

INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA OXIDANTE NA MICROESTRUTURA DOS ÓXIDOS DE CÉRIO E ZINCO OBTIDOS POR MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.

SALES, L.L.M.; CANDEIA, R.A.; CUNHA, F.A.P.; CHAVES, A. C.; SILVA J.M.; VIEIRA C.M.S.

Unidade Acadêmica de Ciências Exatas e da Natureza - UACEN/CFP/UFCG
R. Sérgio M. de Figueiredo – s/n Casas Populares, Cajazeiras - PB CEP: 58900-000
Tel. 83-3532-2000

luciano_morais@ig.com.br; jesana_moura@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e a influência da atmosfera oxidante nos processos de sinterização nas propriedades microestruturais para a mistura de óxidos de Cério e Zinco, obtidos pelo método dos precursores poliméricos, visando uma posterior aplicação catalítica. O material foi submetido à calcinação a 900 e 1050 °C e caracterizado pelas técnicas de análise de TG/DTA, DRX, área superficial por método de BET e refinamento através do método Rietveld para obter algumas propriedades microestruturais. Os resultados de difração de raios X mostraram que a fase proposta foi formada, indicando que o método de obtenção da fase é efetivo. Os resultados de área superficial para o sistema calcinado em ar foi de 85 m²/g a 900°C e de 65 m²/g para o sistema submetido à atmosfera oxidante. Observou-se que o aumento de temperatura acarreta um aumento no tamanho de cristalito, fato em consonância com outros trabalhos da literatura.

Palavras Chaves: Pechini, refinamento, Cério e Atmosfera Oxidante

INTRODUÇÃO

A necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, de racionalizar as formas de utilização de energia e de desenvolver métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente, tem levado a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de novos catalisadores (Rodella. C. B., 2001).

O uso de catalisadores em veículos automotores é um exemplo importante da utilização dos processos catalíticos no controle da emissão de poluentes. Cerâmicas contendo elementos de terras raras e um metal de transição, tal como zinco tem muitas aplicações práticas devido as suas excelentes propriedades físicas e químicas (Taylor, K. C., 1990)

. Trabalhos relevantes mostram que dentre os métodos descritos, o processo desenvolvido por Pechini e método de Gel-Combustão são os mais adequados para obtenção de óxidos cerâmicos com estrutura tipo fluorita e/ou Hexagonal, produzindo, na maioria dos casos, óxidos homogêneos de características interessantes para catálise ambiental (Kalyani, P., 2002).

O processo dos precursores poliméricos, também chamado método de Pechini (Pechini, 1967; Nobre, 1996) mostra amplas aplicações na obtenção de soluções sólidas em sistemas de óxidos, a partir de polímeros organometálicos. Após a decomposição térmica da resina, origina-se uma solução sólida, onde várias espécies catiônicas estão homogeneamente distribuídas em escala atômica.

As propriedades superficiais deste tipo de sistema têm alta reprodutibilidade, desde que seja preparada através de um processo de tratamento térmico sobre atmosfera oxidante a 400°C por 4 horas (Garrido A. P., 2003).

O óxido de cério tem sido utilizado em muitos processos industriais porque a incorporação de uma pequena quantidade desse elemento em suas estruturas acarreta em um material com excelente resistência térmica e mecânica, alta capacidade de estocagem de oxigênio (OSC) entre outras propriedades. O óxido de zinco tem sido utilizado em função das suas propriedades ópticas, em processos de fotocatalise em presença da radiação ultravioleta para decompor aminas, sendo composto excelente para aplicação de decomposição de organopoluentes (Chaorong li, 2011). Um fato relevante do referido trabalho foi a maior atividade fotocatalítica do óxido misto de CeO_2/ZnO , obteve em relação aos óxidos separados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste processo utilizou-se a relação molar 3:1 de ácido cítrico e cátions metálicos e o agente complexante (etileno glicol) foi adicionado numa razão de 40/60(% massa) em relação ao ácido cítrico. As soluções precursoras contendo os cátions metálicos foram preparadas a partir de nitrato de zinco hexahidratado, nitrato de cério hexahidratado, ácido cítrico e etilenoglicol. Para a preparação da resina polimérica do sistema Ce/Zn, preparou-se inicialmente uma solução de citrato de zinco, dissolvendo o nitrato de zinco hexahidratado em uma solução de ácido cítrico anidro, até total solubilização. Em seguida determinou-se por análise gravimétrica o percentual em massa de zinco, calcinando-se em cadinhos de alumina, volumes de citrato de zinco (3 ml) à temperatura de 1000 °C /1 h. Após a obtenção do “Puff”, o material obtido a 300°C/2h, foi submetido à calcinação nas temperaturas de 900°C e 1050°C, para análise de algumas propriedades micro estruturais e verifica-se as principais diferenças entre os materiais calcinados com a presença de atmosfera ambiente e a atmosfera oxidante. Para tanto, foi utilizado um forno resistivo de câmara tubular horizontal, com possibilidade de acoplar uma linha de gás.

As amostras foram submetidas às calcinações nas temperaturas de 900 e 1050 °C, o primeiro sistema, a amostra obtida a 900°C, foi utilizado o forno com a câmara horizontal, submetido a atmosfera ambiente e a outra amostra obtida a 900°C , foi submetida a uma corrente constante de gás oxigênio de fluxo 50 ml.min⁻¹ em um forno da marca Quimis.

O material obtido a 300 °C/2 h chamado de “Puff” foi submetido à análise termogravimétrica em sistema simultâneo TG/DTA da TA Instrument, model SDT-2960, acoplado a um sistema de aquisição de dados (unidade computacional). Usou-se uma massa de aproximadamente 5 mg de amostra depositada em um cadinho de platina. A faixa de temperatura de análise foi de 25 a 1200 °C, usando-se uma razão de aquecimento de 10 °C/mim e um fluxo de atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL.mim⁻¹.

Na caracterização de DRX para materiais sólidos utiliza-se o método de pó que foi realizado através de radiações eletromagnéticas de comprimento de onda determinado do CuK α . O qual é utilizado para determinar a estrutura cristalina, desde que o material em estudo seja sólido e suficientemente cristalino para difratar os

raios-X e esteja presente em quantidades maiores que 5 %. Os Difractogramas de raios-X das amostras de Ce/Zn obtidos em uma varredura de 5 a 80° graus em um equipamento shimadzu modelo XRD 6000.

O processo de refinamento dos difratogramas foi realizado utilizando o programa de livre distribuição MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*). A qualidade do refinamento dos dados de Difração de raios-X, pode ser observada pelos índices **sig** e **Rw**. Após o refinamento o parâmetro “sig” deve ficar entre os valores 1 e 2 e quanto mais próximo de um mais adequado estará os resultados. No caso do **Rw**, os valores devem estar entre 10 e 20, porém quanto mais próximo de 10 melhor a adequação dos dados experimentais com os dados teóricos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva termogravimétrica do sistema Ce/Zn obtida por processo de Pechini, sob temperatura de 300°C/2h (Xiong et al., 1997), demonstra que o sistema tem uma excelente estabilidade térmica. A primeira etapa de decomposição ocorre a aproximadamente 100°C e corresponde a saída de água adsorvida na superfície do material catalítico; a segunda etapa ocorre entre 200 a 800°C e é referente às quebras das cadeias poliméricas e saídas de moléculas de água coordenada aos cátions metálicos e por fim, a terceira etapa ocorre em 1000°C à eliminação das fases Carbonáceas mais estáveis. Indicando que nos sistemas a formação das fases é obtida com baixa quantidade de fases carbonáceas, cerca de 9% em massa, que é uma característica dos compostos a base de cério. A estabilização foi obtida a 1000°C, indicando que os óxidos cerâmicos foram formados e confirmados com uso da técnica de difração de raios-X, pela presença das fases oxida com picos bem definidos e identificados em acordo com a pesquisa de Pedroza A.M.G., 2003, onde a mesma menciona a presença de três eventos térmicos para decomposição do óxido de cério.

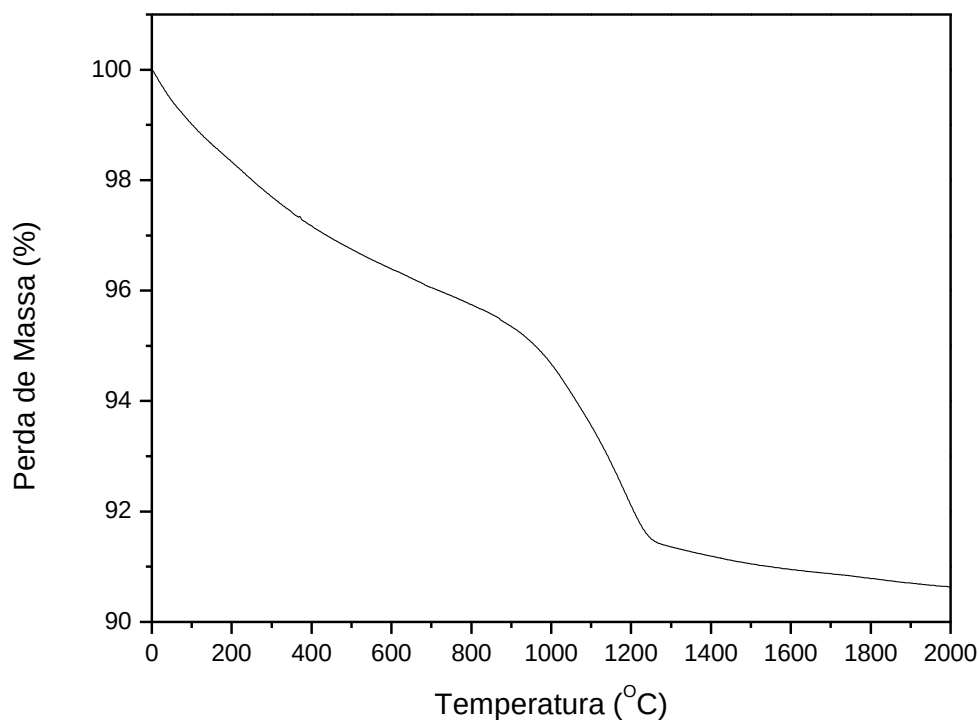


Figura 1. Mostra a perda de massa do “Puff” material obtido a 300°C/2h, com razão de aquecimento de 10 °C/mim em atmosfera N₂.

A Figura 2 mostra a curva de DTA para o sistema Cério/Zinco obtido em forno resistivo de câmara horizontal, através do método de Pechini. Através da análise de DTA para o sistema obtido Cério/Zinco calcinado a 300°C por 120 minutos, observa-se a ocorrência de um evento principal, este evento foi superficial e contínuo, ou seja, ocorre a 450 °C, e pode ser atribuída a constante perda de água e posterior perda da matéria orgânica do material, de caráter exotérmico relativo à queima da matéria orgânica e desidratação do material.

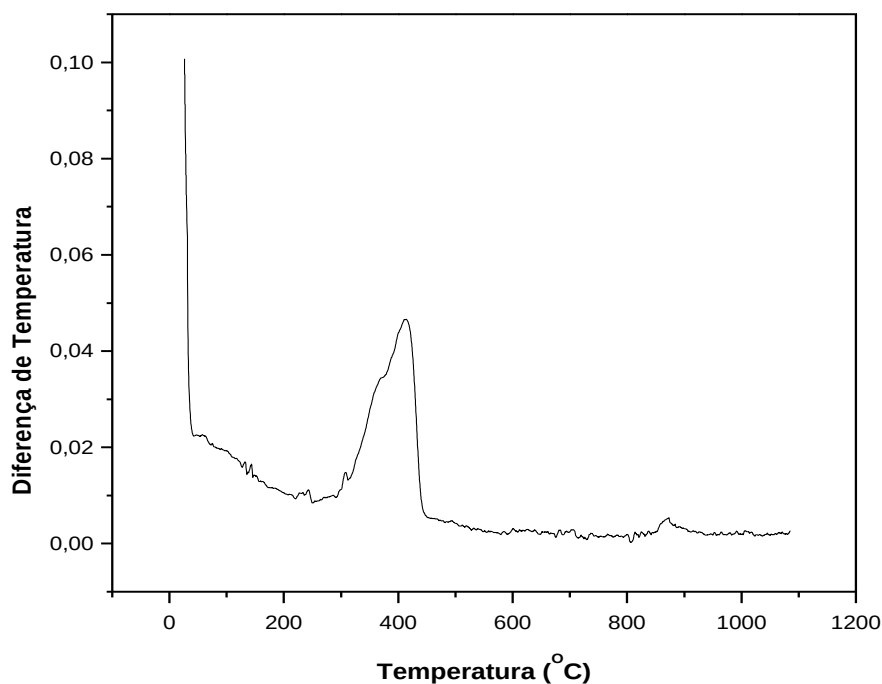


Figura 2. Curva de DTA do CeO_2/ZnO obtido por método de Pechini a $300^\circ\text{C}/2\text{h}$, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera N_2 .

As amostras de Cério e Zinco obtidos por método dos precursores poliméricos, também foram caracterizadas por difração de raios-X. Em todas as composições analisadas foram identificados picos de difração bem definidos e com elevado grau de cristalização, característicos das fases CeO_2/ZnO (JCPDS # 34-0394) e (JCPDS # 36-1451), respectivamente. Resultados similarmente obtidos por (Chaorong li, 2011) como mostrado na Figura 3. Todos os picos foram indexados e referentes as fases cristalinas já mencionadas.

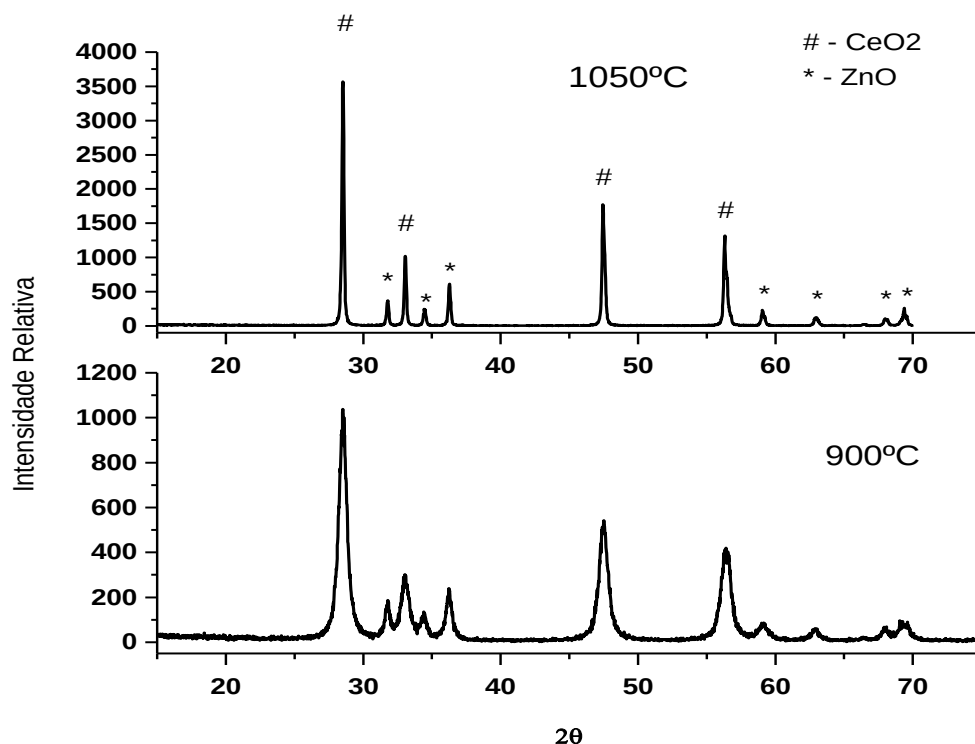


Figura 3. Mostra a difração de raios-X para as amostras CeO₂/ZnO calcinadas em atmosfera ambiente em 900°C.

Com relação aos dados mostrados na Figura 4, que mostra os Difrátogramas das amostras calcinadas em atmosfera oxidante a 900 e 1050°C, esses resultados mostram a confirmação da obtenção das fases cristalinas de CeO₂ com a carta (JCPDS # 34-0394) e para o ZnO (JCPDS # 36-1451), mostrando que o material na presença de oxigênio, foi produzido picos característicos de CeO₂ para estrutura da Fluorita, onde cada íon Ce⁺⁴ é rodeado por 8 íons O⁻², formando um arranjo cúbico de face centrada de íon O⁻² em torno de cada íon Ce⁴⁺. E a estrutura hexagonal wurtzita para o óxido de zinco resultados em harmonia com o trabalho de .Chaorong li, 2011. Outro aspecto importante foi o aumento da cristalinidade obtido no sistema calcinado a 900°C, na presença de oxigênio, verificado pela presença de picos bem definidos e com maiores valores de intensidade relativa em comparação com o sistema calcinado a 900°C, em atmosfera ambiente, de acordo com as Figuras 3 e 4.

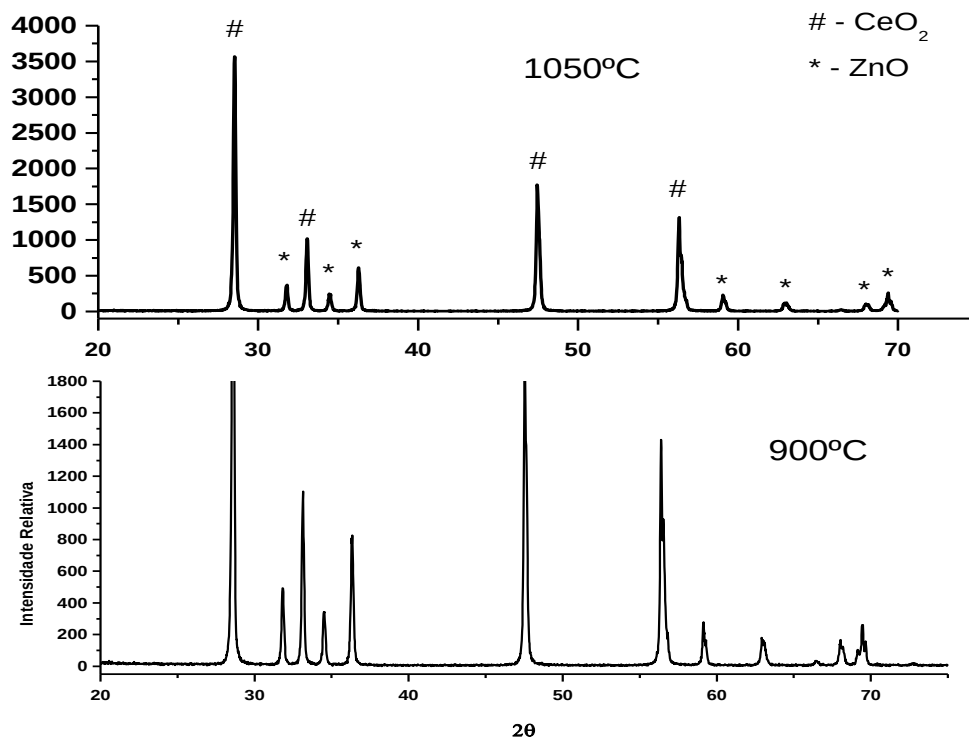
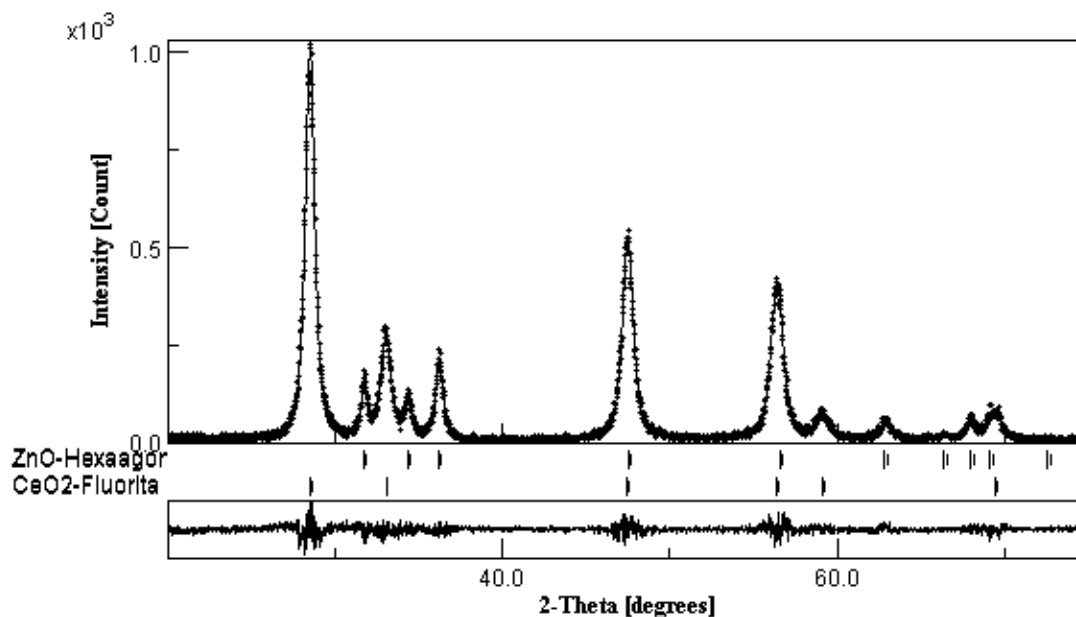


Figura 4. Mostra a difração de raios-X para as amostras CeO_2/ZnO calcinadas em atmosfera oxidante em 900°C e 1050°C .

Os dados de difração de raios-X, foram submetidos à análise microestrutural por refinamento pelo método Rietveld através do MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*). As Figuras 5 e 6 mostram a adequação dos dados de refinamento. A partir destes resultados podemos determinar algumas propriedades microestruturais tais como: tamanho de cristalito e micro deformação destes sistemas estudados (Chaves, A. C., 2012).

A Figura 5, mostra que a adequação dos pontos representam o resultado obtido do aparelho de raios-X da amostra CeO_2/ZnO calcinado em atmosfera ambiente a 900°C , enquanto a linha continua representa o refinamento dos dados. Observa-se que as amostras obtidas, por método dos precursores poliméricos, apresentaram um valor do **sig** de 1,168888 e um **Rw** de 15,258314 para a amostra calcinada em Atmosfera Ambiente.



Figura

5. Mostra o difratograma refinado da amostra de CeO_2/ZnO calcinado em atmosfera ambiente a 900°C

Estes valores mostram realmente que os dados do refinamento estão com excelente qualidade, fato este, verificado na Figura 5. De acordo com a Tabela 1, podemos verificar que a amostra possui um tamanho de cristalito de 265, 1343 Å e uma micro deformação de $0,68648 \cdot 10^{-4}$, estes valores são característicos de sistema a base de óxido de cério (Chaves, A. C., 2012).

Para o material calcinado em atmosfera oxidante os valores cristalito e micro deformação assumiram os valores de 251,351 nm e $8,1007 \times 10^{-4}$ respectivamente. Observa-se que houve um aumento de quase dez vezes nos respectivos valores em relação a amostra calcinada em atmosfera ambiente. Este fato explica-se pelo aumento de temperatura causar o enfraquecimento das forças internas do cristal, favorecendo assim o crescimento dos cristalitos (Chaves, A. C, 2012). Como mostrado na Figura 6, o aumento do tamanho do cristalito deve-se a calcinação em atmosfera oxidante, favorecer diminuição dos defeitos superficiais deste sistema, devido à aquisição de oxigênio pelas ligações insatisfeitas do material. O aumento do tamanho do cristalito tem como consequência direta a diminuição da área superficial. Segundo Chaorong Li, 2011. No caso da calcinação ser desenvolvido em ambiente oxidante, este processo é favorecido.

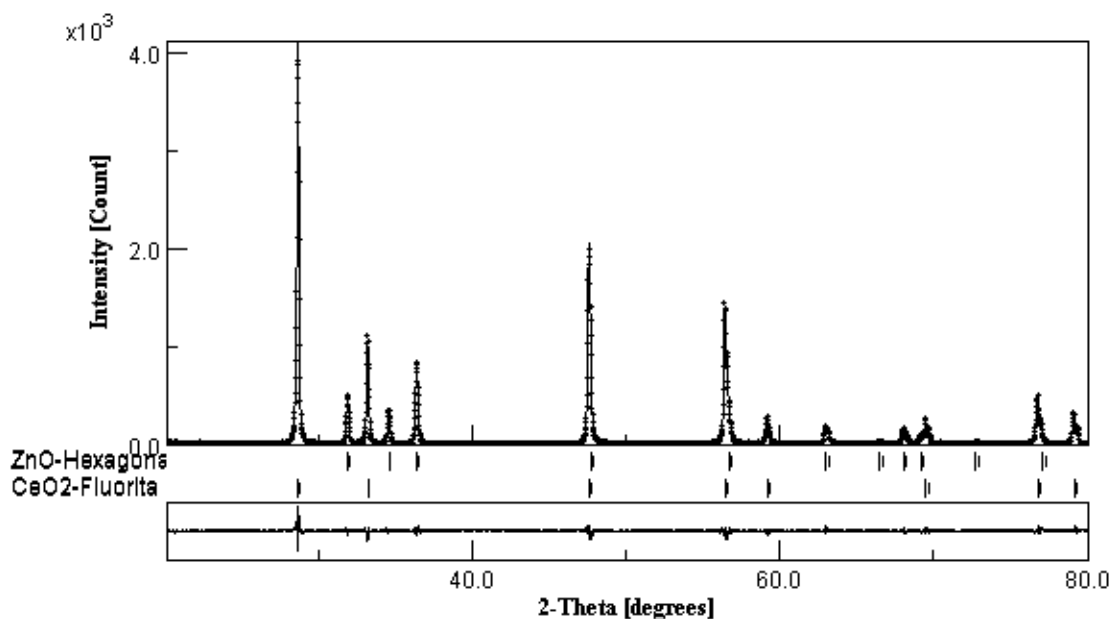


Figura 6. . Mostra o difratograma refinado da amostra de CeO_2/ZnO calcinado em atmosfera oxidante a 900°C .

As medidas de área superficial específica para os pós CeO_2/ZnO obtidos por método de Pechini, calcinados a 900 por 2h, em atmosfera ambiente e atmosfera oxidante, foram obtidas pelo método BET. O resultado de $65 \text{ m}^2/\text{g}$ para a amostra calcinada em atmosfera oxidante com um fluxo contínuo de 50 ml.mim^{-1} de gás oxigênio e outra amostra com $85 \text{ m}^2/\text{g}$ da amostra calcinada em atmosfera ambiente.

Tabela 1. Mostra os resultados do refinamento dos dados de Raios-X para as amostras a 900°C , na presença de Ar e Oxigênio.

AMOSTRAS	Tamanho de Cristalito nm	Micro deformação $\times 10^{-4}$	Área Superficial (m^2/g)
CeO_2/ZnO - 900°C Ar	26,513	0,68648	85
CeO_2/ZnO - 900°C O_2	251,350	8,1007	65

O resultado de área superficial apresentados na Tabela 1, mostra que a amostra calcinada em atmosfera oxidante obteve o menor valor de área superficial, cerca de 23,5 % menor do que a amostra calcinada na presença da atmosfera ambiente. Com isto, podemos concluir que a presença de oxigênio e a temperatura elevada, favorece a diminuição dos defeitos, pelo favorecimento de processos de difusão de íons O^{2-} na rede cristalina, catalisando o processo de sinterização.

Este tipo de óxido pode assimilar oxigênio completando as ligações insatisfeitas e produzindo o crescimento dos cristais em certas direções cristalográfica, gerando um aumento das micro deformações nestes sistemas (Chaves, A. C., 2012).

CONCLUSÕES

A estabilidade térmica do material obtido que ocorre a 1000°C, com uma perda de massa de 9% de fase carbonácea.

A amostra submetida à Atmosfera Oxidante obteve área superficial menor e tamanha de cristalito e micro deformação maior do que as amostra obtidas em Atmosfera Ambiente, ambas calcinadas a 900°C, devido favorecer diminuição dos defeitos superficiais deste sistema, devido à aquisição de oxigênio pelas ligações insatisfeitas do material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Chaves, A. C, Lira. H. L, Neves. G. A, Sales; L. L. M, Melo, D.M.A, Barros, B. S; **Study morphologic and microstructural of the system CeO₂-NiO Obtained by polymeric precursor method**; Materials Science Forum vols. 727-728 (2012) p491-496;

G. ISCHIA, H.-R. WENK, L. LUTTEROTTI, AND F. BERBERICH.; "**Quantitative Rietveld texture analysis from single synchrotron diffraction images.**" *J. Appl. Cryst.*, 38(2):377--380, 2005

Kalyani P., Kalaiselvi N., Munyandi N.; **A New Solution Combustion Route to Synthesize LiCoO₂ e LiMn₂O₄**; journal of power sources; 2002;

Nobre, M. A. L.; Longo, E.; Leite, E. R.; Mat, J. A. Mat. Lett.; 28,(1996), 215-220;

Pechini, N., U.S. Patent, n. 3.330.697 – 1967;

PEDROSA, A.M. G., **Systems involving cobalt and cerium oxides: characterization and catalytic behavior in the C₆–C₇ n-alkanes combustion**. Solid State Sciences 5 (2003) 725–728;

RODELLA. C. B., **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ suportados em TiO₂**, 05/2001- Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – São Carlos/SP;

TAYLOR, K. C. **Catalysis Science and Technology**. Ed. Springer - erlag: New York, v.3, 1990;

ABSTRACT

This work presents the synthesis, characterization and influence of oxidizing atmosphere in the sintering processes on microstructural properties of mixed oxides of cerium and zinc, obtained by the polymeric precursor method, aiming at a subsequent catalytic application. The material was submitted to calcination at 900 and 1050 °C. The material was subjected to calcination at 900 and 1050 ° C. The samples were characterized by analysis techniques TG / DTA, XRD, surface area by BET method and refined by the Rietveld method. The results of X-ray diffraction showed that interest phase was formed, indicating that the method for obtaining the phase is effective. The result of surface area for the system calcined in air was 85 m²/g at 900°C and 65 m²/g for the system subjected to oxidizing atmosphere, in the same temperature. It was observed that the temperature increase leads to an increase in crystallite size. This fact is in line with other studies in the literature.

Key words: Pechini, Refinement, Cerium and Atmospheric Oxidant