

Influência do tempo na obtenção de catalisadores de céria pelo método hidrotérmico via energia de micro-ondas

M. J. C. De Oliveira^{1*}, M. R. Quirino², L. Gama¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

²Universidade Federal da Paraíba – UFPB – Campus-III – Bananeiras – PB

*Aptígio Veloso 882, Bodocongó, Campina Grande, PB – CEP 58429 – 900

(Recebido em 09/04/2015; revisado em 01/07/2015; aceito em 03/07/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Uma metodologia eficaz na obtenção de catalisadores com propriedades diferenciadas com relação às características estruturais, texturais e morfológicas é o método hidrotérmico assistido por energia de micro-ondas. As micro-ondas acoplam diretamente com o material, resultando em um aquecimento volumétrico e com maior velocidade. Tempos de síntese mais curtos implicam em economia energética e redução de custo do processo. O objetivo foi então sintetizar pós de céria em diferentes tempos de processamento e verificar a influência dessa variável nas características do catalisador. Em temperatura de 100°C e em um tempo de apenas 5 minutos foi possível obter o céria monofásico com elevada área superficial de 141 m²/g com características superiores às amostras produzidas em tempos mais longos, isto é, alta área de superfície associada com baixo consumo energético.

Palavras-chave: Céria; método hidrotérmico; micro-ondas; tempo de síntese.

Abstract:

An effective methodology to obtain catalysts with different properties regarding structural, textural and morphological characteristics is the hydrothermal method assisted by microwave energy. These microwaves engage directly to the material, resulting in a faster volumetric heating. In addition, shorter synthesis times imply energy savings and cost reduction process. The main objective of the present work was to synthesize ceria powders at different processing times and then evaluate the influence of this variable on the characteristics of the catalyst. In mild temperature of 100°C and in a short time of only 5 minutes it was possible to obtain single-phase ceria with high surface area for this material 141 m²/g that had characteristics superior to samples produced in longer times.

Keywords: Ceria, hydrothermal method, microwave, synthesis time.

1. Introdução

O hidrogênio é o combustível ideal para membranas de troca de prótons em células combustíveis [1]. As atenções atualmente estão voltadas para o desenvolvimento de sistemas de células combustíveis, por causa do esperado baixo impacto ambiental da sua utilização.

A membrana de troca de prótons em células combustíveis é abastecida com hidrogênio limpo e livre de monóxido de carbono que pode ser produzido por reforma a vapor ou oxidação parcial do gás natural, frações de óleos leves e álcoois. Infelizmente, significativas concentrações de CO (5-15%) são formadas junto com H₂, H₂O, CO₂ e CH₄. A concentração de monóxido de carbono na alimentação do hidrogênio deve ser menor que 1-100 ppm, para o adequado funcionamento das membranas de troca de próton [2].

Diferentes métodos para remoção do CO em fluxos de hidrogênio têm sido estudados, incluindo os métodos de

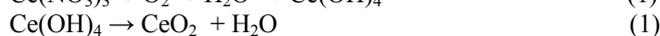
purificação por meio de membranas metálicas, metanação do CO e reação de oxidação preferencial do CO (PROX). Entre estes métodos, a reação de oxidação preferencial do CO tem sido considerada como o método mais eficiente para este objetivo

O desenvolvimento de novos catalisadores para aplicação em PROX é o grande desafio para a geração de hidrogênio puro. Muitos são os catalisadores utilizados nesse processo [3]. Dentre eles, destacam-se os catalisadores de óxido de cério por apresentarem resultados promissores em termos de atividade, seletividade e resistência para CO₂ e H₂O, além de interessante relação custo-benefício [4]. No entanto, esses catalisadores devem possuir alta área superficial, atividade e seletividade. Essas características são afetadas pela concentração dos reagentes e temperatura de síntese, assim a forma de síntese e o controle de suas variáveis de processo são primordiais para que o material final apresente essas características.

*Email: matheusjco13@gmail.com (M. J. C. De Oliveira)

Para a síntese de partículas nanométricas de céria com baixo grau de aglomeração diversos métodos de síntese foram utilizados, tais como: decomposição térmica assistida por micro-ondas, eletrossíntese, [5], condensação à gás [6], método de fluxo [7], hidrotérmico [8], decomposição organometálica [9]. Mas pouquíssimos trabalhos [9, 10] têm relatado a obtenção de óxido de cério pelo processo hidrotérmico utilizando energia de micro-ondas.

O processo de formação do óxido de cério através do processo hidrotérmico pelo uso de micro-ondas pode ser resumidamente exemplificado pela Equação 1:



A transferência de oxidação do Ce (III) → Ce (IV) ocorre por causa do oxigênio dissolvido do ar. Esse Ce (IV) irá se decompor sob irradiação de micro-ondas de alta energia formando o óxido de cério [10]. Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2 , ou céria) é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial Fm3m) [4]. A dissolução e a taxa de reação elevam-se devido ao aumento do número de colisões e do decréscimo da energia livre de Gibbs [11].

O método hidrotérmico via energia de micro-ondas possibilita a síntese de pós ultra finos e de alta pureza em pouquíssimo tempo de trabalho [12]. Esse método tem vantagens como rápido aquecimento, acelerada reação, alto rendimento, excelente reprodutibilidade, estreita distribuição de tamanho de partículas, alta pureza e alta eficiência de transformação de energia. O aquecimento por micro-ondas possibilita aquecer homogeneamente ambos o interior e a superfície dos materiais, uma vez que as micro-ondas transferem sua energia por colisões entre materiais rotacionados [11,13].

O catalisador céria com elevada área superficial já foi produzido em condições brandas de temperatura e tempo de síntese [14]. No entanto, torna-se altamente importante produzir o material em menores temperaturas e tempos de síntese, o que implica diretamente em menor consumo energético e custo reduzido. Portanto o objetivo deste trabalho é sintetizar o céria monofásico com alta área superficial e pequeno tamanho de cristalito através do método hidrotérmico via energia de micro-ondas em curto tempo e investigar a influência do tempo de processamento nessas propriedades.

2. Materiais e Métodos

Inicialmente foram preparadas quatro 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 soluções foram denominadas Cetmx, onde x representa os tempos de síntese em minutos e assumiu os valores de $x = 60$, $x = 30$; $x = 15$; $x = 5$.

As soluções foram submetidas a uma agitação magnética durante 10 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 mL de hidróxido de sódio (5M) a cada solução, de modo que o pH da mesma atingisse o valor básico de 14. Após a adição da base,

cada solução foi transferida para um recipiente de teflon autoclavado com pressão de trabalho de 0,5atm, e, então, inserida em um equipamento de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (2.45 GHz, potência máxima de 900 Watts).

As condições de processamento foram às seguintes: temperatura de patamar de 100°C, duração de síntese variando entre 60, 30, 15 e 5 minutos com uma taxa de aquecimento fixa equivalente de 15°C/min, atingindo pressões máximas inferiores a 0,5atm em todas as reações de síntese. Ao final desse processamento, os produtos obtidos foram resfriados de forma espontânea, gradativamente, até atingir a temperatura ambiente. Em seguida os pós foram lavados, secos e por fim desaglomerados.

As amostras de céria obtidas foram submetidas a análise de caracterização estrutural por meio da técnica de difração de raios X (DRX) (Shimadzu, XRD 6000), com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e variação de ângulo de 5° a 85° com 0,02°/min.

As propriedades estruturais da amostra, tais como: área superficial, diâmetro médio de poro e volume de poro foram determinadas pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (Quantachrome, modelo NOVA 3200e). Foi utilizado pré-aquecimento e secagem das amostras a: 300°C por 6 horas. Para a coleta dos resultados desta análise foram utilizados os métodos BET e BJH [15].

3. Resultados e Discussão

Observa-se, Figura 1, a formação do óxido de cério, de estrutura cristalina do tipo cúbica e simetria Fm3m, ficha JCDPS 34-0394 para todas as amostras sintetizadas.

Na Tabela 1 encontram-se os valores referentes ao Tamanho de Cristalito (TC) e Parâmetro de Rede “a” das amostras analisadas.

Tabela 1. Tamanho de cristalito e parâmetros de rede das amostras obtidas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Amostra	TC (nm)	Parâmetros de Rede a=b=c(Å)
Cetm60	7,50	5,412
Cetm30	11,34	5,405
Cetm15	8,37	5,148
Cetm5	9,67	5,427

Analisando a Tabela 1 observa-se que a amostra Cetm5 sintetizada em 5 min apresenta um tamanho de cristalito superior a amostra Cetm15 sintetizada em 15 min que por sua vez apresenta um TC inferior ao da amostra Cetm30 sintetizada em 30 min. O menor valor foi apresentado pela amostra Cetm60. Em um ambiente de hidrotermalização (Figura 2) sob pressão e temperatura, as partículas de céria são formadas pelo processo de nucleação e crescimento dos cristais, e com o passar do tempo crescem até tal ponto chamado de tamanho crítico, partículas com alta energia e alta área superficial, e então se redissolvem na solução alcalina até recrystalizarem [13,17,18].

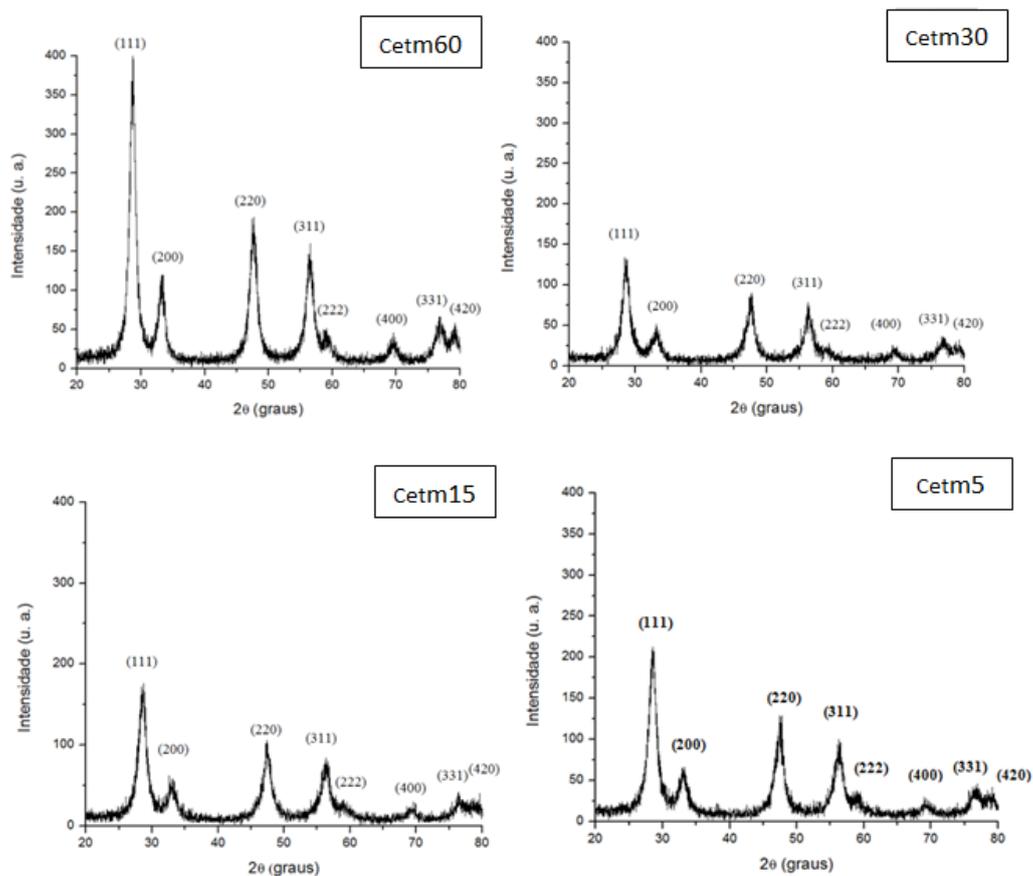


Figura 1. Difratoograma de raios X das amostras de céria processadas através do método HMO

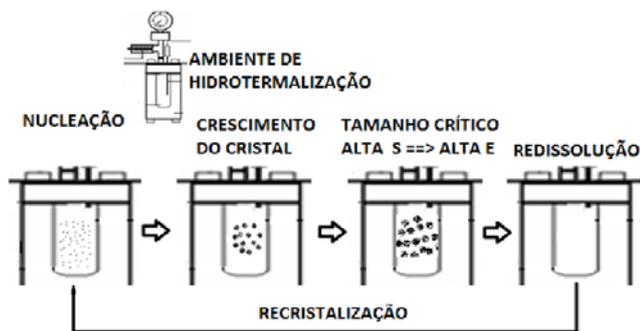


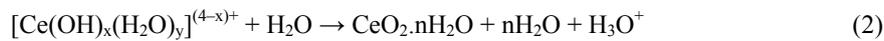
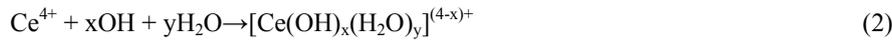
Figura 2. Mecanismo de nucleação-dissolução-recristalização [13]

Assim conclui-se que não há um comportamento linear no que diz respeito à redução do tamanho de cristalito (TC) e a redução do parâmetro tempo de síntese observado neste trabalho.

Há uma pequena distorção da célula unitária da amostra Cetm15 ao notar o valor do parâmetro de rede de $a = 5,148\text{Å}$.

Esse fenômeno pode ser devido às condições experimentais que são capazes de instigar a formação de defeitos estruturais ou estresses residuais. Estas pequenas variações podem estar acontecendo devido a alta cinética observada na formação dos nanocristais sintetizados através do método HMO [13,18,19]. As outras amostras estão de acordo com a ficha do JCPDS 30-0394 cujo valor do parâmetro $a = 5,411\text{Å}$. Estes resultados estão de acordo com Tok et al., (2007) [20] que obtiveram comportamento semelhante ao variar o tempo de preparo de nanopartículas de óxido de cério em um reator hidrotermal convencional em sínteses entre 6h e 24h.

De acordo com Deus et al., (2013) [16], para a formação do catalisador céria via energia de micro-ondas, os íons Ce^{4+} são hidrolizados e formam complexos com as moléculas de água ou OH^- formando $[\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(4-x)+}$, onde $x + y$ é o número de coordenação do Ce^{4+} . Em solução aquosa, H_2O , sendo uma molécula polar tende a pegar um próton do hidróxido coordenado, resultando na formação do $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Esse processo pode ser descrito pelas seguintes equações químicas (Equação 2):



A Figura 3 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ referente às amostras Cetm60, Cetm30, Cetm15 e Cetm5 obtidas pelo método HMO.

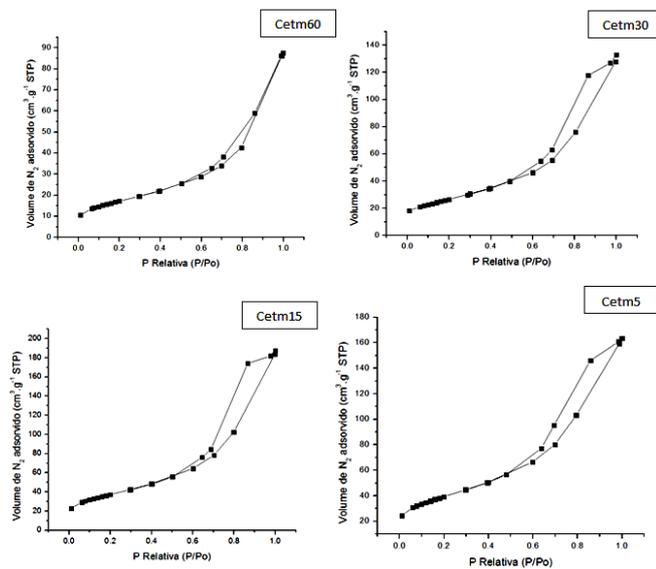


Figura 3. Curva de adsorção e dessorção do gás Nitrogênio das amostras de CeO₂ processadas através do método HMO

As isotermas praticamente não apresentaram diferenças entre si com a diminuição do tempo de exposição às micro-ondas, ou seja, não foi observado nenhum efeito do tempo de exposição às micro-ondas no tipo de isotermas. De acordo com a classificação da IUPAC [21], estas são classificadas como sendo do tipo IV, com loop de histerese tipo H3, característico de materiais com mesoporosos. Esses resultados estão de acordo com Wu et al., (2012) [22] e Supakanapitak et al., (2012) [23]. Estes mesoporos, em geral, estão associados a agregados não rígidos de partículas onde os poros apresentam morfologia de cunha, cone e/ou placas paralelas [13, 15].

As características estruturais dos pós de óxido de cério sintetizados através do método HMO a partir dos dados de BET estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Características texturais das amostras de céria obtidas pelo método BET (área superficial) e BJH (diâmetro médio do poro)

Amostra	Área de Superfície (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio do poro (nm)
Cetm60	61,90	8,26
Cetm30	94,80	7,35
Cetm15	134,08	6,67
Cetm5	141,09	6,63

O óxido de cério sintetizado em apenas 5 minutos apresentou o maior valor de área superficial entre todas as amostras sintetizadas nesse trabalho. Esta área superficial para este material é considerada muito elevada e foi obtida em um dos tempos mais curtos encontrados na literatura.

Ao analisar a influência do tempo de síntese nos valores das áreas superficiais observa-se um aumento destas com a diminuição do tempo de tratamento. Em sínteses mais rápidas a probabilidade das partículas atingirem uma área superficial crítica e se dissolverem pelo mecanismo de nucleação-dissolução-recristalização é menor uma vez que está ocorrendo ainda a conversão do hidróxido de cério intermediário para o óxido de cério. Shen et al., (2011) [17] relataram a influência do tempo de síntese de partículas de óxido de cério pelo método hidrotérmico convencional. Segundo esse autor o tempo é um fator fundamental na conversão do hidróxido para óxido ao variar o tempo de síntese de 4h até 48h.

Não se observa, porém, variações significativas com relação ao diâmetro médio do poro. Poros estes, de acordo com a Figura 3, em escala mesoporosa. Este resultado sugere, então, que mesmo um aumento na área superficial do material com relação à redução do tempo de síntese, não se observa uma significativa influência no que diz respeito a variação da estrutura dos poros do material.

4. Conclusões

Através do método HMO foi possível obter elevada área específica, Cetm5, S_{BET} = 141m²/g nas condições mais brandas de síntese, 100°C e apenas 5 minutos, uma das áreas superficiais elevadas mais rápidas até então reportadas. O tempo de processamento influenciou positivamente as propriedades do catalisador, uma vez que resultados mais satisfatórios foram obtidos com tempos mais curtos. Este resultado abre uma expectativa promissora para o uso em sistemas catalíticos em células de hidrogênio.

Referências

- [1] Zeng, S., Zhang, W., Sliwa, M., Su, H. Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, 38, 3597-3605, 2013.
- [2] Pozdnyakova, O., Teschner, D., Wootsch, A., Krohnert, J., Steinhauer, B., Sauer, H., Toth, L., Jentoft, F.C., Gericke, A. K. Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/CeO₂ under reaction conditions. Journal of Catalysis, 237, 1, 2006.
- [3] Kim, D. H., Park, D. R., Lee, J. Preferential CO oxidation over CuO-CeO₂ in excess hydrogen:

- Effectiveness factors of catalysts particles and temperature window for CO removal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 4429-4436, 2013.
- [4] Martínez-arias, A., Hungria, A.B., Munuera, G., Gamarra, D. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 207, 2006.
- [5] Guillou, N., Nistor, L. C., Fuess, H., Hahn, H. Microstructural studies of nanocrystalline CeO₂ produced by gas condensation. *Nanostructured Materials*, 8, 545-557, 1997.
- [6] Hirano, M., Miwa, T., Inagaki, M. Low temperature direct synthesis of nanoparticles of fluorite-type ceria-zirconia solid solutions by “forced cohydrolysis” at 100°C. *Journal of Solid Chemistry*, 158, 112-117, 2001.
- [7] Bondioli, F., Corradi, A. B., Leonelli, C., Manfredini, T. Nanosized CeO₂ powders obtained by flux-method. *Materials Research Bulletin*, 34, 2159-2166, 1999.
- [8] Riccardi, C. S., Lima, R. C., Dos Santos, M. L., Bueno, P. R., Varela, J.A., Longo, E. Preparation of CeO₂ by a simple microwave-hydrothermal method. *Solid State Ionics*, 180, 288-291, 2009.
- [9] Song, H. Z., Wang, H. B., Zha, S. W., Peng, D. K., Meng, G. Y. Aerosol-assisted MOCVD growth of Gd₂O₃-doped CeO₂ thin SOFC electrolyte film on anode substrate. *Solid State Ionics*, 156, 249-254, 2003.
- [10] Tao, Y., Wang, H., Xia, Y., Zhang, G., Wu, H., Tao, G. Preparation of shape-controlled CeO₂ nanocrystals via microwave-assisted method. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 541 – 546, 2010.
- [11] Han, J. K., Song, H. Y., Saito, F., Lee, B. T. Synthesis of high purity nano-sized powder by microwave-hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 99, 235-239, 2006.
- [12] Fang, F., Agrawak, D. K., Roy, D. M, Roy, R., Mater, J. Fabrication of transparent hydroxyapatite ceramics by ambient-pressure sintering. *Materials Letters*, 23, 147-151, 1994.
- [13] Quirino, M. R. Obtenção do aluminato de zinco e óxido de zinco através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas para aplicação como catalisador na síntese do biodiesel [Tese]. Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande; 2012.
- [14] De Oliveira, M. J. C., Quirino, M. R., Neiva, L. S., Gama, L., Oliveira, J. B. L. Síntese de óxido de cério (CeO₂) com alta área superficial por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6, 170-174, 2011.
- [15] Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian; 1987.
- [16] Deus, R. C., Cilense, M., Foshini, C. R., Ramirez, M. A., Longo, E., Simões, A. Z. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 500, 245 – 251, 2013.
- [17] Shen, G., Wang, Q., Wang, Z., Chen, Y. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-octahedrons. *Materials Letters*, 68, 1211-1214, 2011.
- [18] Luo, Z., Li, H., Shu, H., Wang, K., Xia, J., Yan, Y. Synthesis of BaMoO₄ nestlike Nanostructures Under a New Growth Mechanism. *Crystal Growth & Design*, 8, 2275-2281, 2008.
- [19] Rao, K. J., Vaighyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P. A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials*, 11, 882-895, 1999.
- [20] Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Dong, Z., Sun, X. L. Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles. *Journal of Materials Processing Technology*, 190, 217-222, 2007.
- [21] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pietorri, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. *Pure and Applied Chemistry, IUPAC Recommendations*, 57, 4, 603, 1985.
- [22] Wu, Z., Zhu, H., Qin, Z., Wang, H., Ding, J., Huang, L., Wang, J. CO preferential oxidation in H₂-rich stream over a CuO/CeO₂ catalyst with high H₂O and CO₂ tolerance. *Fuel*, 104, 41-45, 2013.
- [23] Supakanapitak S., Boonamnuyvitaya, V., Jarudilokkul, S. Synthesis of nanocrystalline CeO₂ particles by different emulsion methods. *Materials Characterization*, 67, 83-92, 2012.