

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS CeO₂-ZrO₂

Tendo em vista estudar a influência dos diversos parâmetros empregados na técnica de coprecipitação adotou-se a metodologia proposta por Hori e col. [4] como procedimento de referência ou padrão. Como descrito no capítulo de *Revisão Bibliográfica*, os óxidos mistos de CeO₂-ZrO₂ podem ser preparados segundo diferentes métodos. Neste estudo escolheu-se o método de coprecipitação por ser o mais simples e que resulta em materiais com características adequadas para sua utilização. A partir dessa preparação, foi avaliada a influência das etapas de secagem, do envelhecimento do precipitado, do controle de pH durante a precipitação e do tempo de calcinação. Foi avaliado, ainda, o envelhecimento térmico do suporte bem como o tipo de precursor de cério. Foram preparadas treze amostras das quais seis a partir do precursor NH₄Ce(NO₃)₆ e sete a partir do precursor Ce(NO₃)₃. Como precursor de zircônio, foi utilizado o ZrO(NO₃)₂. As concentrações de Ce e Zr foram mantidas constantes em 75 e 25 % molar, respectivamente, devido a estudos anteriores mostrarem ser essa a composição que leva à óxidos mistos com melhores características estruturais e propriedades texturais [2]. As amostras obtidas foram codificadas segundo a seguinte norma: C representando o cério seguido por 3 (amostras preparadas a partir do precursor de cério III, Ce(NO₃)₃) ou 4 (amostras preparadas a partir do precursor de cério IV, NH₄Ce(NO₃)₆). Estes números são seguidos pela letra Z que representa o zircônio. Após a letra Z, vêm uma ou duas letras que representam o procedimento utilizado.

Abaixo estão descritos os procedimentos adotados.

3.1.1. PROCEDIMENTO PADRÃO (C4ZP E C3ZP)

Preparou-se uma solução 0,2 M do sal precursor de cério e utilizou-se como precursor de zircônio uma solução 35 % p/p de ZrO(NO₃)₂ em HNO₃.

Paralelamente preparou-se uma solução de NH_4OH 4 M, utilizado como agente precipitante. Após misturar as soluções contendo os sais de Ce e Zr, juntou-se a solução resultante àquela referente ao hidróxido de amônio em excesso. A coprecipitação foi bem rápida e, após a mesma, o precipitado foi filtrado a vácuo. O sólido obtido foi lavado diversas vezes com água destilada a fim de eliminar o excesso de agente precipitante. Para saber o momento de cessar a lavagem, foi medido o pH do filtrado que deveria atingir um valor entre 6 e 7. Finalmente, o sólido obtido foi calcinado em mufla a $500\text{ }^\circ\text{C}$, por 1 hora, obedecendo a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Foram geradas as amostras C4ZP E C3ZP. Os óxidos puros CeO_2 e ZrO_2 foram preparados utilizando-se a preparação padrão na ausência de sais precursores de zircônio e cério, respectivamente.

3.1.2. SECAGEM À TEMPERATURA AMBIENTE (C4ZPS E C3ZPS)

Foram utilizadas as mesmas etapas descritas no procedimento padrão, porém, deixou-se o sólido obtido por 48 horas na capela antes de se proceder a etapa de calcinação. Foram obtidas as seguintes amostras C4ZPS E C3ZPS.

3.1.3. ENVELHECIMENTO DO PRECIPITADO (C4ZPE C3ZPE)

Foram empregadas as etapas da preparação padrão, mas antes da filtração, deixou-se o precipitado envelhecer em solução por 48 horas e então se seguiu o processo de lavagem e a etapa de calcinação. Foram obtidas as seguintes amostras C4ZPE E C3ZPE.

3.1.4. ADIÇÃO CONTROLADA DE REAGENTES (C4ZC E C3ZC)

Preparou-se um sistema com duas buretas, uma contendo a solução dos sais de Ce e Zr de mesma concentração usada no procedimento padrão e a outra contendo uma solução de NH_4OH (4 M). Um bécher contendo uma solução de NH_4OH (4 M) provido de sistema de agitação recebia as soluções contidas nas duas buretas. Com o auxílio de um pHmetro, as vazões das duas buretas foram

reguladas a fim de se manter o pH constante e igual a 10 durante toda a precipitação. Após o término desta operação, filtrou-se, lavou-se o precipitado e calcinou-se o óxido obtido. Foram obtidas as amostras C4ZC e C3ZC.

3.1.5. CALCINAÇÃO EMPREGANDO UM MAIOR INTERVALO DE TEMPO (C3ZP/15h)

Foi adotado o procedimento padrão utilizando como sal precursor o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e a calcinação foi feita a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, por 15 horas. Foi obtida a amostra C3ZP/15h.

3.1.6. ENVELHECIMENTO TÉRMICO (P4 E P3)

As amostras obtidas a partir do procedimento padrão foram envelhecidas termicamente em mufla a $900\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com fluxo de ar sintético, por 5 dias. Foram obtidas as amostras P4 e P3.

3.2. CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS

3.2.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (EDS)

A composição química dos sistemas $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ obtidos foi determinada através da fluorescência de raios-X. O analisador irradia raios-X na amostra e o sistema detecta os sinais de fluorescência gerados. O tubo de raios-X utilizado foi de ródio e a atmosfera de trabalho hélio. A energia de excitação utilizada foi de 50 keV e com o detector operando a $-176\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra foi colocada em uma cubeta e coberta por um filme de polipropileno de $5\text{ }\mu\text{m}$ de espessura. O equipamento utilizado foi EDX-700 da Shimadzu.

3.2.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi utilizada para a identificação das fases presentes nos sistemas $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, mas também foi possível obter o diâmetro médio dos cristalitos.

A difração de raios-X foi realizada em um difratômetro D5000 da Siemens com anodo de Cu ($1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. A varredura foi realizada na faixa de 10 a 90° utilizando um passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 4 s para cada ângulo. O zero do equipamento foi calibrado pela adição de óxido de magnésio, com parâmetro de rede cristalina de $4,2119 \text{ \AA}$. Inicialmente, ajustaram-se os picos do óxido de magnésio e o zero do equipamento. Após fixar a posição encontrada para a correção do zero foi, então, feito o ajuste dos demais picos (óxido de cério e de zircônio).

A análise dos difratogramas foi realizada com o programa TOPAS, empregando o método de Rietveld com parâmetros fundamentais [21]. A qualidade do ajuste pôde ser avaliada pelo índice ponderado de ajuste do padrão de difração (R_{wp}) e pelo índice de qualidade do ajuste (*gof - goodness of fit*). Os erros estimados na análise quantitativa foram inferiores a 5% enquanto os erros na determinação do parâmetro de rede cristalina, com um nível de confiança de 95% , corresponderam a $0,001$ e $0,01$ para os óxidos de cério e de zircônio, respectivamente.

3.2.3. ÁREA ESPECÍFICA E DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS

O método BET é utilizado para avaliar a área total de um sólido por unidade de massa e o volume e diâmetro de seus poros. Considerando-se a área ocupada pela molécula de N_2 , adsorbato utilizado, determina-se a área específica.

Foi utilizado o equipamento Micromeritics ASAP 2000. Foi realizado um pré-tratamento nas amostras a 150°C tendo em vista eliminar eventuais impurezas adsorvidas. A área específica e o volume de poros foram determinados pelo método BET e a distribuição do volume de poros foi obtida pelo método BJH.

3.2.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Com a finalidade de se verificar as fases presentes nos óxidos mistos, foi feita a análise de espectroscopia Raman com transformada de Fourier.

A identificação das espécies presentes foi feita em um espectrômetro Nicolet 950 FT. As condições de análise são apresentadas a seguir. A frequência do Laser foi de $9793,64 \text{ cm}^{-1}$ tendo sido utilizado como detector o InGaAs, com uma potência de 8,5 MW. O espectro foi obtido na faixa entre 0 e 4000 cm^{-1} empregando-se um passo de 4 cm^{-1} , 120 varreduras, ganho de 8, fenda de $150 \mu\text{m}$, apodização de Happ-Genzel, separador de feixe (“beam splitter”) de CaF_2 , e velocidade do espelho de $0,3165 \text{ cm s}^{-1}$. As amostras foram analisadas na forma de pastilha com o objetivo de intensificar o sinal das bandas.

3.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para avaliar a forma e o tamanho das partículas utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura. A análise foi realizada num microscópio eletrônico DSM960 da Zeiss. Todas as imagens foram obtidas na forma digitalizada. O microscópio eletrônico foi operado com tensão de aceleração de 20 kV e no modo de elétrons secundários. As amostras foram espalhadas sobre um adesivo condutor de carbono na forma de fita e recobertas com um filme de grafite sublimado sobre as mesmas.

3.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As amostras foram dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um ultrassom e uma gota desta suspensão foi colocada em uma grade de 3 mm de cobre para analisar. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico JEOL 2010 operando a 200 kV.

3.2.7. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Esta análise foi utilizada a fim de se obter informações sobre a redutibilidade do cério nas amostras. O método consiste em se obter o perfil de redução do óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, submetendo-se a amostra a um aumento linear de temperatura em presença de uma mistura gasosa de H_2/He , monitorando o consumo de H_2 durante o processo de redução.

Foi utilizada uma massa de aproximadamente 0,2 g de amostra. As análises foram realizadas em uma unidade convencional, acoplada a um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers QMS200. Antes da análise, porém, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico para a eliminação dos carbonatos formados devido à alta afinidade do óxido de cério pelo CO_2 [22]. O tratamento térmico consistiu, essencialmente, no aquecimento dos sólidos até $550\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de uma mistura de 5 % O_2/He com vazão de 30 mL min^{-1} . A temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$ foi mantida por 10 minutos antes dos sólidos serem resfriados a temperatura ambiente. Os perfis de TPR foram obtidos pelo monitoramento do fragmento $m/z = 2$. As análises foram realizadas até $1000\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob uma mistura de 5 % H_2/He com uma vazão de 30 mL min^{-1} , sendo mantido um patamar a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos.

3.2.8. CAPACIDADE DE ESTOCAGEM DE OXIGÊNIO (OSC)

Esta medida é uma das mais importantes em termos de catalisadores automotivos. Ela mede exatamente a principal função do sistema $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ no catalisador automotivo que é o fornecimento de oxigênio em condições ricas, ou seja, com excesso de combustível.

A capacidade de armazenamento de oxigênio foi determinada após prévia redução das amostras com hidrogênio puro a uma vazão de 30 mL min^{-1} , a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Após um procedimento de purga com He, uma mistura 5% O_2/He a 30 mL min^{-1} foi admitida no reator mantendo-se a mesma temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

O consumo de oxigênio foi determinado pelo monitoramento do fragmento $m/z = 32$ em um espectrômetro de massa quadrupolar Balzers QMS 200 acoplado na saída do reator.

3.2.9. ADSORÇÃO DE METANOL ACOMPANHADA POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO MÉDIO

A fim de verificar a composição superficial dos óxidos mistos preparados, utilizou-se metanol como molécula sonda, sendo a adsorção monitorada por espectroscopia na região do infravermelho médio.

As análises de infravermelho de metanol adsorvido foram feitas empregando os materiais sintetizados na forma de pastilhas autosuportadas. Antes da análise, as amostras foram tratadas a 500 °C, por 1 hora, sob alto vácuo; depois sob fluxo de 2% O₂/He a 30 mL min⁻¹ por 30 minutos a 500 °C e, em seguida, por mais 30 minutos novamente sob alto vácuo. As pastilhas foram então expostas a 2 torr de metanol por 1 hora à temperatura ambiente. Os espectros foram coletados com resolução de 4 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Nicolet Magna 560 após dessorção do metanol a 25 °C por 1 hora.