

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Sonia Letichevsky

**Efeito das Condições de Preparação nas
Características dos Óxidos Mistos CeO_2-ZrO_2 Obtidos pelo
Método de Coprecipitação**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Química Inorgânica do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Maria Isabel Pais da Silva
Co-orientador: Dr. Lucia Gorenstin Appel

Rio de Janeiro, abril de 2004

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Sonia Letichevsky

**Efeito das Condições de Preparação nas
Características dos Óxidos Mistos CeO₂-ZrO₂
Obtidos pelo Método de Coprecipitação**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós Graduação em Química Inorgânica do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Pais da Silva
Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio.

Dr^a. Lucia Gorenstin Appel
Co-Orientadora
Instituto Nacional de Tecnologia - INT

Dr. Marco André Fraga
Instituto Nacional de Tecnologia - INT

Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori
Universidade Federal de Uberlândia – Ufu

Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez
Departamento de engenharia de materiais – PUC-Rio

Prof. José Eugênio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico –PUC-Rio
Rio de Janeiro, 14 de abril de 2004

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador

Sonia Letichevsky

Graduou-se em Engenharia Química na Pontifícia Universidade Católica em 2002. Foi aluna de iniciação científica de 2000 a 2002 e publicou o trabalho “Influência do método de introdução da platina no suporte zeolítico KL” nos *Anais da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. Também publicou trabalhos referentes ao tema estudado no mestrado. São eles: “On the preparation of high surface area CeO₂-ZrO₂ mixed oxides” *18th North American Catalysis Society Meeting*; “Obtenção de ZrO₂ cúbico a partir da coprecipitação de óxidos mistos CeO₂/ZrO₂” *Anais da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*; “Influência das condições de preparação sobre a redutibilidade do sistema CeO₂-ZrO₂” e “Influência dos parâmetros de preparação sobre a formação da solução sólida CeO₂-ZrO₂” nos *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*.

Ficha Catalográfica

Letichevsky, Sonia

Efeito das condições de preparação nas características dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ obtidos pelo método de coprecipitação / Sonia Letichevsky; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva ; Co-orientadora: Lucia Gorenstin Appel – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2004.

91 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Catalisador óxido. 3. Catalisador automotivo. 4. Óxidos mistos CeO₂-ZrO₂. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Para minha princesinha Gabi que não imagina a transformação que trouxe a minha vida e encheu meu coração de amor.

Agradecimentos

A minha orientadora Maria Isabel Pais da Silva pelo investimento e apoio ao longo do processo.

A minha co-orientadora Lucia Gorenstin Appel pela confiança, estímulo e disposição sempre presentes.

Ao Marco André Fraga pelas dicas e pelo suporte tanto na fase experimental como nas discussões dos resultados.

Ao Ronaldo Pedro da Silva, Daniela Rueda Ogando, Magali Almeida Farias, Luiz Fernando Lobianco e Henrique Meira da Silva pela assistência nas análises.

Ao Roberto Ribeiro Avillez pelas incontáveis ajudas nas análises dos resultados de DRX.

A Paula Mendes Jardim e Cláudio Alberto Tellez pela realização das análises de MET e de Espectroscopia Raman.

Aos meus pais e minha irmã por me mostrarem diversos caminhos e me darem a mão para prosseguir pelos que eu escolhi.

A minha tão especial e querida Visquita que tantas características hereditárias pode me proporcionar.

Aos queridos componentes da Comissão examinadora.

A PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado

A D's por não sair do meu coração mesmo nos momentos em que deixei sua porta aberta.

Resumo

Letichevsky, Sonia; Appel, Lucia Gorestin; Silva, Maria Isabel Pais da. **Efeito das Condições de Preparação nas Características dos Óxidos Mistos CeO₂-ZrO₂ Obtidos pelo Método de Coprecipitação.** Rio de Janeiro, 2004. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ são utilizados como suporte de catalisadores automotivos devido a sua capacidade de estocar e liberar oxigênio em condições pobres ou ricas de combustível, respectivamente, a fim de auxiliar nas reações redox que minimizam a emissão de poluentes oriunda da queima incompleta do combustível. Neste trabalho, os óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ foram preparados pelo método de coprecipitação, utilizando-se como sais precursores o ZrO(NO₃)₂ e o (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ou Ce(NO₃)₃ com a finalidade de se observar a influência do sal precursor de cério no sistema CeO₂-ZrO₂. Além disso, investigou-se o efeito de algumas condições de preparação como o envelhecimento do precipitado, o controle de pH durante a síntese, a secagem e o envelhecimento térmico nos óxidos mistos obtidos. Os resultados mostram que a variável mais significativa na preparação dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ por coprecipitação é o sal precursor de cério. Em todas as amostras preparadas a partir do precursor de cério IV houve a formação de solução sólida, enquanto que no caso das amostras preparadas a partir do precursor de cério III observou-se a formação de duas fases segregadas, *c*-CeO₂ e *t*-ZrO₂. Além disso, concluiu-se que a redução do material obtido não ocorre somente na superfície, mas também na parte mássica e que os materiais formados por solução sólida são os que apresentam melhor capacidade de armazenamento de oxigênio o que é muito importante para o uso em catalisadores automotivos. O envelhecimento térmico do catalisador mostrou que há uma sinterização devido à alta temperatura e que também há uma segregação da solução sólida quando esta foi submetida às condições de envelhecimento utilizadas.

Palavras - chave

CeO₂-ZrO₂, solução sólida, coprecipitação, OSC

Abstract

Letichevsky, Sonia; Appel, Lucia Gorestin; Silva, Maria Isabel Pais da. **Effect of the Preparation Conditions on the Characteristics of the CeO₂-ZrO₂ Mixed Oxides Prepared by Coprecipitation Method.** Rio de Janeiro, 2004. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The CeO₂-ZrO₂ mixed oxides are used as automotive catalyst support due to their capacity to storage and to release oxygen in lean and rich conditions, respectively, in order to assist redox reactions that minimize the emission of pollutants caused by fuel incomplete combustion. In this present work, the CeO₂-ZrO₂ mixed oxides had been prepared by the coprecipitation method using as precursor salts the ZrO(NO₃)₂ and the (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ or the Ce(NO₃)₃ with the purpose of observing the influence of the cerium precursor salt in the CeO₂-ZrO₂ system. Moreover, the effect of some preparation conditions like drying, thermal aging, pH control and aging along precipitation was investigated. The results show that the most significant variable in the coprecipitation preparation of the CeO₂-ZrO₂ mixed oxides is the cerium salt precursor. There were formation of solid solutions in all samples prepared from the cerium IV precursor, while in the case of the samples prepared from the cerium III precursor, it was observed formation of two segregated phases, *c*-CeO₂ and ZrO₂. In addition, one concluded that the reduction of the obtained material does not only occur in the surface, but also in the bulk. The solid solution materials are the ones that present the best oxygen storage capacity what is very important for the use in the automotives catalysts. The thermal aging of the catalyst showed that there are a sintering due to the high temperature and a segregation of the solid solution when the material was submitted to the used aging conditions.

Keywords

CeO₂-ZrO₂, solid solution, coprecipitation, OSC

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS CeO ₂ -ZrO ₂	19
2.1.1. MÉTODO DA MICROEMULSÃO	19
2.1.2. MÉTODO DA HIDRÓLISE DA URÉIA	20
2.1.3. MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO	21
2.1.4. MÉTODO SOL-GEL	22
2.1.5. SÍNTESE A PARTIR DE MISTURA DE ÓXIDOS	24
2.2. O USO DA TÉCNICA DE INFRAVERMELHO FTIR NA CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DOS ÓXIDOS CeO ₂ -ZrO ₂	27
2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS CeO ₂ - ZrO ₂ COMERCIAIS	29
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	38
3.1. PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS CeO ₂ -ZrO ₂	38
3.1.1. PROCEDIMENTO PADRÃO (C4ZP E C3ZP)	38
3.1.2. SECAGEM À TEMPERATURA AMBIENTE (C4ZPS E C3ZPS)	39
3.1.3. ENVELHECIMENTO DO PRECIPITADO (C4ZPE C3ZPE)	39
3.1.4. ADIÇÃO CONTROLADA DE REAGENTES (C4ZC E C3ZC)	39
3.1.5. CALCINAÇÃO EMPREGANDO UM MAIOR INTERVALO DE TEMPO (C3ZP/15h)	40
3.1.6. ENVELHECIMENTO TÉRMICO (P4 E P3)	40
3.2. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS	40
3.2.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (EDS)	40
3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	41
3.2.3. ÁREA ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS	41
3.2.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN	42
3.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	42
3.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	42

3.2.7. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	43
3.2.8. CAPACIDADE DE ESTOCAGEM DE OXIGÊNIO (OSC)	43
3.2.9. ADSORÇÃO DE METANOL ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO	44
4 RESULTADOS	45
4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	45
4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	46
4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	52
4.4. PROPRIEDADES TEXTURAIS	56
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	67
4.7. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	70
4.8. CAPACIDADE DE ESTOCAGEM DE OXIGÊNIO (OSC)	75
4.9. ADSORÇÃO DE METANOL POR INFRAVERMELHO FT-IR	77
5 DISCUSSÃO	80
6 CONCLUSÕES	83
7 SUGESTÕES	85
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
9 APÊNDICE	90

Lista de figuras

Figura 1 - Catalisador no suporte cerâmico (a) e conversor catalítico (b) [1].	16
Figura 2 - Representação da janela de operação onde a taxa de ar/combustível é estequiométrica [2].	17
Figura 3 - Estrutura do óxido misto CeO_2-ZrO_2 .	18
Figura 4 - Espectro FT-IR das espécies superficiais formadas por adsorção dissociativa do metanol a temperatura ambiente sobre ZrO_2 (a), $Ce_{15}Zr_{85}O_2$ (b), $Ce_{50}Zr_{50}O_2$ (c), $Ce_{68}Zr_{32}O_2$ (d), $Ce_{80}Zr_{20}O_2$ (e), CeO_2 (f) após evacuação a 100 °C sendo a região de estiramento C-O [11].	29
Figura 5 - Isotermas BET do tipo II e do tipo IV [15].	31
Figura 6 - Formas dos capilares responsáveis pela histerese do tipo A [16].	32
Figura 7 - Difractogramas referentes às amostras C3ZPE, C4ZPE, C3ZPS e C4ZPS.	49
Figura 8 - Difractogramas referentes às amostras C3ZC e C4ZC. (*) picos relativos ao óxido de magnésio.	51
Figura 9 - Difractogramas referentes às amostras C3ZP, C4ZP, P3, P4 e C3ZP/15h.	51
Figura 10 - Espectros Raman das amostras C3ZPE, C4ZPE, C3ZPS, C4ZPS e ZrO_2 .	53
Figura 11 - Espectros Raman das amostras C3ZC e C4ZC.	53
Figura 12 - Espectros Raman das amostras C3ZP, C4ZP, P3, P4 e C3ZP/15h.	53
Figura 13 - Isotermas relativas às amostras C4ZP e C3ZP.	56
Figura 14 - Isotermas relativas às amostras C4ZPS e C3ZPS.	56
Figura 15 - Isotermas relativas às amostras C4ZPE e C3ZPE.	57
Figura 16 - Isotermas relativas às amostras C4ZC e C3ZC.	57
Figura 17 - Isotermas relativas às amostras P4 e P3.	58
Figura 18 - Isotermas relativas às amostras C3ZP/15h e CeO_2 .	58

Figura 19 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras C3ZP, C4ZP e CeO ₂ .	58
Figura 20 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras C3ZC e C4ZC.	60
Figura 21 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras P3 e P4.	60
Figura 22 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras C3ZPE, C4ZPE, C3ZPS e C4ZPS.	61
Figura 23 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH da amostra C3ZPE.	61
Figura 24 - Micrografia (MEV) da amostra C3ZP com aumento de 500x elétrons retro-espalhados.	65
Figura 25 - Micrografia (MEV) da amostra C4ZP aumento de 500x – elétrons retro-espalhados.	66
Figura 26 - Micrografia (MET) da amostra C4ZP.	68
Figura 27 - Micrografia (MET) da amostra C3ZP.	69
Figura 28 - Perfis de TPR das amostras C3ZC, C4ZC, C3ZP, C4ZP e CeO ₂ .	70
Figura 29 - Perfis de TPR das amostras C3ZP/15h, C3ZC, C4ZC, C3ZPE e C4ZPE.	71
Figura 30 - Espectro de adsorção de metanol das amostras C3ZP e C4ZP.	77
Figura 31 - Diagrama de fase do sistema CeO ₂ -ZrO ₂ . T ^{t'-t''} : transição da fase t' para a fase t''; T ^{t''-c} : transição da fase t'' para a fase cúbica [29].	81
Figura 32 - Ajuste de Rietveld considerando CeO ₂ cúbico e ZrO ₂ cúbico.	90
Figura 33 - Ajuste de Rietveld considerando CeO ₂ cúbico e ZrO ₂ tetragonal.	90

Lista de tabelas

Tabela I - Limites máximos de emissão de poluentes para veículos leves de passageiros (gasolina) nas fases 1, 2 e 3.	14
Tabela II – composição e propriedades das soluções sólidas $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [10].	24
Tabela III – Resumo dos métodos de preparação encontrados na literatura.	27
Tabela IV – Propriedades texturais dos óxidos de baixa área superficial [13].	30
Tabela V – Composições de óxido de cério e de zircônio nas amostras obtidas.	45
Tabela VI - Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (IV).	46
Tabela VII - Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (III) considerando o ajuste para a fase $c\text{-ZrO}_2$.	47
Tabela VIII. Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (III) considerando o ajuste para a fase $t\text{-ZrO}_2$.	47
Tabela IX - Propriedades texturais dos sistemas $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.	59
Tabela X - Consumo de hidrogênio referente ao primeiro pico de redução.	72
Tabela XI - Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) das amostras obtidas.	84