pois, é sabido que a exposição de materiais a energias térmicas relativamente altas favorece a coalescência de pequenas partículas levando à formação de aglomerados maiores. Obviamente, o tempo de exposição a esta energia térmica exerce a sua influência. Desta forma, comparando-se os métodos de síntese da reação de combustão e Pechini, a etapa de calcinação contida neste último pode ser vista como determinante para o controle do comportamento granulométrico dos óxidos metálicos de composição  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ .

## **AGRADECIMENTOS**

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

## CONCLUSÕES

- Os métodos de síntese de pós cerâmicos denominados de método da reação de combustão e método Pechini levaram a obtenção de óxidos metálicos com a composição  $Ce_{1-x}Cu_xO_2$  ( $CuO/CeO_2$ ) onde a concentração  $x$  do elemento dopante (Cu) variou entre 0 e 0,5 mol.
- Os métodos de síntese mencionados foram eficientes para a preparação completa, em uma única etapa de síntese, destes óxidos metálicos, que têm potencial pra serem aplicados como catalisadores.
- Na análise do comportamento granulométrico, apenas as amostras sintetizadas pelo método Pechini apresentaram relação diretamente proporcional entre a capacidade de aglomeração de suas partículas unitárias e o valor da concentração de Cu incorporada em cada composição obtida.
- As amostras de óxidos metálicos obtidas pelo método da reação de combustão não apresentaram uma relação definida entre a capacidade de aglomeração de suas partículas unitárias e o valor da concentração de Cu incorporada em suas composições.

## 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) NEIVA, L. S.; ANDRADE, H. M. C.; GAMA, L.  $CuO-CeO_2$  catalytic systems destined CO removal synthesized by means Pechini method: An evaluation of

the structures obtained, **Journal of Chemical Engineering and Materials Science**, v. 2, n. 5, p. 69-75. 2011.

(6) RECH, L. C.; THOMAZ, E. L. Uso da terra e distribuição granulométrica: Estudo de caso de uma propriedade rural representativa em Laranjeiras do Sul – PR, **Revista Eletrônica Lato Sensu – UNICENTRO**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2008.

(7) LIMA, R. H. C.; MORENO, M. M. T. Uso da distribuição granulométrica como parâmetro de controle na elaboração da massa cerâmica de composição binária, **Cerâmica Industrial**, v. 14, n. 5-6, p. 34-38, 2009.

## GRANULOMETRIC ANALYSIS OF METALLIC OXIDE IN CERAMIC POWDER FORM SYNTHESIZED BY DIFFERENT METHODS

### ABSTRACT

*The aim of this work is to synthesize ceramic powders based on CuO/CeO<sub>2</sub> by means two different synthesis methods, they are: the combustion reaction method and Pechini method. It's part of the aim of this work subject all samples to a synthesized qualitative and quantitative chemical analysis, using the technique EDX and then to a granulometric analysis. The samples of the ceramic powder based on CuO/CeO<sub>2</sub> synthesized in this work by means of the two above synthesis methods, contain various concentrations of CuO ranging between 0 and 0.5 mol. According to the results, only the Pechini method of synthesis exerted a significant and defined influence on the capacity of particle unit agglomeration in these powders.*

Key-words: metallic oxide of CuO/CeO<sub>2</sub>, granulometric analysis, combustion reaction, Pechini method.