

## SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE CÉRIO E ZIRCÔNIO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE NITRATOS

Cristiane Leal (1); Thaís M. de Carvalho (2); Rogério N. C. de Siqueira (3)

*Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro*, e-mail: cristianelc@aluno.puc-rio.br

**Resumo:** O presente trabalho tem como objetivo sintetizar nanocatalisadores de óxido de cério dopado com óxido de cálcio e óxido de zircônio dopado, também, com óxido de cálcio, a partir de seus respectivos nitratos por decomposição térmica, seguido do processo de calcinação, para futura utilização dos mesmos na produção de biodiesel a partir de biomassa. A síntese foi feita utilizando uma solução de cada nitrato, do dopante e do dopado. Os materiais foram submetidos à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Difração de Raio-X (DRX), que confirmaram a síntese de materiais nano, com tamanho médio de cristalito pequeno e com composição elementar esperada.

**Palavras-chave:** nanocatalisadores, óxidos, decomposição térmica, biodiesel.

### INTRODUÇÃO

O uso de catalisadores é essencial na área tecnológica pois faz com que a velocidade de uma reação química aumente de maneira significativa, isso ocorre devido a diminuição da energia de ativação, que é a energia mínima necessária para que o reagente comece a se transformar em produto (CHAGAS, 2013).

Materiais nanoestruturados vêm sendo bastante explorados no meio científico e têm se tornado fundamentais em diversas áreas tecnológicas como eletrônica, catálise, sensores, entre outras. Pelo tamanho nano das partículas, os elétrons ficam confinados em seu interior, aprimorando as propriedades químicas e físicas (MAYRINCK et al., 2014). Na catálise, a busca por um catalisador adequado é um dos maiores desafios para os pesquisadores, a razão entre sua área e volume deve ser a maior possível, afim de maximizar sua exposição quando em contato com o reagente (BACANI, 2014). Catalisadores precisam ser seletivos, ativos e estáveis.

Um dos materiais promissores para a nanocatálise são os óxidos metálicos, que apresentam ótimas propriedades catalíticas, por atingirem tamanho nano de partícula. A céria é amplamente usada neste ramo, sendo muito utilizada na catálise automotiva de três vias, que tem como finalidade eliminar gases poluentes, oxidando CO em CO<sub>2</sub> e reduzindo NO<sub>x</sub> em N<sub>2</sub>, devido a algumas de suas propriedades, tais como: alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina (fluorita), alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre e potencial de oxirredução baixo (MARTINS; HEWER;

FREIRE, 2007). O óxido de cério é utilizado como suporte nos catalisadores metálicos, porque além da sua estabilidade térmica, seu potencial redox de cerca de 1,7 V, promove uma forte interação entre os metais, concedendo seletividade aos catalisadores (SILVA, 2011).

Já zircônia tem se destacado em diversos setores tecnológicos e científicos devido suas excelentes características elétricas e estruturais. Este óxido é um material polimorfo que dependendo da temperatura em que é colocado pode sofrer alterações na sua rede cristalina. As mudanças mais comuns são: monoclinica, tetragonal e cúbica. Na catálise, é bastante explorada pois quando estabilizada possui uma elevada estabilidade mecânica e térmica, gera vacâncias de oxigênio mantendo o balanço das cargas (MINEIRO; MARQUES, 2016). Com seu caráter anfótero se torna uma ótima opção para o setor de produção de biodiesel, onde pode ser utilizado tanto catalisadores ácidos ou básicos (SAVAGIN, 2016).

De acordo com (BORGES; DÍAZ, 2012), óxido de cálcio, contem características básicas, e por ser um material barato, é muito utilizada na indústria química, possui alta atividade e seletividade para os produtos, formando uma menor quantidade de rejeitos e baixo custo de produção. Também pode-se dizer que há um baixo impacto ambiental devido à sua baixa solubilidade em metanol e fontes naturais ou de resíduos baratos, a partir das quais pode ser obtido (MARINKOVIĆ et al., 2016). MARINKOVIĆ e colaboradores também verificaram que os catalisadores, contendo este óxido como base, têm potencial para serem utilizados como heterogêneos na produção de biodiesel, devido sua alta eficiência na reação de transesterificação.

Com isso, após as escolhas e produções dos catalisadores, as análises escolhidas para confirmar as condições necessárias foram: MEV/EDS e DRX. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que permite visualizar a estrutura cristalina ou um material amorfo podendo ser ampliada em até novecentas mil vezes (SCHMAL, 2011). O espectro de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é gerado a partir dos raios X característicos obtidos pelo MEV, este sistema determina uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos materiais (CHAGAS, 2013), observando também as possíveis impurezas. Esse espectro mostra a relação entre o número de fótons recebidos e os picos de energia em keV.

Outro método de caracterização dos catalisadores, que foi realizado nas amostras, foi a Difração de Raio X (DRX), essa técnica permite identificar as fases nas amostras de um determinado material, através de um banco de dados padrão, analisar quantitativamente essas fases e determinar o tamanho de cristalito (SCHMAL, 2011). Quando raios X incidem sobre a amostra a ser analisada, os elétrons presentes nesta,

espalham a radiação em certas direções e fornecem um padrão de difração característico de cada estrutura cristalina (CHAGAS, 2013).

Neste trabalho, foi sintetizado óxido de zircônio e óxido de cério, ambos dopados com óxido de cálcio, a fim de produzir nanocatalisadores óxido metálicos para futura produção de biodiesel a partir de biomassa. Análises de MEV/EDS e DRX foram feitas para verificar se houve a produção do material desejado, em condições homogêneas e no tamanho esperado.

## **METODOLOGIA**

O procedimento de síntese começa com a preparação de duas amostras, onde, primeiramente, produz uma solução 0,05 mol. L<sup>-1</sup> de nitrato cálcio. Essa solução é misturada, separadamente, à solução do nitrato de cério ou de zircônio, contendo a concentração da (SILVA-CALPA et al., 2016), de 0,1624 mol. L<sup>-1</sup>. Foram adicionadas em um béquer e permaneceram em uma manta de aquecimento por 120 minutos, em seguida, foram trituradas e levadas para mufla à 600 °C por 3 horas.

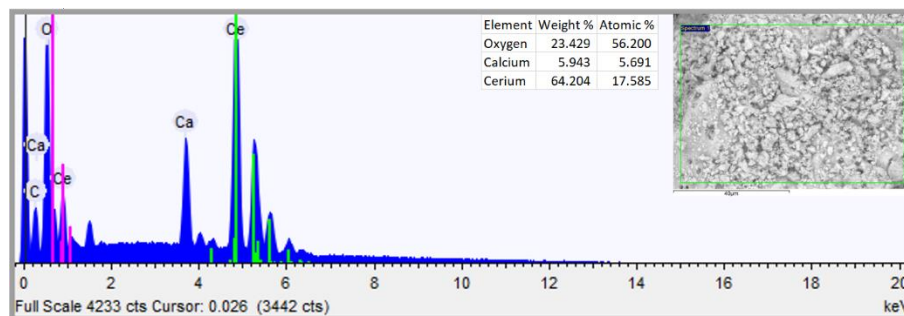
As imagens obtidas para os óxidos sintetizados foram feitas no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (DEQM/PUC- Rio) com o Microscópio Eletrônico de Varredura/Espectroscopia de Raio X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) da Hitachi modelo TM-3000.

O equipamento utilizado para a análise referente a DRX foi o Difrátômetro de Raios X da Bruker modelo D8 Discover, presente no Departamento de Engenharia Química e de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (DEQM/PUC- Rio). A comparação dos difratogramas referente aos óxidos produzidos foi realizada com a base de dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1 apresenta a micrografia obtida pela MEV com ampliação de 2.000X e resultados do EDS referentes a amostra de 0,1624 mol. L<sup>-1</sup> de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> dopado com 0,05 mol. L<sup>-1</sup> de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, nomeada como amostra A e as porcentagens em massa e atômica também foram exibidas. Os picos foram referentes aos elementos da amostra, o pico que não foi nomeado está relacionado ao alumínio, que é um material do porta-amostra. Os resultados relativos a porcentagem, mostram que a proporção entre cálcio e cério foi de 0,3236.

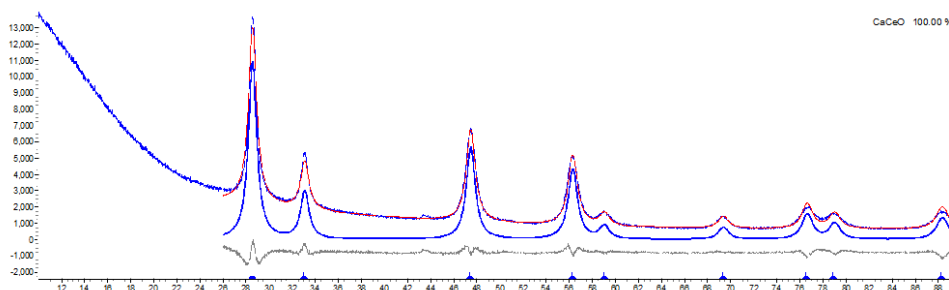
Figura 1- Resultados da MEV e EDS referentes à amostra A.



Fonte própria

A Literatura do difratograma referente ao  $\text{CaO}_2\text{CeO}_2$  foi realizado através do CHANDRA *et al.* (2006) e comparado com a amostra A.

Figura 2- Difratograma dos dados de DRX da amostra A sintetizada por decomposição térmica.

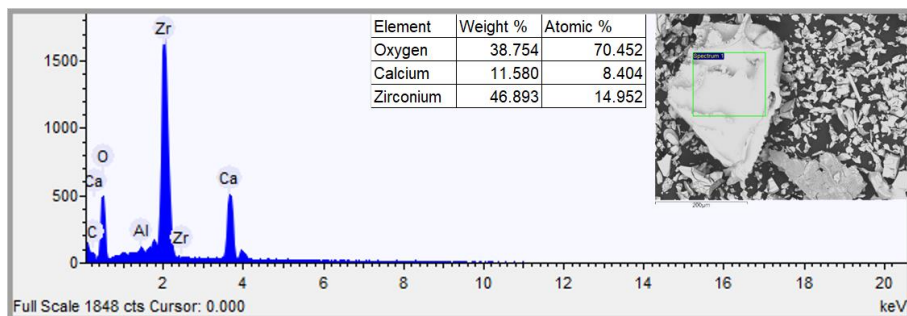


Fonte própria

O difratograma apresenta picos alargados, característico de um material nanoestruturado e superposição entre eles, o que sugere a formação de uma estrutura monofásica.

A Figura 3 mostra a micrografia obtida por MEV com ampliação de 300X da amostra de  $0,1624 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de zircônio dopada com  $0,05 \text{ mol. L}^{-1}$  de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nomeada como amostra B. O espectro obtido por EDS, também é apresentado incluindo porcentagens em massa e atômica. De acordo com os resultados, a proporção entre cálcio e zircônio, foi de 0,5621. O espectro apresenta picos referentes aos elementos presentes na amostra, como esperado, sendo um correspondente ao alumínio, material do porta-amostras.

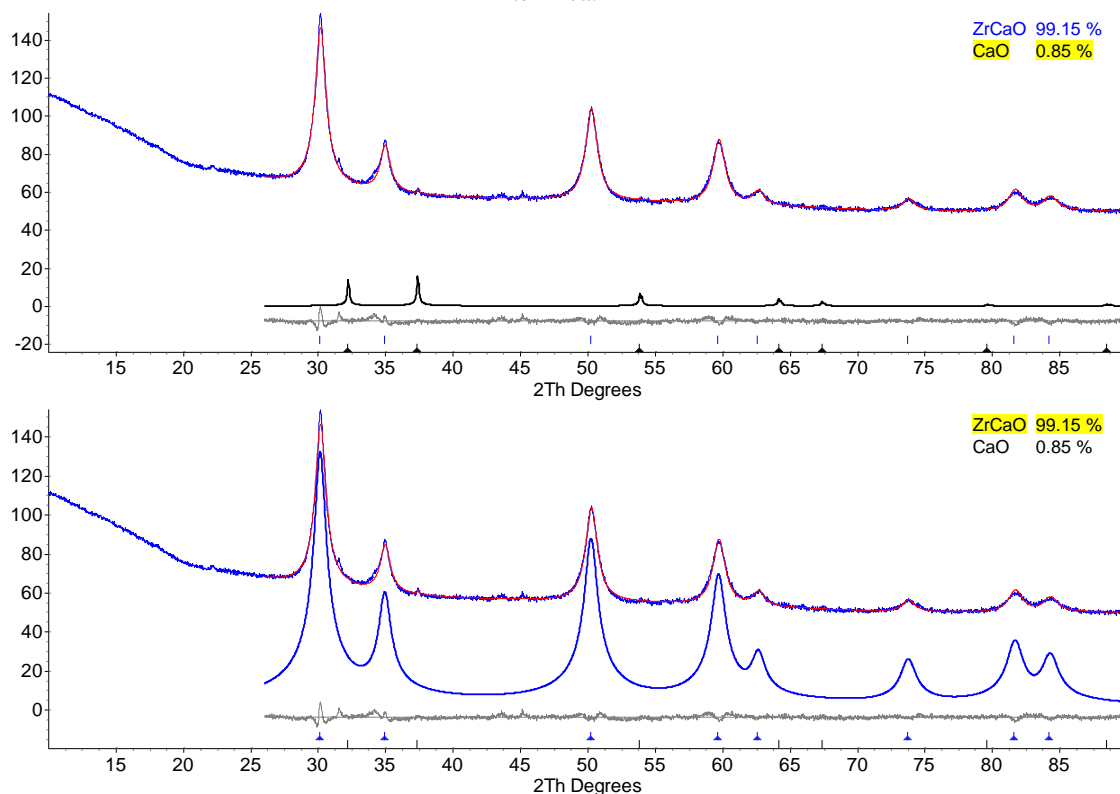
Figura 3- Resultados da MEV e EDS referentes à amostra B.



Fonte própria

Para as amostras contendo  $\text{CaO}_2\text{ZrO}_2$ , foi utilizado a base de dados de FÁBREGAS *et al.* (2008) e SHEN *et al.* (2011) comparado com obtido a amostra B sintetizada.

Figura 4- Difratoograma dos dados de DRX da amostra A sintetizada por decomposição térmica.



Fonte própria

O material sintetizado possui em sua estrutura uma porcentagem referente ao óxido de cálcio muito inferior ao desejado. Uma possível explicação, seria a falta de tratamento térmico eficiente e/ou o excesso do cálcio no processo. A grande maioria dos picos são provenientes da formação do  $\text{CaO}_2\text{ZrO}_2$ . O material foi sintetizado na faixa nanométrica pelo os picos alargados e tamanho médio de cristalino pequeno.

A Tabela 1 mostra o tamanho médio de cristalito referente à cada material sintetizado.

Tabela 1- Tamanho médio de cristalito de cada material.

Amostra	Tamanho médio de cristalito (nm)
A	10,8
B	11,4

Fonte própria

## CONCLUSÃO

Os nanocatalisadores à base de céria e zircônia foram sintetizados por decomposição térmica seguido do processo de calcinação. O material contendo zircônia demonstra uma fração de óxido de cálcio, isso porque o cálcio pode não ter sido incorporado completamente, podendo dizer que o mesmo se encontra em excesso. Porém, todas as análises das quais as amostras foram submetidas foram concordantes, mostrando que foram formados materiais nano com estrutura monofásica e composição química esperada.

## REFERÊNCIAS

- BACANI, R. **Síntese e caracterização de nanocatalisadores de ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/Ni para aplicação em ânodos de células a combustível de óxido sólido.** [s.l: s.n.].
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012.
- CHAGAS, L. H. Produção, caracterização e determinação de propriedades físico-químicas de catalisadores e suportes utilizados em processos de hidrotreatamento. p. 201, 2013.
- MARINKOVIĆ, D. M. et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1387–1408, 2016.
- MARTINS, T. S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001–2006, 2007.
- MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.
- MINEIRO, S. L.; MARQUES, R. B. **SÍNTESE DE PÓS CERÂMICOS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO PELO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO VIA ULTRASSONIFICAÇÃO.** 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. **Anais...**2016
- SAVAGIN, B. **SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS**

**SUPORTADOS EM ZIRCÔNIA COMO CATALISADORES NA SÍNTESE ,  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS**, 2016. Disponível  
em:

<[http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/7457/1/PG\\_COENQ\\_2016\\_2\\_04.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/7457/1/PG_COENQ_2016_2_04.pdf)>

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Synergia ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

SILVA-CALPA, L. DEL R. et al. The  $Zn_xZr_{1-x}O_2$ -solid solution on m-ZrO<sub>2</sub>: Creating O vacancies and improving the m-ZrO<sub>2</sub>redox properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 425, p. 166–173, 2016.

SILVA, M. F. P. DA. Óxidos De Lantanídeos a Partir Da Calcinação De Citratos: Síntese, Morfologia E Teste Catalítico. 2011.