

CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ÓXIDO DE CÉRIO OBTIDO POR SOLUÇÃO COLOIDAL

C. A. L. Senisse; C. P. Bergmann; A.K. Alves
Laboratório de Materiais Cerâmicos - UFRGS
Av. Osvaldo Aranha, 99 sala 705C – Porto Alegre/RS 90035-190
carolinasenisse@hotmail.com.

Resumo

Este trabalho investigou a obtenção de partículas de óxido de cério, para emprego como catalisadores na combustão do metano, utilizando a técnica de solução coloidal em meio polimérico. A obtenção do sistema coloidal foi baseada na hidrólise de sais, como acetilacetato de cério e nitrato de cério em presença de aditivos tais como polivinilbutiral (PVB), polivilpirrolidona (PVP) e polivinilacetato (PVA), nas concentrações de 5, 10 e 15%, em meio alcoólico ou aquoso. Essas soluções, contendo os íons de interesse, foram submetidas a um tratamento térmico a 650°C, por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 2°C/min. Após isto as fibras foram caracterizadas quanto a sua morfologia, área superficial, cristalinidade, perda de massa e atividade catalítica. As amostras obtidas a partir de acetilacetato de cério mostraram-se mais reativas do que as de nitrato de cério para a combustão do metano, pois apresentaram maiores conversões e atingiram maiores temperaturas durante o processo, o que é de extrema importância uma vez que a combustão catalítica do metano é utilizada para a geração de energia térmica. Após a reação com metano, as amostras sofreram significativa alteração na área superficial, provavelmente devido à intensidade de reações de combustão dos nitratos presentes e da geração de calor envolvido nessa reação, o que deu origem a particulados grosseiros. Durante o processo de combustão utilizando-se as partículas obtidas a partir de acetilacetato de cério, observou-se a liberação de grandes quantidades de compostos nitrogenados quando comparado aos resultados dos ensaios com as partículas obtidas com nitrato de cério.

Palavra-chave: óxido de cério; catalisador; sistema coloidal; área superficial.

INTRODUÇÃO

A obtenção de cerâmicas celulares de óxido de cério, a partir da técnica de *gelcasting*, requer a definição de precursores para o óxido de cério, bem como especial atenção deve ser dada às soluções poliméricas e os parâmetros processuais empregados. O controle da relação desses parâmetros com as características finais das amostras obtidas é fundamental para o sucesso da

obtenção de amostras de CeO_2 com atividade catalítica para emprego em processos de combustão. É nesse contexto que se insere este trabalho.

Soluções coloidais

Quando adiciona-se solutos à solventes origina-se três tipos de sistemas: soluções, suspensões ou soluções coloidais (colóides). Nestas últimas, as partículas são muito pequenas, invisíveis a olho nu. Assim sendo, a definição de Solução coloidal é: uma solução onde as partículas dispersas têm um tamanho médio compreendido entre 1 e 100 nanômetros (nm), denominadas partículas coloidais. As soluções coloidais são classificadas de acordo com o tipo de partícula coloidal e do meio em que está dissolvida. Neste trabalho as soluções coloidais usadas foram do tipo Sol e Gel (Sol/gel– *gelcasting*)⁽¹⁾.

Processo *gelcasting*

O método *gelcasting* baseia-se na introdução de monômeros orgânicos a uma suspensão aquosa de pó cerâmico que, por meio de polimerização *in situ*, produzem um reticulado tri-dimensional que consolida a matriz cerâmica. Para a produção de materiais celulares, esta técnica pode ser associada à aeração de uma suspensão cerâmica contendo um agente espumante. Após a gelificação do sistema, a cerâmica é submetida a um tratamento térmico, onde a densificação e sinterização ocorrem ⁽⁵⁾.

Cerâmicas celulares

Cerâmicas celulares são materiais frágeis de elevada porosidade que consistem num arranjo tridimensional de células ocas que apresentam na sua estrutura poros fechados, abertos ou interconectados. O interesse nesta classe de materiais é associado, principalmente, com suas propriedades específicas, como elevada área superficial, elevada permeabilidade, baixas densidade e condutividade térmica ⁽²⁻⁴⁾ as quais estão ainda relacionadas com características próprias dos materiais cerâmicos como elevadas refratariedade e resistência a ataques químicos. Estas propriedades fazem das cerâmicas celulares materiais viáveis para diversas aplicações tecnológicas, isolantes térmicos, suportes para catalisadores, materiais estrutural leves, etc. Dentre os principais fatores que influenciam na seleção de uma cerâmica celular para uma determinada aplicação estão composição química, seguida de fatores

ligados à estrutura celular formada, como a fração, distribuição, tamanho, morfologia das células e as propriedades mecânicas do material ⁽⁵⁾.

Óxido de Cério

Os óxidos de terras-raras são empregados como auxiliares de catalisadores, pois melhoram a atividade, seletividade e estabilidade térmica dos mesmos. Dentre os óxidos destes elementos, o óxido de cério é o mais importante e o mais empregado na indústria de catalisadores. A sua ação, como promotor de reações, é relacionada com o armazenamento de oxigênio e a aspectos estruturais, como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais e retardar mudança de fase do suporte estabilizando-o. A aplicação do cério é alvo de estudos para a combustão do metano pela questão ambiental.

MATERIAIS E MÉTODOS

As substâncias utilizadas neste trabalho estão listadas na Tabela I.

Tabela I. Substâncias empregadas e suas funções.

Substâncias (pureza)	Fornecedor	Função
Nitrato de cério (III) hexahidratado	Sigma-Aldrich	Precursor
Acetilacetato de cério (III)	Sigma-Aldrich	Precursor
Polivinilacetato (PVA)	Sigma-Aldrich	Precursor
Polivinilbutiral (PVB)	Mowital	Precursor
Polivinilpirrolidona (PVP)	Sigma-Aldrich	Precursor
Água destilada	LACER	Diluição
Álcool etílico anidro	Próton Química	Diluição

O nitrato de cério (III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – PM 434,23 g/mol) e o acetilacetato de cério (III) hidratado ($Ce(C_5H_7O_2)_3 \cdot H_2O$ – PM 437,44 g/mol) contêm o íon cério para a síntese do óxido de cério (CeO_2 – céria).

O polivinilacetato (PVA), o polivinilbutiral (PVB) e a polivinilpirrolidona (PVP) foram utilizados em solução alcoólica ou aquosa.

A Tabela II apresenta o tipo de polímero, os solventes e as concentrações utilizadas. A diluição foi realizada em meio alcoólico/aquoso com adição do

polímero em volume adequado de álcool etílico anidro ou água destilada, sem aquecimento e sob agitação magnética até dissolução completa do polímero.

Tabela II. Soluções poliméricas utilizadas.

Polímero	Solvente	Concentração peso (%)
PVA	Álcool etílico anidro	5, 10, 15
PVB	Álcool etílico anidro	5, 10, 15
PVP	Álcool etílico anidro/água destilada	5, 10, 15

A metodologia utilizada para a obtenção das amostras envolveu as seguintes etapas: a) preparação de uma solução coloidal contendo o íon de interesse e um polímero; b) tratamento térmico das soluções coloidais (eliminação do veículo orgânico e formação da fase cerâmica desejada).

O procedimento experimental para a obtenção da solução coloidal foi baseado na hidrólise de sais orgânicos ou inorgânicos, em presença de uma solução polimérica. Os sais inorgânicos precursores dos íons de interesse (cério) foram pesados para formar, após o tratamento térmico, 1 mol do correspondente óxido. Primeiramente, os sais foram dissolvidos com a mínima quantidade de álcool/água, para a sua dissolução completa, seguindo sob agitação por 15 minutos para melhor homogeneização e hidrólise do sal. Após, adicionou-se a solução polimérica. As soluções foram preparadas com diferentes quantidades de polímero: 5, 10 e 20 ml.

Após obtenção e secagem em estufa por 24 horas, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico para remoção do conteúdo orgânico e formação da fase cerâmica. Esta etapa foi realizada em forno elétrico, com incremento de temperatura de 2°C/minuto até atingir a temperatura de 650°C, com patamar de 30 minutos, nesta temperatura.

Métodos de caracterização

Para caracterização por análise térmica, utilizou-se o equipamento da Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. O aquecimento foi até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto em atmosfera de ar sintético.

Quanto à morfologia, foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliar o material formado antes e após ensaios de atividade catalítica. O equipamento utilizado foi Hitachi modelo TM 3000.

Para a determinação da área superficial específica (ASE), foi utilizada a técnica de isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂ (BET). O equipamento utilizado foi o *Quantachrome Nova Win2 instrument*, modelo Nova 1000. A determinação da ASE foi realizada antes e depois da análise da atividade catalítica.

A presença de grupos funcionais foi determinada após o tratamento térmico, através da técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR), utilizando-se o equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 100.

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) operando a 40 kV e 40 mA.

A determinação da atividade catalítica foi feita através de ensaios de combustão, utilizando um reator de quartzo contendo uma quantidade aproximada de 200 mg de catalisador em uma fluxo gasoso constante contendo 10% metano e 90% de ar sintético (100 mL/minuto CH₄ e 900 mL/minuto ar sintético). A Análise dos gases foi realizada através do equipamento analisador de gases ECOLINE 4000.

RESULTADOS

A Figura 1 apresenta o comportamento térmico típico das amostras contendo PVP ou PVB, nitrato de cério ou acetilacetato de cério.

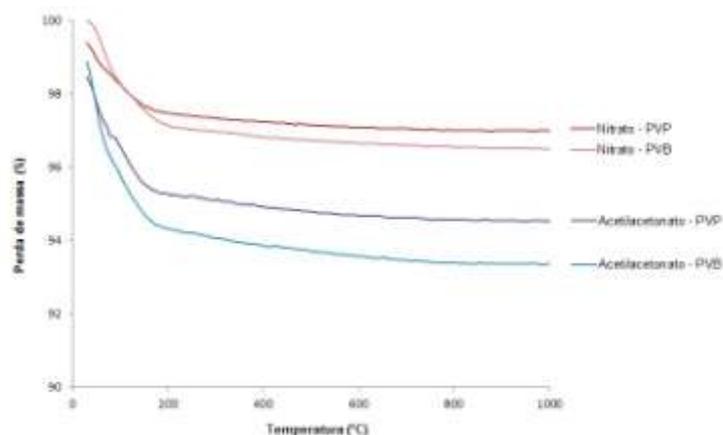


Figura 1. Resultados típicos de análise termogravimétrica das amostras contendo diferentes tipos de polímeros e sais precursores.

A Figura 2 apresenta imagens de microscopia eletrônica típicas das amostras obtidas a partir das soluções poliméricas com diferentes precursores do íon cério, após tratamento térmico.

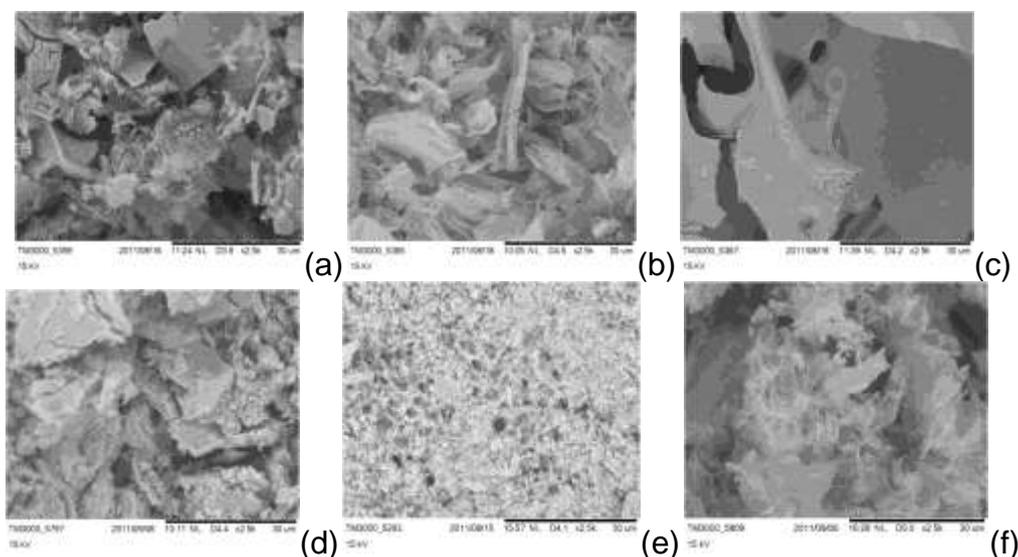


Figura 2. Imagens obtidas por MEV das amostras de óxido de cério após tratamento térmico, para os precursores: a) nitrato de cério e PVA 15%; b) nitrato de cério e PVP 15%; c) nitrato de cério e PVB 15%; d) acetilacetonato de cério e PVB 10%; e) acetilacetonato de cério e PVP 5%; f) acetilacetonato de cério e PVP 10%.

De acordo com a Figura 1 nota-se que há pouca variação no comportamento térmico em relação à presença de diferentes tipos de polímeros e sais precursores. Em geral, há uma contínua perda de massa até, aproximadamente, 200°C, resultado da decomposição da solução polimérica. Para a maioria das amostras, acima da temperatura de 300°C, não há outras perdas significativas de massa. Desta maneira, é seguro afirmar que o tratamento térmico realizado a 650°C foi suficiente para eliminar todos os compostos orgânicos e voláteis presentes nas amostras após sua síntese.

Através das imagens da Figura 2, pode-se concluir que tanto o tipo de precursor, quanto a concentração da solução e o tipo de óxido influenciam na microestrutura formada. Através destas imagens, também se pode observar as diferentes porosidades formadas por diferentes precursores.

A Figura 3 apresenta os espectros de infravermelho obtidos pela análise das diferentes composições das amostras de CeO_2 , após tratamento térmico.

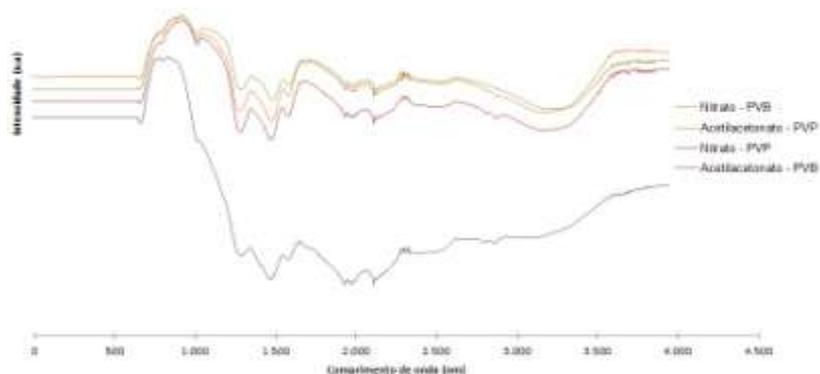


Figura 3. Espectro de FTIR das amostras após tratamento térmico.

Analisando os espectros, observa-se estiramentos em aproximadamente 3400, 1700, 1450, e vários estiramentos abaixo de 1000nm. De acordo com Qizhengeta⁽⁸⁾ o estiramento em torno de 3400 nm é atribuído a ligações O-H, o estiramento em torno de 1700 nm é atribuído a ligações C=O, estiramentos em torno de 1450 nm são atribuídos a ligações do tipo C-H e os estiramentos abaixo de 1000 nm são atribuídos às ligações Ce-O. Através desta análise, observa-se a presença de grupos O-H, provavelmente presentes devido à absorção de água pelo material, que é de natureza higroscópica. Os grupos C=O e C-H presentes de maneira mais evidente nos espectros das fibras de CeO₂, obtidas a partir do óxido de cério, são provavelmente resíduos dos compostos orgânicos não completamente eliminados pelo tratamento térmico. E enfim, comprova-se a formação de compostos contendo as ligações Ce-O, oriundas do óxido de cério formado após o tratamento térmico.

O resultado da análise de difração de raios X é apresentado na Figura 4.

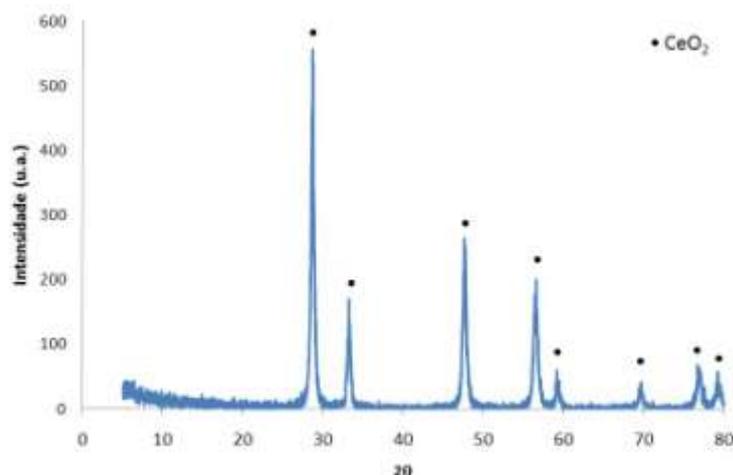


Figura 4. Difratoograma de raios X típico das amostras obtidas por solução coloidal após tratamento térmico 650°C.

Notou-se que para todas as amostras, independente do tipo de precursor e polímero utilizado, apenas a fase óxido de cério pode ser detectada.

A área superficial específica (ASE) foi determinada antes e após a reação de combustão, com o objetivo de verificar o efeito da combustão nas características do catalisador. Os resultados obtidos para as amostras de CeO_2 obtidas a partir dos diferentes tipos de óxido de cério utilizados estão dispostos na Tabela III. De acordo com os resultados apresentados, pode ser observado que houve uma redução significativa da ASE dos catalisadores. Essa redução está diretamente ligada com a temperatura máxima obtida durante a combustão do metano, uma vez que essa reação atinge temperaturas superiores a 900°C , favorecendo o processo de sinterização do óxido de cério e, conseqüentemente, redução de sua área superficial.

Com base nos resultados da Tabela III, podemos concluir que o polímero precursor que forma partículas com maior área superficial é o PVB. Isto pode ser atribuído ao seu peso molecular, a sua polaridade, ao grau de acetilização, a viscosidade da solução, ou até mesmo às suas propriedades adesivas, pois, estas conferem as amostras maiores resistências durante o tratamento térmico. Esta característica produz efeito "teia de aranha" (6). Por outro lado, a alta área superficial produz intensa reatividade do material, o que pode ser observado pela significativa redução da área superficial após o ensaio catalítico das amostras contendo PVB.

Tabela III. Área superficial específica das fibras de CeO_2 , antes e depois da reação de combustão.

	Área superficial específica (m^2/g)	
	Antes da reação	Depois da reação
Nitrato - PVP	44,459	7,278
Nitrato - PVB	51,426	4,952
Acetilacetato - PVP	103,570	12,558
Acetilacetato - PVB	128,633	8,707

Quanto ao sal precursor, observa-se que o acetilacetato de cério produz as partículas com as maiores áreas superficiais antes e após o ensaio catalítico. Este fato pode ser explicado pela decomposição da cadeia orgânica

do acetilacetato, que gera maior quantidade de gases durante o tratamento térmico, favorecendo o surgimento de poros e uma maior área superficial.

A atividade catalítica das amostras de CeO₂ é apresentada pelos dados da Tabela IV.

Tabela IV. Temperatura de ignição e percentual de conversão durante a reação de combustão de metano utilizando catalisador óxido de cério.

	T ignição (°C)	Conversão CxHy (%)	Max T atingida(°C)
Nitrato – PVP	500	92,63	950
Nitrato – PVB	500	37,92	900
Acetilacetato – PVP	480	75,29	1050
Acetilacetato – PVB	520	79,96	923

De acordo com a Tabela IV *Erro! Fonte de referência não encontrada.*, nota-se que o tipo de sal precursor e polímero utilizado na preparação do catalisador influenciam na temperatura de ignição. Quanto a máxima temperatura atingida, formulações contendo PVP apresentam maiores temperatura em comparação com as amostras sintetizadas com PVB. Comparando com os resultados de área superficial específica, verifica-se que as amostras com maior área superficial inicial (acetilacetato) foram as que geraram temperaturas de ignição maiores.

De acordo com estudos⁽⁹⁾ desenvolvidos para o conhecimento do desempenho de catalisadores de óxido de cério para a oxidação do metano, foi constatado que os efeitos das altas temperaturas apenas modificam a área do catalisador através da sinterização, entretanto a redução da área não afeta a natureza nem a densidade dos sítios ativos.

A Figura 5 apresenta um resultado típico do ensaio de determinação da atividade catalítica, onde avalia as concentrações (em %) dos principais reagentes e produtos envolvidos no processo de combustão, para o caso do nitrato de cério.

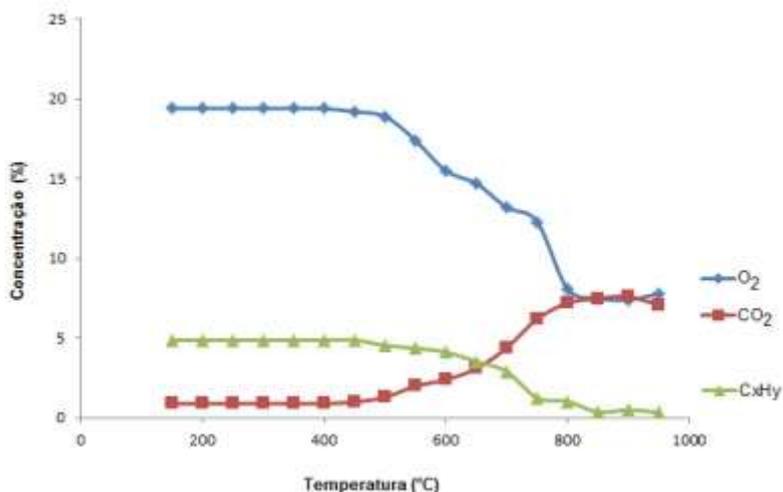


Figura 5. Combustão do metano tendo como catalisador amostra de CeO₂, obtida a partir de nitrato de cério, PVB 15% e 20 ml, meio alcoólico.

Pela análise do consumo e liberação de gases durante a combustão, pode-se constatar que houve consumo de metano e do oxigênio resultando a formação do CO₂. As temperaturas de ignição variam de acordo com a composição da amostra, e em alguns casos a conversão do metano foi praticamente completa.

A Figura 6 apresenta imagens de MEV das amostras de óxido de cério, após reação de combustão do metano. Pela da análise destas imagens é possível perceber uma significativa mudança na morfologia das partículas.

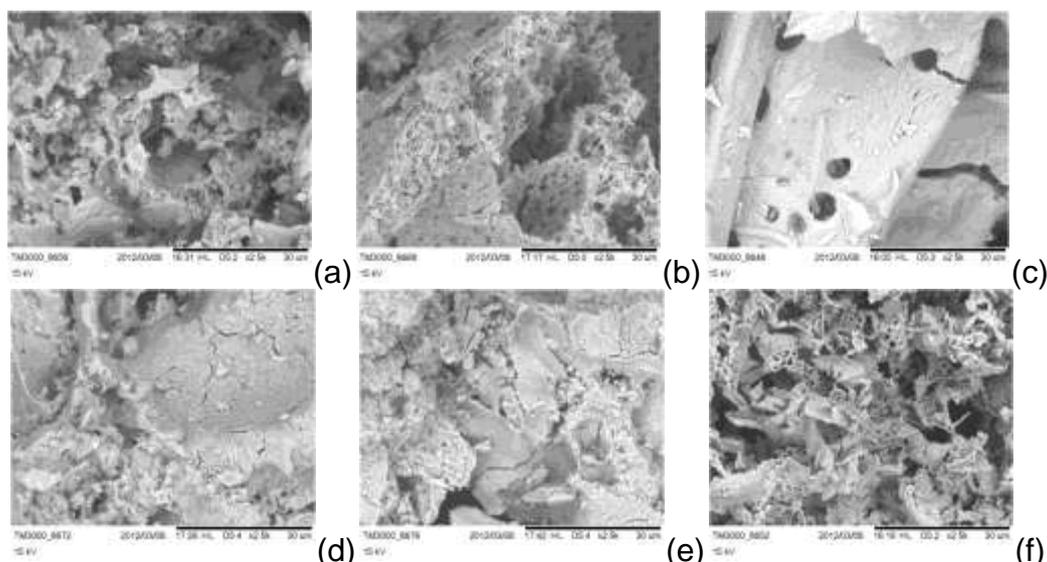


Figura 6. Imagens obtidas por microscopia eletrônica das amostras de óxido de cério após tratamento térmico, para os precursores: a) nitrato de cério e PVA 15%; b) nitrato de cério e PVP 15%; c) nitrato de cério e PVB 15%; d) acetilacetonato de cério e PVB 10%; e) acetilacetonato de cério e PVP 5%; f) acetilacetonato de cério e PVP10%.

CONCLUSÃO

A partir da realização do trabalho experimental foi concluído ser possível obter amostras de óxido de cério via processo de *gelcasting* utilizando os precursores e soluções poliméricas investigadas, e tratamento térmico.

A partir de tratamento térmico a 650°C para a eliminação do veículo polimérico, a fase formada foi CeO₂. A área superficial específica variou de 20 a 96 m²/g e 98 a 128 m²/g, para as amostras obtidas a partir de nitrato de cério e a partir de acetilacetato de cério, respectivamente. As amostras de CeO₂ obtidas a partir de acetilacetato de cério mostraram-se mais reativas que as obtidas a partir de nitrato de cério uma vez que apresentaram maiores conversões, em média, o que é de extrema importância para a combustão catalítica. A amostra de acetilacetato de cério, PVP 10%, 20 ml foi a que promoveu um maior aumento de temperatura durante a reação estudada. Por outro lado, a amostra de nitrato de cério, PVP 15%, 5 ml apresentou a maior conversão e atingiu uma temperatura bastante elevada durante a reação catalítica. Em geral, os catalisadores estudados promoveram uma baixa formação de compostos nitrogenados.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais da UFRGS pelas imagens de MEV e pelas análises de FTIR.

BIBLIOGRAFIA

- 1- <http://www.rc.unesp.br/ib/bioquimica/aula8solucoes.pdf>, acessado em 26 de janeiro de 2012 às 12 horas e 35 minutos.
- 2- Zeschky J., Goetz F.- Naunhoeffer, Neubauer J., Jason Lo S. H., Kummer B., Scheffler M., Greil P., "compositivity science and technology" 63, 2003, 2361-2370.
- 3- Freitas N. L., Maniero M. G., Coury J. R., projeções 21/22, 2003/2004, 29-28.
- 4- De Salazar J. M. G., Barrena M. I. , Morales G., Matesanz L., Merino N., "MaterialsLetters" 60, 2006, 1687-1692.
- 5- Cerâmica printversionissn 0366-6913, ceramica vol.55 número 334 São Paulo Apr/June 2009, "produção e caracterização de espumas de

alumina pelo processo *gelcasting* sem controle atmosférico”, Sousa E.; Ortega F. S. ; Pandolfelli V. C.:

6- <http://www.ovidroplano.com.br/vidroaaz.asp>, acessado em 12 de fevereiro de 2012 às 15 horas e 23 minutos.

7- http://teses.ufrj.br/COPPE_D/MonicaZachariasJorge.pdf, acessado em 16 de fevereiro de 2012, às 17horas e 41minutos.

8- Qizheng, C.; Xiangting, D.; Jinxian, W.; Mei, L. Journal of Rare Earths. 2008. Vol. 26, p. 664.

9- Bozo, C. PhD Thesis N°43-00, Université Claude Bernard LYON1 (2000).

CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF CERIUM OXIDE OBTAINED BY COLLOIDAL SOLUTION

This study investigated to obtain particles of cerium oxide, for use as catalysts for the combustion of methane using the technique of through polymeric colloidal solution. Obtaining the colloidal system is based on hydrolysis of salts such as cerium acetylacetonate, cerium nitrate in the presence of additives such as polyvinylbutyral (PVB), polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinyl acetate (PVA), at concentrations of 5, 10 and 15% in aqueous or alcoholic medium. These solutions contain ions of interest were subjected to a heat treatment at 650° C for 30 minutes, with heating rate of 2 ° C/ min. After heat treatment, the fibers were characterized according to their morphology, surface area, crystallinity, weight loss and catalytic activity. Samples obtained from cerium acetylacetonate were more reactive than the cerium nitrate to the combustion of methane, as showed greater conversions and higher temperatures reached during the process, which is of utmost importance since the combustion catalytic methane is used for generating thermal energy. After the reaction with methane, the samples underwent significant change in surface area, probably due to the intensity of combustion reactions of the nitrate and the generation of heat involved in this reaction, which gave rise to coarse particles. During the combustion process using the obtained from particles of cerium acetylacetonate, there was the release of large quantities of nitrogen compared to the results of assays with the particles obtained with cerium nitrate.

Key-words: cerium oxide; catalyst; colloidal system; surface area.