

SÍNTESE DE NANOCATALISADORES CERÂMICOS DE COMPOSIÇÃO $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL GASOSO ECOLOGICAMENTE CORRETO

Lima, P. H.P. (1); Silva, G. R. A. (1); Brasileiro, M. I. (1); Neiva, L. S. (1); (1) –
Universidade Federal do Cariri - UFCA

pinheiro.pedroh18@gmail.com

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar amostras de materiais cerâmicos compostas por óxido de zircônio dopado com íons de cério, Ce^{3+} , obtidos a partir do nitrato de cério. A fim de analisar as potencialidades destes materiais para aplicação como nanocatalisadores na reação de oxidação preferencial do CO, processo muito comum da indústria do petróleo para produzir H_2 de alta pureza, as amostras de materiais cerâmicos de composição teórica $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ foram sintetizadas por meio do método Pechini e foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espalhamento dinâmico de luz e determinação de tamanho de poro. A concentração do dopante empregado não influenciou nos valores médios determinados para os poros. Essa observação é reiterada pelos resultados da análise microscópica, que evidencia uma uniformidade na morfologia dos poros das amostras. O objetivo do trabalho foi alcançado a contento visto que foi possível a síntese desse material cerâmico por meio do método Pechini; ao passo que não há relatos na literatura de obtenção dessa composição por meio deste método.

Palavras-chave: Síntese Pechini, nanocatalisadores, caracterização e hidrogênio de alta pureza.

INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir a dependência do petróleo e o contínuo aumento de reservas de gás natural tem gerado grande interesse na conversão desse insumo em combustíveis e produtos petroquímicos de maior valor agregado. Por ser composto em sua grande parte por metano, o gás natural é uma excelente fonte de hidrogênio, assim, o gás natural deve ser considerado uma alternativa promissora para produção de hidrogênio, para posteriormente ser aplicado em células a combustível ⁽¹⁾.

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio⁽²⁾. Como definição geral tem-se que o catalisador aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumido no processo catalítico⁽³⁾. As propriedades dos catalisadores, que influenciam na grande maioria das aplicações, são determinadas em escala nanométrica. As propriedades catalíticas estão intimamente relacionadas com o tamanho das nanopartículas ⁽⁴⁾.

Considerando as aplicações em catálise, óxidos nanoestruturados ocupam um lugar de destaque, principalmente quando apresentam elevada área de superfície específica ⁽⁵⁾. Óxidos metálicos nanocristalinos e nanoporosos apresentam excelentes propriedades catalíticas, magnéticas, eletrônicas e eletroquímicas, devido à diminuição do tamanho das partículas ou poros ⁽⁶⁻⁷⁾. As pesquisas sobre esses materiais cresceram, pois há possibilidade para diversas aplicações como sensores e catalisadores, principalmente visando obter materiais para aplicações mais seguras, mais baratas e com menor impacto ambiental ⁽⁸⁾.

Em conformidade com este contexto o objetivo deste trabalho é sintetizar, por meio do método de síntese Pechini, amostras de nanocatalisadores cerâmicos destinados ao processo reacional de oxidação preferencial do CO – PROX, cuja finalidade é obter um fluxo gasoso de H₂ de alta pureza. Caracterizar estruturalmente as amostras sintetizadas e analisar suas características estruturais e

físicas fazem parte dos objetivos deste trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram sintetizadas, por meio do método Pechini, três amostras de nanocatalisadores com a composição global $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, as quais foram obtidas com concentrações distintas do elemento dopante - cério. O valor da concentração do elemento dopante em cada amostra foi igual a 0,25; 0,50 e 0,75 mol respectivamente na ordem seqüencial em que a amostra foi sintetizada. Todas as três amostras foram obtidas na forma de pó cerâmico. Os procedimentos das sínteses destas amostras foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Cariri. O procedimento experimental para a obtenção de cada amostra de nanocatalisadores cerâmicos de composição global $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, está ilustrado de forma simplificada na Figura 1.

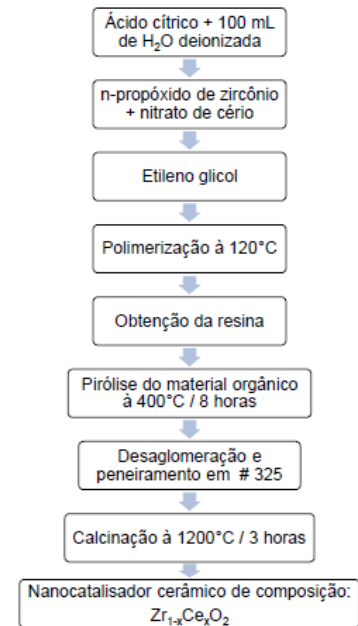


Figura 1 – Fluxograma representativo da metodologia de obtenção dos nanocatalisadores de composição $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ por meio do método de síntese Pechini.

CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

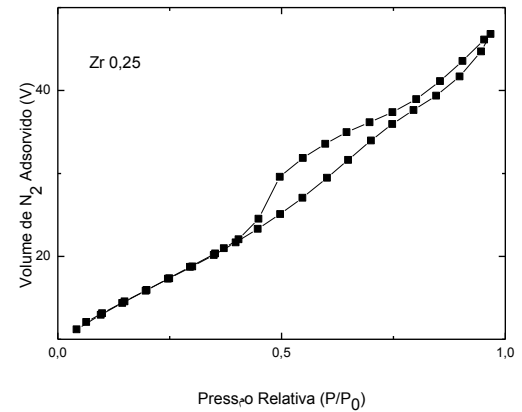
As amostras de nanocatalisadores cerâmicos com composição global $Zr_{1-x}Ce_xO_2$, obtidas na forma de pó constituído de partículas nanométricas, sintetizadas neste trabalho, foram submetidas para análises de caracterizações por difração de raios-X para identificação e quantificação das fases formadas nas estruturas de cada amostra individualmente, determinação dos tamanhos dos cristalitos e parâmetros de rede; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (forma e tamanho) dos aglomerados das

partículas unitárias, determinação do tamanho das partículas unitárias por meio da técnica DLS e determinação das características texturais como área superficial, tamanho de partícula, volume e diâmetro médio dos poros por meio da técnica de adsorção e dessorção de N_2 , utilizando os métodos BET e BJH.

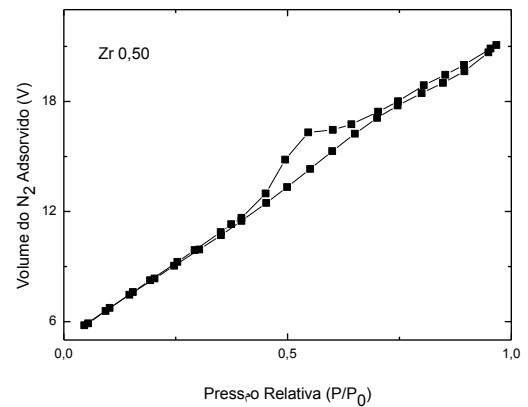
As amostras sintetizadas neste trabalho foram denominadas com códigos de identificação; deste modo, a amostra que recebeu a concentração de 0,25 mol de cério, como elemento dopante, foi denominada com o código **Zr 0,25**; a amostra que recebeu a concentração de 0,50 mol de cério foi denominada com o código **Zr 0,50** e, por fim, a amostra que recebeu a concentração de 0,75 mol de cério foi denominada com o código **Zr 0,75**.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

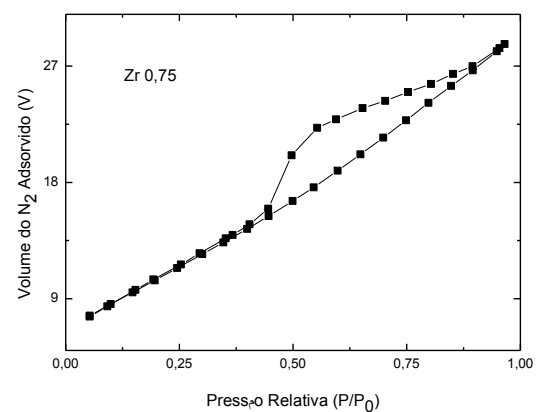
A seguir estão apresentados na Figura 2 os perfis gráficos das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras Zr 0,25, Zr 0,50 e Zr 0,75, respectivamente.



(a)



(b)

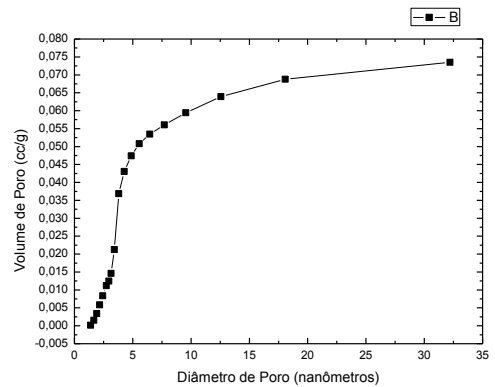


(c)

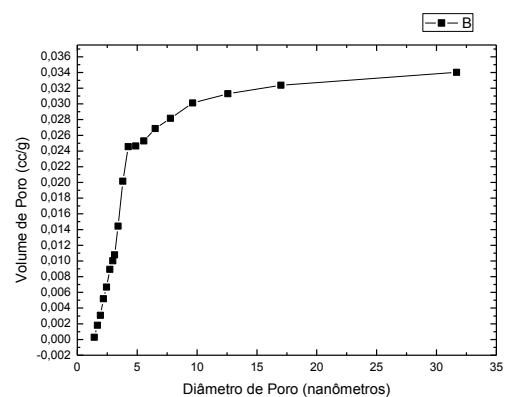
Figura 2 – Perfis gráficos das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras (a) Zr 0,25, (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,75.

De acordo com os perfis gráficos ilustrados na Figura 2, é possível observar nos gráficos (a), (b) e (c) uma pequena concavidade voltada para cima, na região inferior à histerese, que pode ser encontrada nas isothermas do Tipo IV, indicando poros na faixa de mesoporosidade (de 2 a 50 nanômetros) ou macroporosidade (acima de 50 nanômetros). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos⁽⁹⁾.

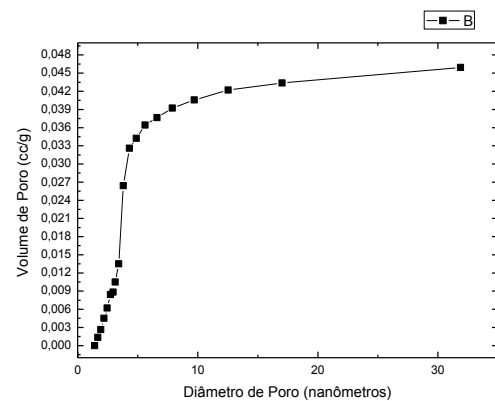
A seguir, estão apresentados na Figura 3 os perfis gráficos referentes ao volume ou fração de poros nas estruturas das amostras sintetizadas em função da distribuição de tamanho dos mesmos.



(a)



(b)



(c)

Figura 3 – Perfis gráficos dos volumes de poros na estrutura das amostras em função da distribuição de tamanho dos poros para as amostras (a) Zr 0,25; (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,75.

As três composições apresentam uma média de

diâmetros de poro bastante semelhante e aproximada (6,678; 6,609; e 6,635 nanômetros). Pode-se observar que o volume ocupado por poros é bem maior na amostra Zr 0,25 comparada às outras duas amostras, o que pode indicar forte indício da presença de uma fase cúbica de estrutura fluorita da céria, a qual possui menor empacotamento atômico. De acordo com a análise das isotermas, os poros se encontram na faixa de mesoporosidade, visto que os poros vêm a apresentar um volume característico a partir dos 5 nanômetros. Abaixo deste valor, os poros apresentam um volume e diâmetros tão pequenos, podendo afirmar que estão localizados em uma região de maior empacotamento, ou onde tenha ocorrido um defeito pontual do tipo Frenkel, onde um dos ânions tenha ocupado um sítio intersticial ao invés de uma lacuna⁽¹⁰⁾.

A seguir estão apresentados na Figura 4 as micrografias para as amostras Zr 0,25, Zr 0,50 e Zr 0,75, respectivamente.

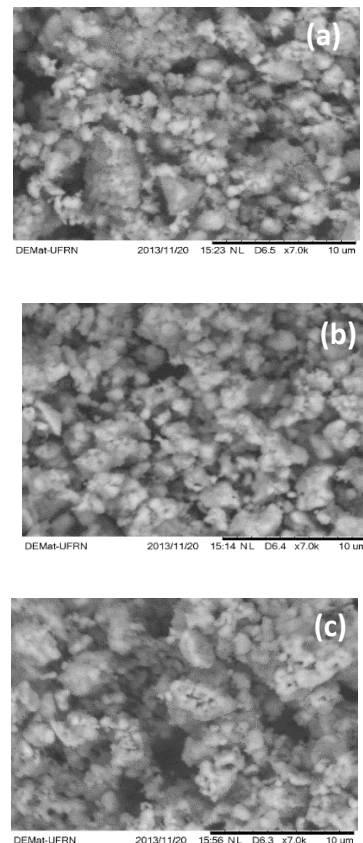
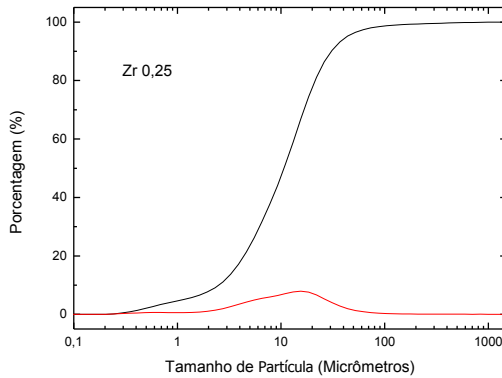


Figura 4– Micrografias da Zircônia dopada com 0,25; 0,50 e 0,75 mol de Ce, respectivamente. Amostra (a) Zr 0,25; (b) Zr 0,50 e (c) 0,75.

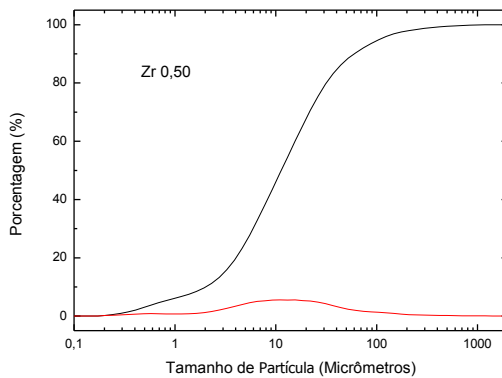
Pode-se observar nestas três micrografias, ilustradas na Figura 4, uma uniformidade na morfologia dos poros (tamanho e forma), como visto nos gráficos de tamanho de poro. No entanto, entre a primeira e a terceira micrografia há certa dispersividade em relação aos tamanhos e volumes de poro, que pode ser explicada devido ao defeito pontual das cerâmicas, já discutido anteriormente. A segunda micrografia não apresenta tamanha

dispersividade; este fenômeno pode ser explicado devido às mesmas concentrações de Ce e Zr (0,50 mol).

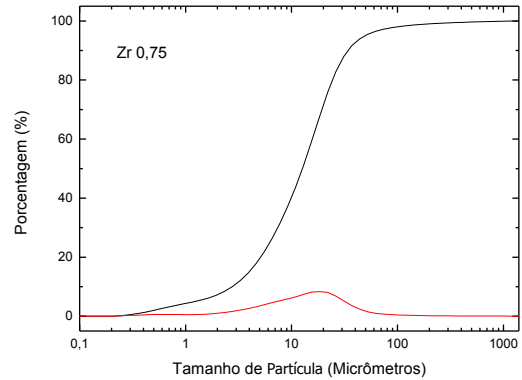
A seguir estão apresentados na Figura 5 os perfis gráficos de distribuição de partículas unitárias para as amostras Zr 0,25, Zr 0,50 e Zr 0,75, respectivamente.



(a)



(b)

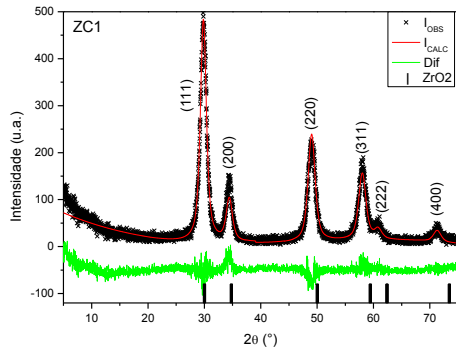


(c)

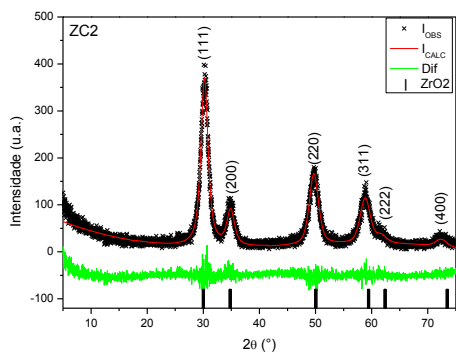
Figura 5 – Distribuição do tamanho partículas unitárias para as amostras dos nanocatalisadores cerâmicos sintetizadas pelo método Pechini. Amostra (a) Zr 0,25; (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,75.

Esses gráficos comprovam a veracidade das isotermas e dos gráficos de tamanho de poro, visto que partículas nessa faixa de tamanho tendem a formar poros pequenos, como foram vistos, na faixa de mesoporosidade. Os valores médios de diâmetro de partícula em relação a distribuição por volume são: 17,70 para a Zr 0,25; 29,55 para a Zr 0,50 e 21,38 para a Zr 0,75. A segunda curva (em vermelho) determina a região de maior porcentagem dos tamanhos de partícula.

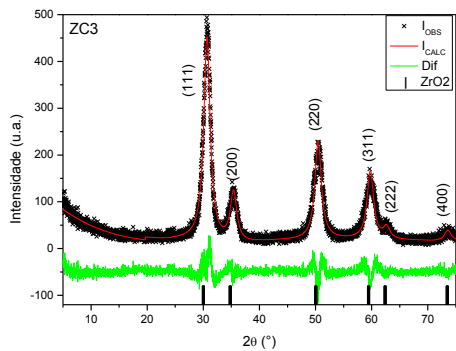
Na Figura 6 estão representados os gráficos representativos dos difratogramas relativos às concentrações de elemento dopante (cério), 0,25, 0,50 e 0,75 mol, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 6 – Gráficos representativos dos difratogramas das amostras (a) Zr 0,75; (b) Zr 0,50 e (c) Zr 0,25.

Os picos mais altos em $2\theta = 30^\circ$ e 50° correspondem à uma fase tetragonal da zircônia. O terceiro pico alto próximo a $2\theta = 60^\circ$ é um indicativo da fase cúbica de estrutura fluorita da céria (CeO_2). O pico

menor próximo a $2\theta = 35^\circ$ é referente à fase tetragonal da zircônia, já os picos próximos a $2\theta = 62,5^\circ$ e 74° são referentes à fase cúbica de estrutura fluorita da céria. Pode-se observar que a composição das amostras não apresenta grande influência na estrutura do composto, pela semelhança dos gráficos. No entanto, a composição das amostras modifica a intensidade dos picos, os quais referem-se à distância interplanar das amostras⁽¹¹⁾.

CONCLUSÃO

Após a análise dos resultados constatou-se que o objetivo geral do trabalho foi obtido satisfatoriamente, visto que foi possível sintetizar nanocatalisadores cerâmicos a partir do método de síntese Pechini, e caracterizá-los. Os resultados de DLS, determinação de tamanho de poro e isotermas evidenciaram que as amostras dos nanocatalisadores obtidas são porosas, na faixa de mesoporosidade. As micrografias de MEV indicaram que as diferentes concentrações do dopante não exerceram influência no tamanho médio dos poros, visto que essa característica se apresentou de forma muito similar, em suas

morfologias, para as três amostras sintetizadas. A análise de DRX apresentou a fase com estrutura pertencente ao sistema tetragonal relativa ao óxido de zircônio e a presença de fases secundárias constituídas por estrutura cúbica, do tipo fluorita, característica típica do óxido de cério. A concentração do elemento dopante não exerceu influencia pronunciada sobre as fases majoritárias das estruturas das amostras; no entanto, exerceu influência evidente na intensidade dos picos em cada amostra, de forma diretamente proporcional ao valor da concentração do elemento dopante, fazendo referência a distância dos planos (d_{hkl}).

AGRADECIMENTOS

À UFCA e ao CNPq pelo suporte financeiro destinado à realização desse projeto.

REFERÊNCIAS

(1)ABREU, Amanda Jordão de. **Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$, $CeO_2-La_2O_3-Al_2O_3$ e $ZrO_2-La_2O_3-Al_2O_3$ avaliados para as reações de reforma do metano.** 2012. 130 f. Tese (Doutorado) – Curso de

Ciências, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

(2)SOUZA, M. M. V. M., **Geração de hidrogênio a partir do gás natural para células combustíveis**, Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, 2004.

(3)MORENO, E. L. **Propriedades de Catalisadores de Cobre Suportados em Aluminato de Zinco sob a Reação de Shift.**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 1996.

(4)MEIRA, Débora Motta. **Síntese e Caracterização de Nanocatalisadores de Platina Suportados Aplicados à Reação de Reforma do Metano.** 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

(5)FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. NANOTECNOLOGIA: ASPECTOS GERAIS E POTENCIAL DE APLICAÇÃO EM CATÁLISE. **Química Nova**, Salvador, v. 32, n. 7, p.1860-1870, fev. 2009.

(6)P. YANG D. ZHAO, D. I. MARGOLESE, B. F. CHMELKA, E G. D. STUCKY, **Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks.** Nature 396, 1998.

(7)J.LEE, M. C. ORILALL, S. C. WARREN. M. KAMPERMAN, F. J. D. SALVO E U. WIESNER. **Direct Access to thermally stable and highly crystalline mesoporous transition-metal oxides with**

uniform pores. Nature Materials 7, p.222-228, 2008.

(8) BACANI, Rebeca. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores de ZrO_2 - CeO_2 /Ni para aplicação em ânodos de células a combustível de óxido sólido.** 2014. 165 f. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

(9)STORCK, S; BRETINGER, H.; MAIER, W. F., **Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis,** Applied Catalysis A: General, 174, p.137-146, 1998.

(10)CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 8. Ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2012.

(11)HERNÁNDEZ-ENRÍQUEZ, Juan Manuel et al. Synthesis and Physico-Chemical Characterization of CeO_2/ZrO_2-SO_4 2- Mixed Oxides. **Journal Of The Mexican Chemical Society,** Ciudad Madero, v. 56, n. 2, p.115-120, jan. 2012.

SYNTHESIS OF CERAMIC NANOCATALYSTS OF COMPOSITION Zr_{1-x}Ce_xO₂ FOR THE PRODUCTION OF ECOLOGICALLY CORRECT GASEOUS FUELS

ABSTRACT

The aim of this work was to synthesize and characterize ceramic samples composed of zirconium oxide doped with cerium ions, Ce³⁺, obtained from Cerium nitrate, [Ce(NO₃)₂]. To analyse the potencialities of these materials for application as nanocatalysts in the preferential oxidation of CO reaction, a very common process in petroleum industry to produce high purity H₂, the ceramic material samples of theoretical composition Zr_{1-x}Ce_xO₂ were synthesized by the Pechini method and characterized by x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), dynamic light scattering and pore size determination. The utilized dopant concentration showed no effect in the determined average pore size. This observation is reiterated by the SEM analysis results, which evidence a uniformity in the pore morphology of the samples. Regarding the Pechini method of synthesis, the goal of this work was achieved in the sense of synthesizing the desired material, for there are no reports in the literature of obtaining these materials by this method.

Key words: Pechini synthesis, nanocatalysts, characterization, high purity hydrogen.