

## 4 RESULTADOS

### 4.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Os resultados das análises químicas para determinar os teores de Ce e Zr nas amostras preparadas encontram-se na forma de óxido na tabela V.

Tabela V – Composições de óxido de cério e de zircônio nas amostras obtidas.

<b>Amostra</b>	<b>CeO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>ZrO<sub>2</sub> (%)</b>
C4ZP	65,5	34,5
C3ZP	66,7	33,3
C4ZPE	64,6	35,4
C3ZPE	68,6	31,4
C4ZPS	64,8	35,2
C3ZPS	67,5	32,5
C4ZC	67,0	33,0
C3ZC	64,7	35,3
C4ZCE	64,4	35,6
C3ZCE	63,8	36,2
C3ZP/15h	65,9	34,1

Pode-se observar pela tabela V que houve pouca variação da composição das amostras entre si, mostrando que a preparação apresenta uma boa reprodutibilidade, apesar desta análise por fluorescência de raios-X ser considerada semiquantitativa. Os valores obtidos em termos de concentração de Ce foram um pouco menores dos que os planejados (75 % de CeO<sub>2</sub>). Este resultado deve estar associado à umidade residual dos nitratos de cério utilizados como precursores apesar dos procedimentos de secagem empregados.

## 4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Nas figuras 7, 8 e 9 são apresentados os difratogramas de raios-X das amostras estudadas. Os picos assinalados com um asterisco (\*) são referentes ao óxido de magnésio adicionado às amostras como padrão interno. Os demais picos indicam a presença de estrutura cúbica do tipo fluorita para o  $\text{CeO}_2$  em todas as amostras estudadas, independentemente das variações introduzidas na metodologia de preparação. Os índices de Miller relativos à célula unitária da estrutura são também destacados nas figuras. Conforme se pode observar, todos os espectros apresentam picos alargados, associados à presença de pequenos cristalitos. Porém, os difratogramas das amostras P3, P4 e C3ZP/15h apresentam picos um pouco mais finos o que indica uma sinterização das amostras após o envelhecimento térmico. O procedimento de análise dos difratogramas pelo método de Rietveld identificou a presença de uma solução sólida composta de cério e zircônio ( $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ) em todas as amostras preparadas a partir do nitrato de cério amoniacal,  $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ . Essa solução sólida, segundo os dados obtidos na difração de raios-X, à semelhança do óxido de cério puro, apresenta uma estrutura cúbica de grupo espacial Fm-3m.

Tabela VI - Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (IV).

Amostras	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristal (Å)
<b>Solução sólida</b>		
C4ZP	5,35	68
C4ZPE	5,35	78
C4ZPS	5,35	73
C4ZC	5,35	62
$\text{CeO}_2$	5,41	96

Tabela VII - Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (III) considerando o ajuste para a fase *c*-ZrO<sub>2</sub>.

Amostras	Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de cristal (Å)	
	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
C3ZP	5,41	5,29	232	450
C3ZPE	5,42	5,29	164	85
C3ZPS	5,40	5,24	125	62
C3ZC	5,40	5,26	94	97
C3ZP/15h	5,41	5,29	187	68
P3	5,39	5,53	315	-
P4	5,37	5,29	473	295

Tabela VIII. Parâmetro de rede e tamanho de cristal das amostras sintetizadas a partir do Ce (III) considerando o ajuste para a fase *t*-ZrO<sub>2</sub>.

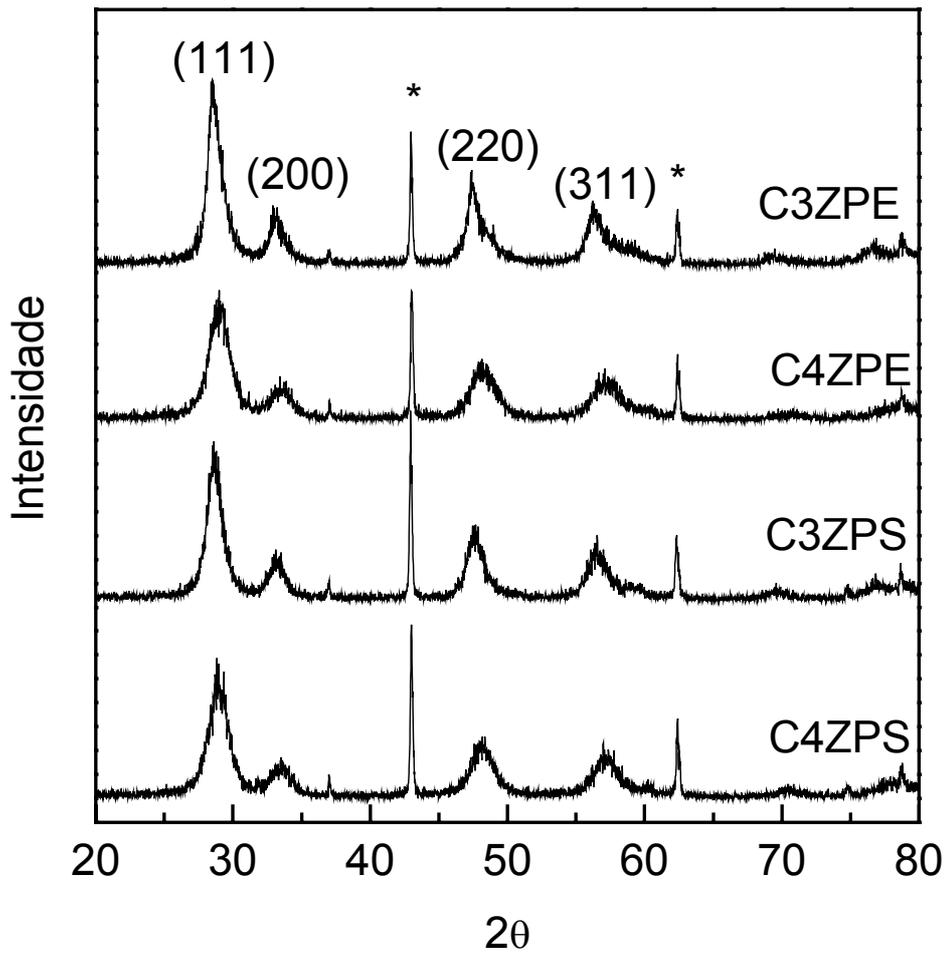
Amostras	Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de cristal (Å)		
	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>		CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
		a	c		
C3ZP	5,41	3,78	5,20	232	186
C3ZPE	5,42	3,75	5,28	158	84
C3ZPS	5,40	3,68	5,33	126	62
C3ZC	5,41	3,77	5,23	88	117
C3ZP/15h	5,41	3,74	5,32	198	199
P3	5,39	3,73	5,29	316	-
P4	5,37	3,74	5,30	458	338

Observando a tabela VI verifica-se que o parâmetro de rede das amostras geradas a partir do precursor (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> sofreu uma importante contração em relação ao valor de 5,41 Å do óxido de cério puro. Esse resultado é indicativo

da introdução de cátions  $Zr^{4+}$ , de raio iônico menor (0,72 Å) na rede cristalina do  $CeO_2$ , levando à formação de solução sólida. Com relação ao tamanho de cristal da solução sólida (tabela VI), pode-se observar valores bastante semelhantes para as diferentes preparações empregadas. Pode-se destacar somente o caso da amostra preparada com controle de pH (C4ZC), que apresenta o menor tamanho de cristal, enquanto que a amostra com envelhecimento de precipitado (C4ZPE) possui o maior tamanho de cristal (78 Å).

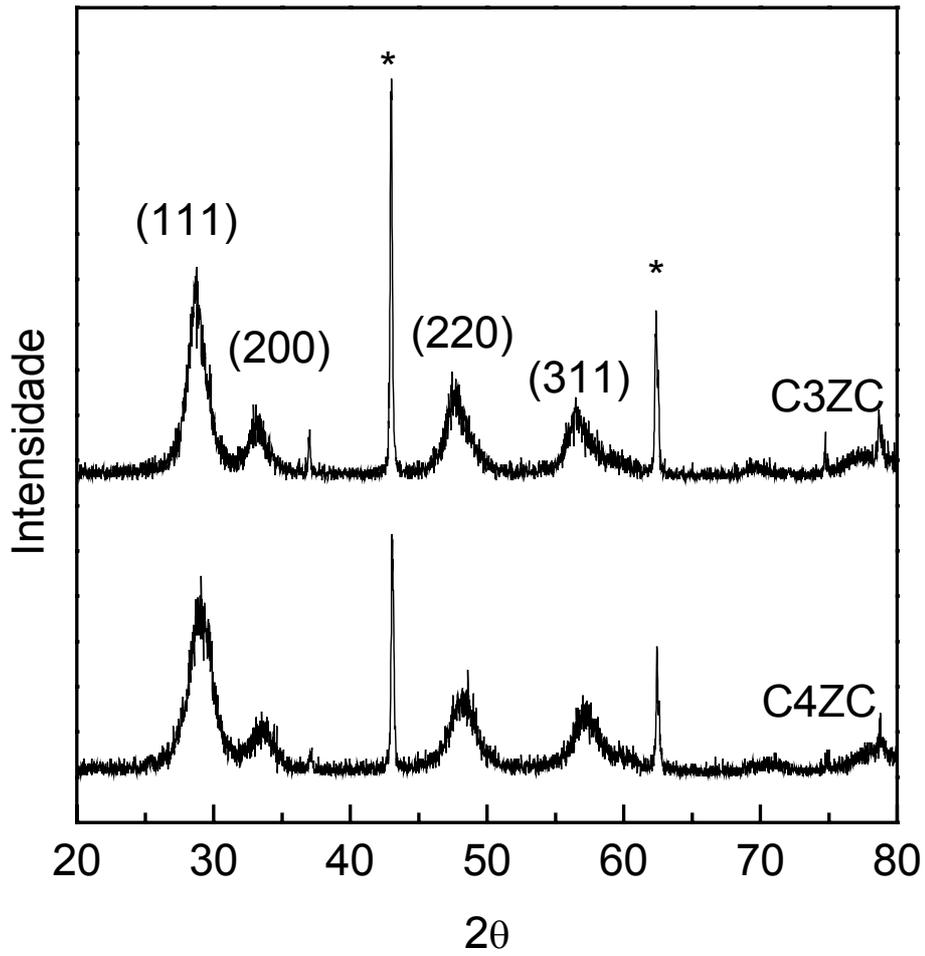
No caso das amostras preparadas a partir do nitrato de cério III ( $Ce(NO_3)_3$ ), o método de Rietveld revelou a existência de duas fases. A primeira identificada como  $CeO_2$  com estrutura cúbica e grupo espacial Fm-3m. Já a identificação da segunda fase,  $ZrO_2$ , não pôde ser conclusiva a partir dos dados de DRX, uma vez que o ajuste se mostrou de alta qualidade tanto para a fase cristalina cúbica *c*- $ZrO_2$  (tabela VII), quanto para a fase tetragonal *t*- $ZrO_2$  (tabela VIII). Isto ocorreu devido aos picos serem largos, uma vez que se trata de cristalitos de dimensões nanométricas. Os valores do parâmetro de rede do  $CeO_2$  determinados para estas amostras estão apresentados nas tabelas VII e VIII e, conforme se pode observar, são praticamente constantes e próximos aos valores frequentemente relatados para esta fase [20,21], confirmando a identificação da fase segregada de  $CeO_2$ . Alguns ajustes de Rietveld considerando  $CeO_2$  cúbico e  $ZrO_2$  cúbico e também  $CeO_2$  cúbico e  $ZrO_2$  tetragonal encontram-se no apêndice (figuras 32 e 33).

Quanto ao tamanho de cristal do  $CeO_2$  verifica-se que este varia bastante com os diferentes procedimentos adotados. Observa-se de modo geral valores mais elevados do que na série “4”, indicando que, nesse caso, o zircônio perturba menos o crescimento do cristal de  $CeO_2$ . As amostras P3 e P4 apresentam resultados interessantes. A amostra C4ZP era uma solução sólida, como já descrito anteriormente, porém a amostra P4 obtida a partir dela apresenta duas fases distintas. O tamanho de cristal aumentou consideravelmente o que indica uma sinterização da amostra. Já a amostra C3ZP, possuía duas fases segregadas e isso se manteve para a amostra P3, que sofreu envelhecimento térmico. O resultado do tamanho de cristal do  $ZrO_2$  para a amostra P3 não está apresentado na tabela VII e nem na tabela VIII uma vez que a partir do refinamento foi obtido um valor superior a 20000 Å o qual não é mais confiável segundo o método.



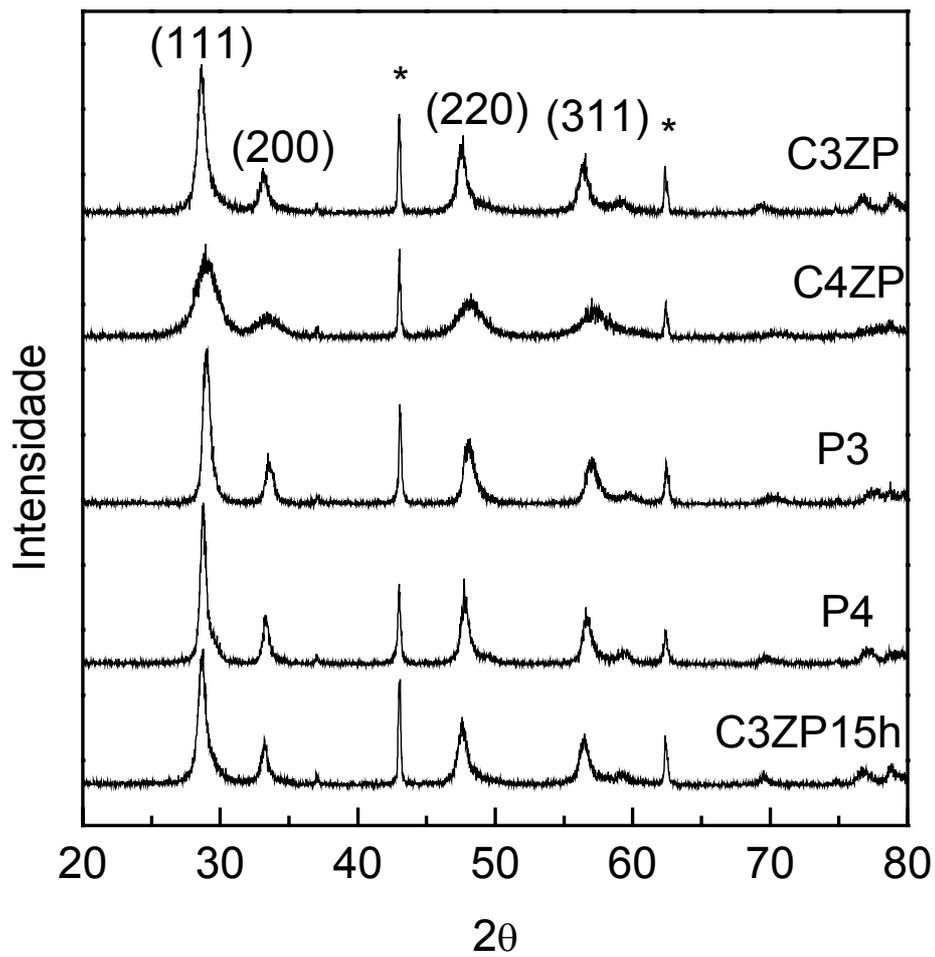
(\*) picos relativos ao óxido de magnésio.

Figura 7 - Difratogramas referentes às amostras C3ZPE, C4ZPE, C3ZPS e C4ZPS.



(\*) picos relativos ao óxido de magnésio.

Figura 8 - Difrátogramas referentes às amostras C3ZC e C4ZC.



(\*) picos relativos ao óxido de magnésio.

Figura 9 - Difratogramas referentes às amostras C3ZP, C4ZP, P3, P4 e C3ZP/15h.

### 4.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nas figuras 10, 11 e 12 são apresentados os espectros Raman das amostras sintetizadas, tendo sido incluído o espectro referente à fase pura  $ZrO_2$  tetragonal com fins comparativos (figura 10).

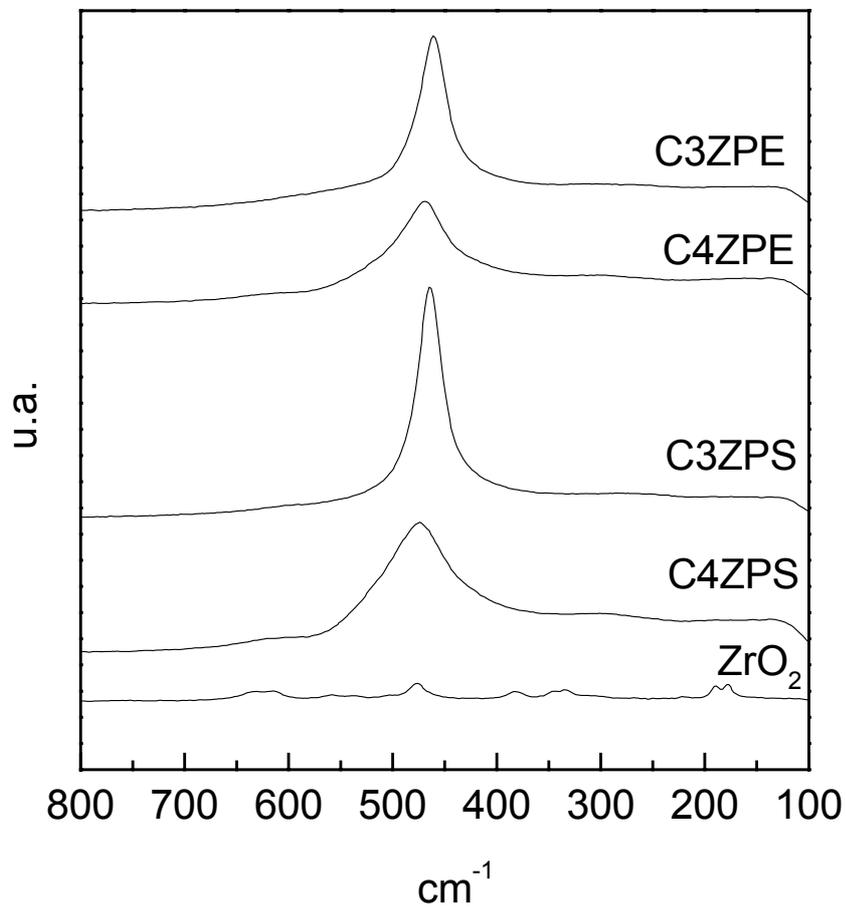


Figura 10 - Espectros Raman das amostras C3ZPE, C4ZPE, C3ZPS, C4ZPS e  $ZrO_2$ .

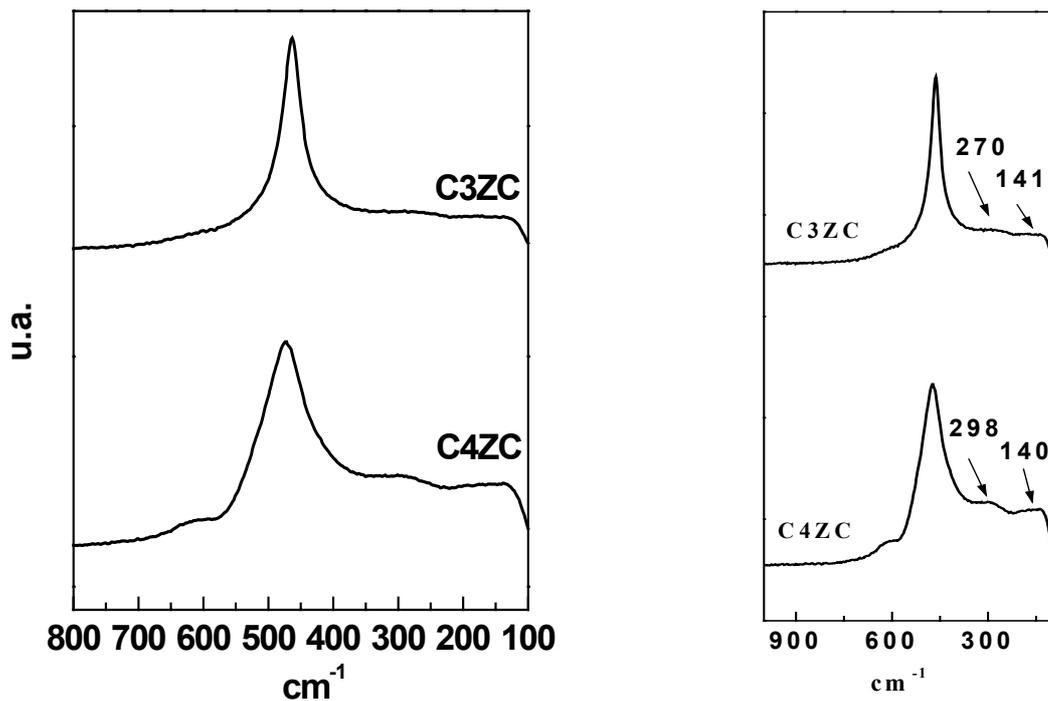


Figura 11 - Espectros Raman das amostras C3ZC e C4ZC.

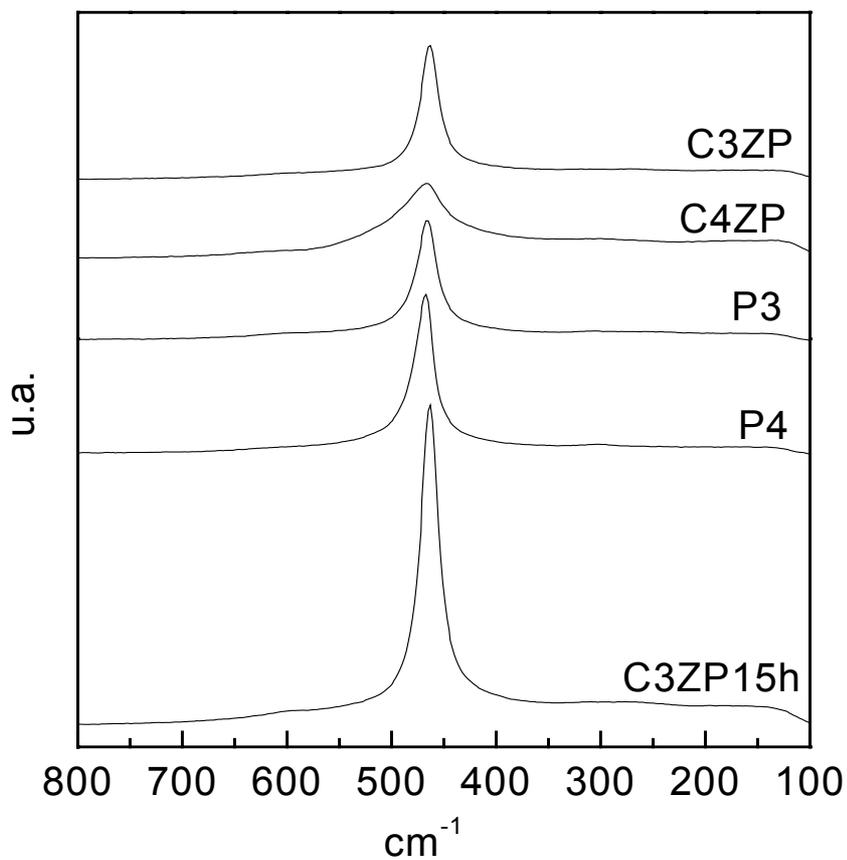


Figura 12 - Espectros Raman das amostras C3ZP, C4ZP, P3, P4 e C3ZP/15h.

Conforme se pode verificar, os espectros das diversas amostras preparadas são muito semelhantes. Observa-se uma banda de grande intensidade em torno de  $465\text{ cm}^{-1}$  para as amostras provenientes do precursor  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , a qual é deslocada para valores em torno de  $475\text{ cm}^{-1}$  para as amostras preparadas com  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ . Verifica-se também picos de baixa intensidade nas regiões de  $300$  (série “4”),  $270$  (série “3”) e  $140\text{ cm}^{-1}$ , figura 11. Em quase todos os espectros da série “4” pode ser observado ainda um ombro em torno de  $620\text{ cm}^{-1}$ .

Somente um pico centrado em  $490\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo  $F_{2g}$ , é previsto, teoricamente, para o  $\text{CeO}_2$  puro com grupo espacial Fm-3m. De fato, experimentalmente, essa banda é observada em  $465\text{ cm}^{-1}$  [13]. Portanto, o pico intenso ( $465\text{ cm}^{-1}$ ) presente nos espectros das amostras da série “3” pode ser associado à fase contendo  $\text{CeO}_2$ . A banda detectada em torno de  $475\text{ cm}^{-1}$ , relativa às amostras sintetizadas a partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , é concordante com estudos sobre soluções sólidas de  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  apresentados na literatura. Com efeito, Vidal e col. [11,17] indicaram que o deslocamento para maiores números de onda em relação ao valor observado para a fase de  $\text{CeO}_2$  puro é decorrente da formação da solução sólida, sendo resultante da contração da rede cristalina devido à inserção do zircônio.

De acordo com a literatura [3] o ombro observado em  $620\text{ cm}^{-1}$  deve ser associado à vibração em consequência do defeito oriundo da substituição de cátions  $\text{Ce}^{4+}$ , o que é coerente com a presença da solução sólida nessas amostras.

Quanto às amostras envelhecidas termicamente (figura 12), verifica-se para P4 uma banda em  $465\text{ cm}^{-1}$  característica de  $\text{CeO}_2$ . Além disso observa-se no espectro a ausência do ombro a  $620\text{ cm}^{-1}$ . Esse resultado é concordante com o obtido na difração de raios-X que sinalizou no sentido de que o envelhecimento térmico severo provocou a destruição da solução sólida presente na amostra C4ZP. Com relação à amostra P3 também se verifica a presença de  $\text{CeO}_2$  indicando a existência de duas fases da mesma forma que a sua amostra de origem C3ZP e a amostra P4.

Bandas detectadas na região abaixo de  $300\text{ cm}^{-1}$  têm sido freqüentemente observadas por diversos autores [3,22-24]. Sua detecção é relacionada a diferentes espécies. Bandas em  $263$  e  $148\text{ cm}^{-1}$  são associadas a uma fase  $\text{ZrO}_2$  tetragonal (*t*- $\text{ZrO}_2$ ), a partir da observação do espectro desse material puro [23,25]. Kim e col. [25] reportaram também que tais bandas de absorção podem ocorrer em soluções

sólidas com baixa concentração de cério, sendo deslocadas para valores ainda mais baixos quando comparadas ao espectro da fase *t*-ZrO<sub>2</sub>. Assim, as bandas observadas em 270 e 140 cm<sup>-1</sup> para amostras da série “3” talvez possam ser relacionadas com a citada fase de óxido de zircônio. As bandas a 300 e 150 cm<sup>-1</sup> assinaladas nas amostras preparadas a partir de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> foram relacionadas anteriormente por alguns autores [3,23,24] ao deslocamento tetragonal do oxigênio da estrutura fluorita ideal em decorrência da introdução de zircônio na rede cristalina, resultando na formação de uma solução sólida. Salienta-se que estas bandas indicam, segundo esses autores, a presença da fase *t*’. Esta aparente discordância entre os resultados de DRX e Raman e maiores detalhes sobre a citada fase serão apresentados na discussão deste trabalho.

#### 4.4. PROPRIEDADES TEXTURAIS

As isothermas de fisissorção de N<sub>2</sub> dos óxidos obtidos estão representadas nas figuras de 13 a 18.

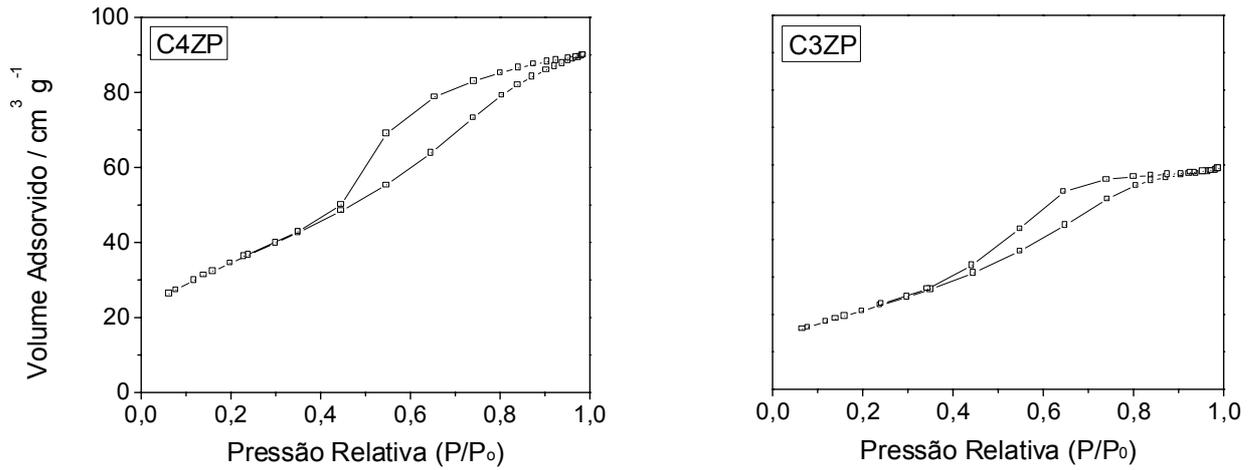


Figura 13 - Isothermas relativas às amostras C4ZP e C3ZP.

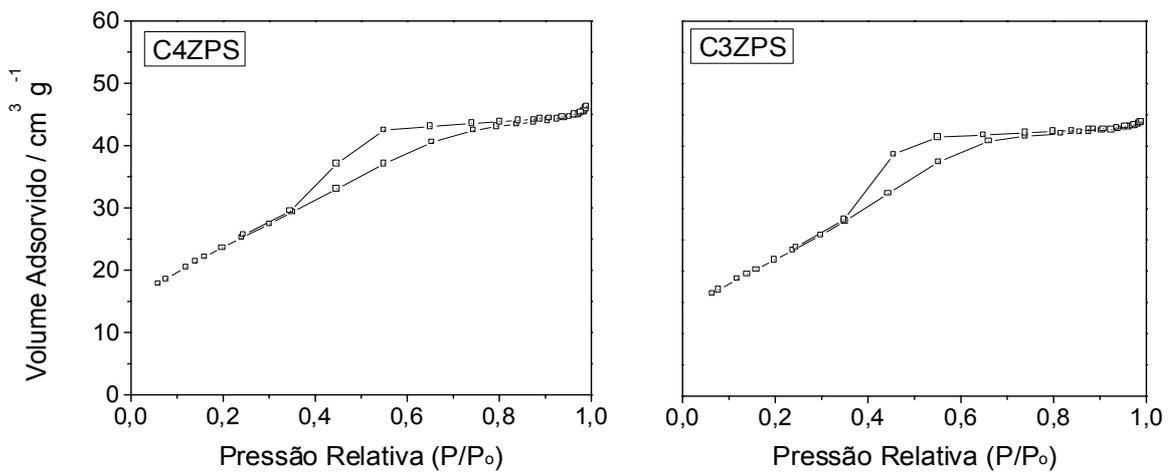


Figura 14 - Isothermas relativas às amostras C4ZPS e C3ZPS.

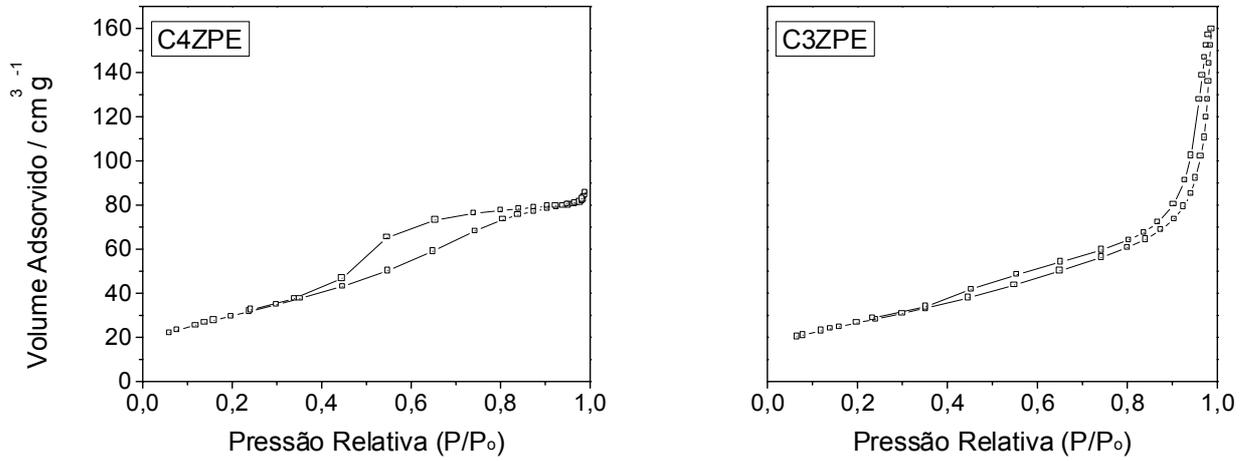


Figura 15 - Isothermas relativas às amostras C4ZPE e C3ZPE.

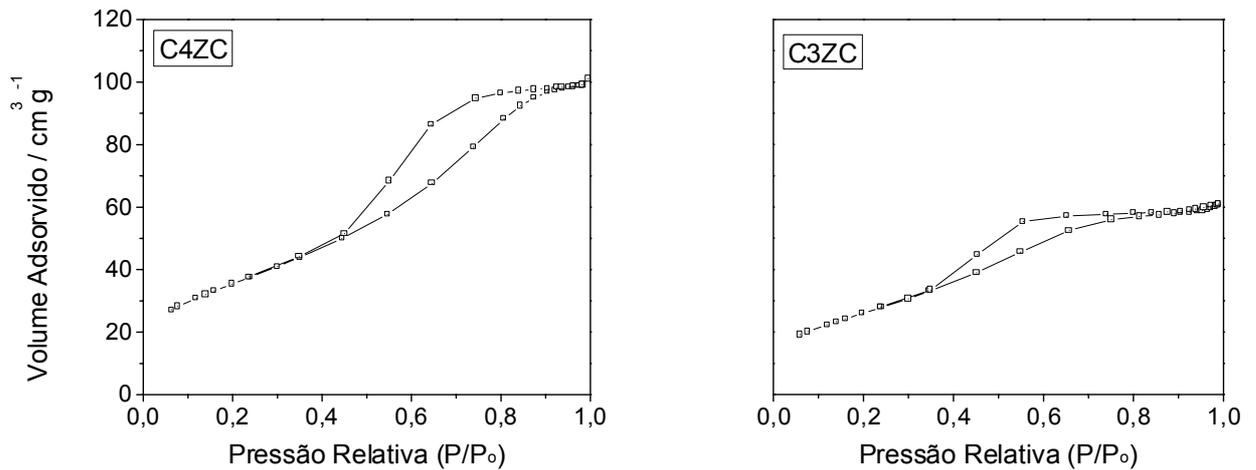


Figura 16 - Isothermas relativas às amostras C4ZC e C3ZC.

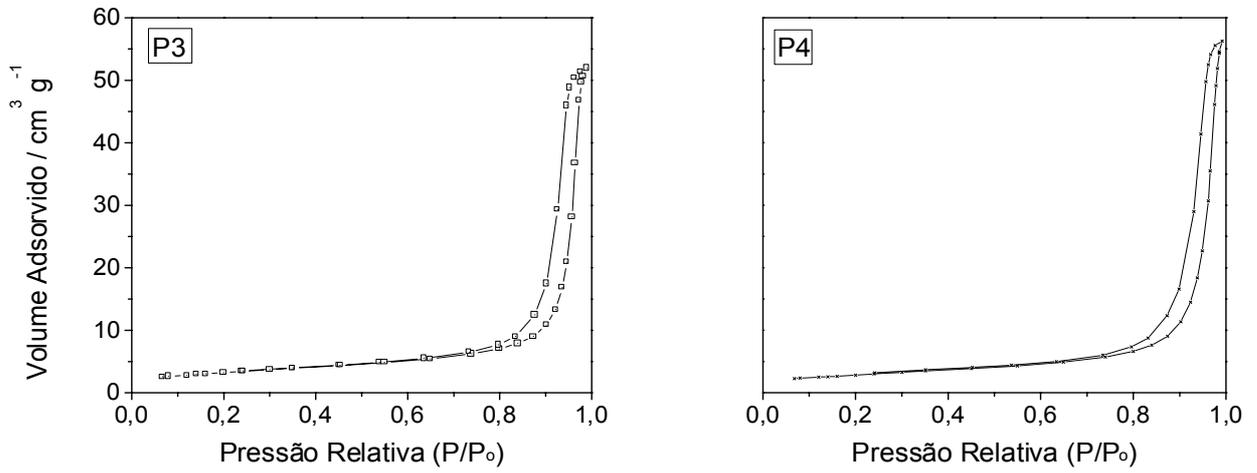


Figura 17 - Isothermas relativas às amostras P4 e P3.

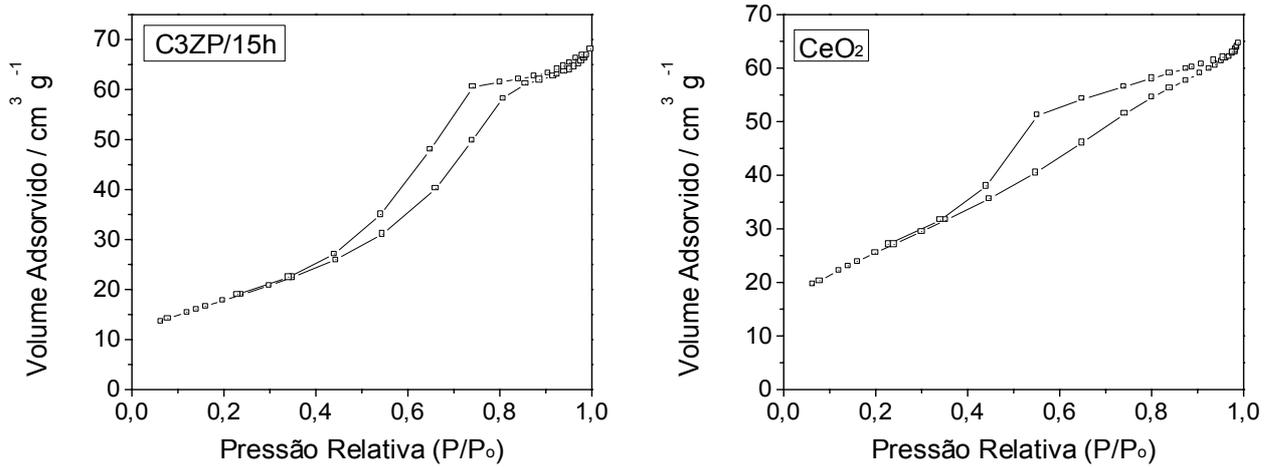


Figura 18 - Isothermas relativas às amostras C3ZP/15h e CeO<sub>2</sub>.

Tabela IX - Propriedades texturais dos sistemas  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Amostra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Vol. de poros cumulativo ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poros (Å)
C4ZP	126	0,151	44
C3ZP	77	0,098	47
C4ZPS	86	0,064	33
C3ZPS	80	0,066	34
C4ZPE	109	0,142	47
C3ZPE	97	0,255	100 (38 e 450)
C4ZC	129	0,167	48
C3ZC	96	0,105	39
P4	10	0,087	344
P3	12	0,080	274
C3ZP/15h	65	0,109	64
$\text{CeO}_2$	93	0,110	42

Com exceção das amostras C3ZPE, P3 e P4, os resultados indicam que os sistemas  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  obtidos são mesoporosos sendo as isotermas do tipo IV. São observadas histereses do tipo A (figura 6).

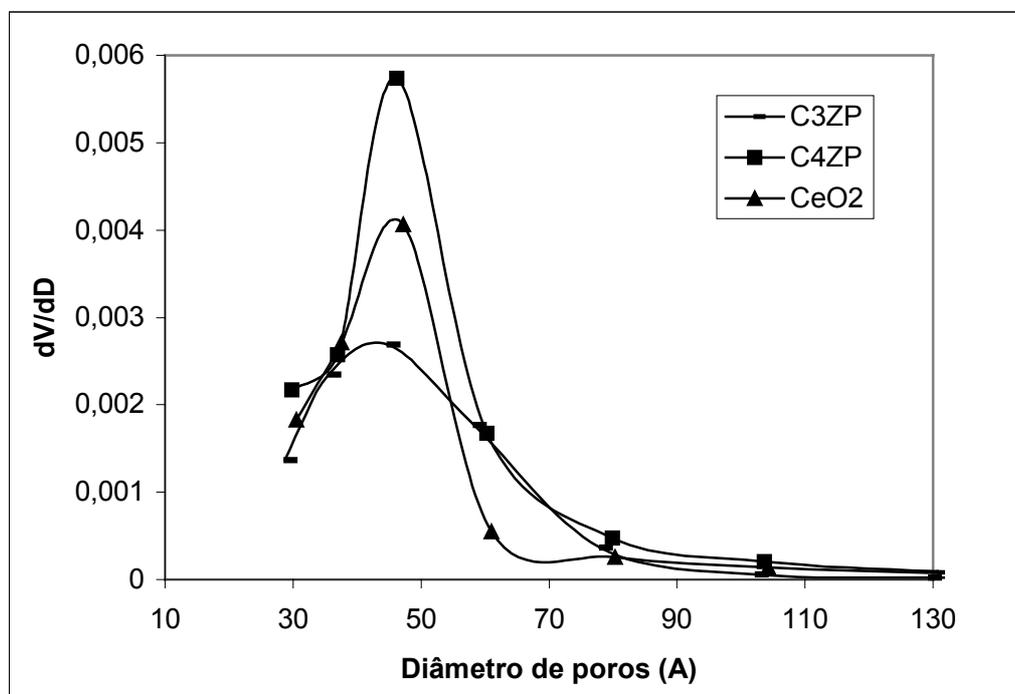


Figura 19 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras C3ZP, C4ZP e  $\text{CeO}_2$ .

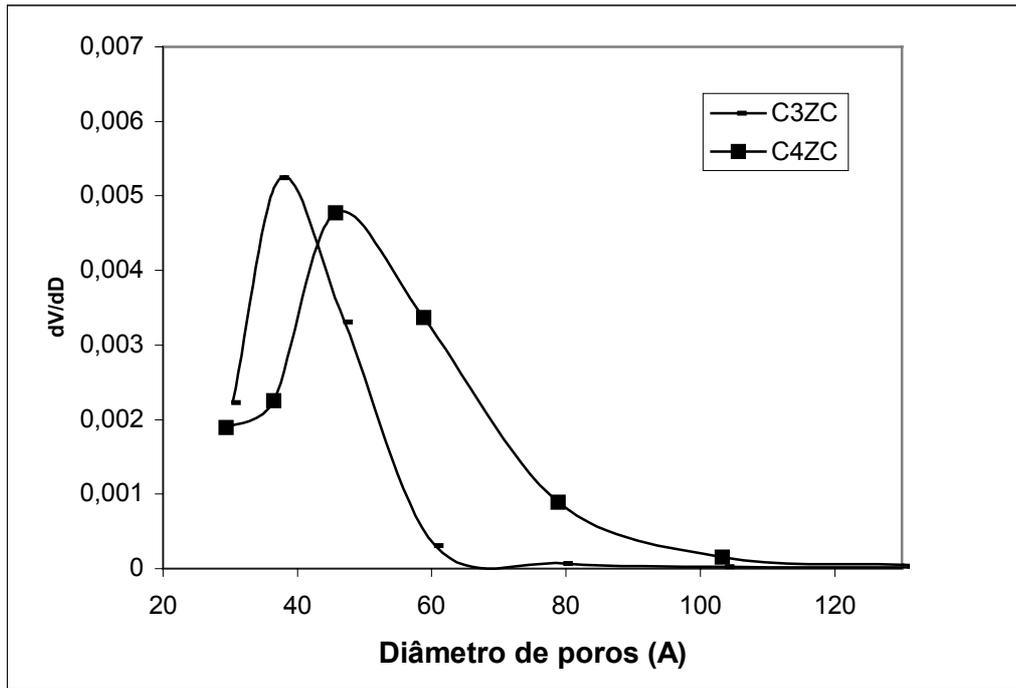


Figura 20 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras C3ZC e C4ZC.

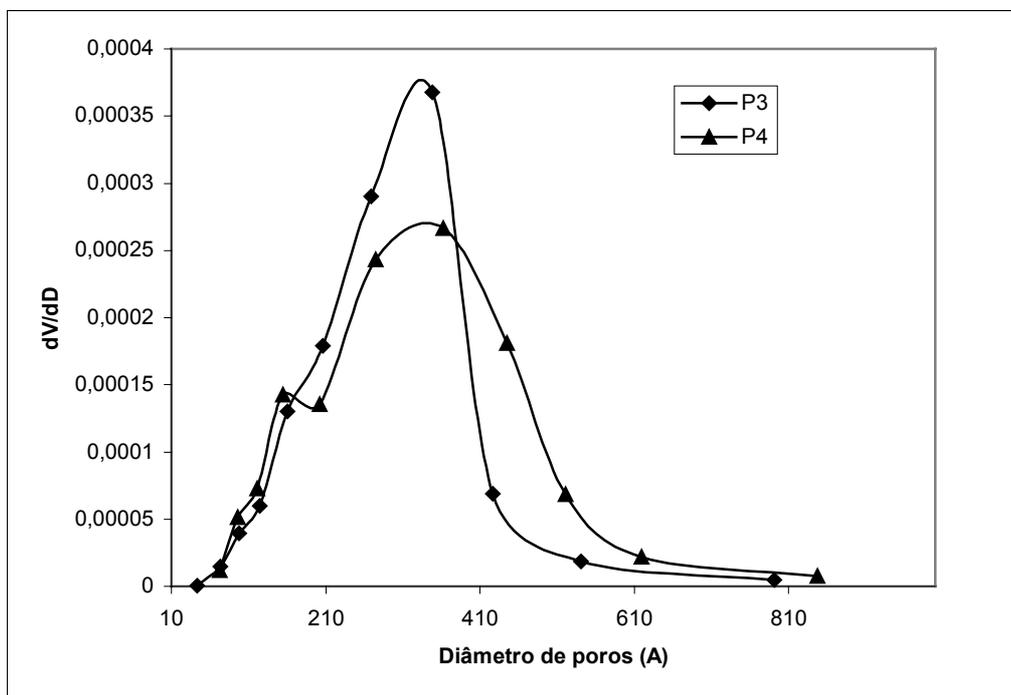


Figura 21 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras P3 e P4.

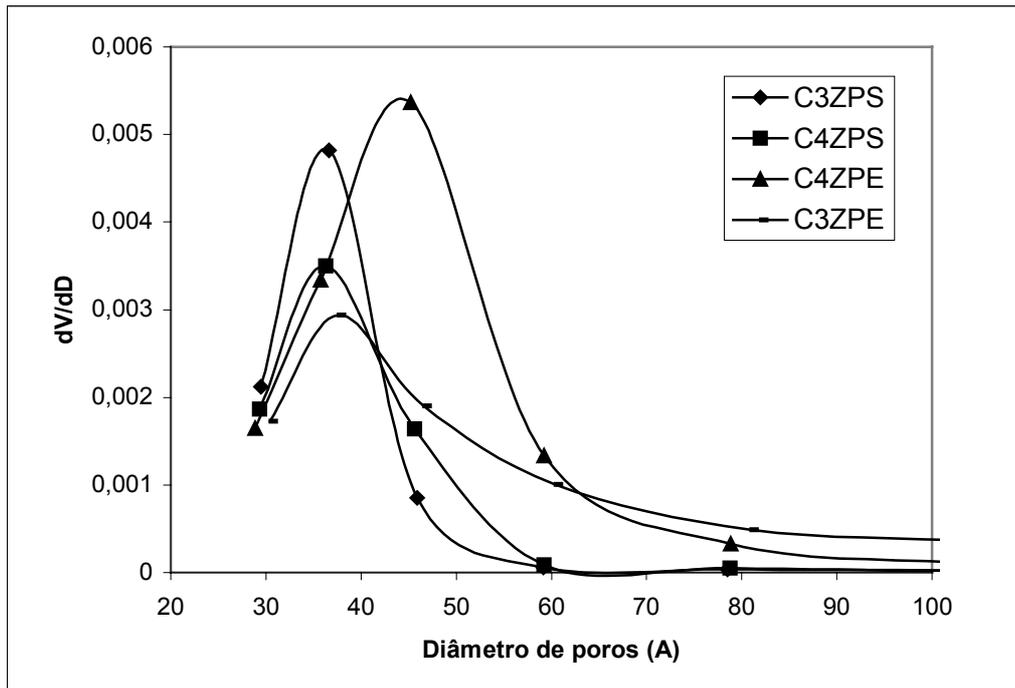


Figura 22 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH das amostras C3ZPE, C4ZPE, C3ZPS e C4ZPS.

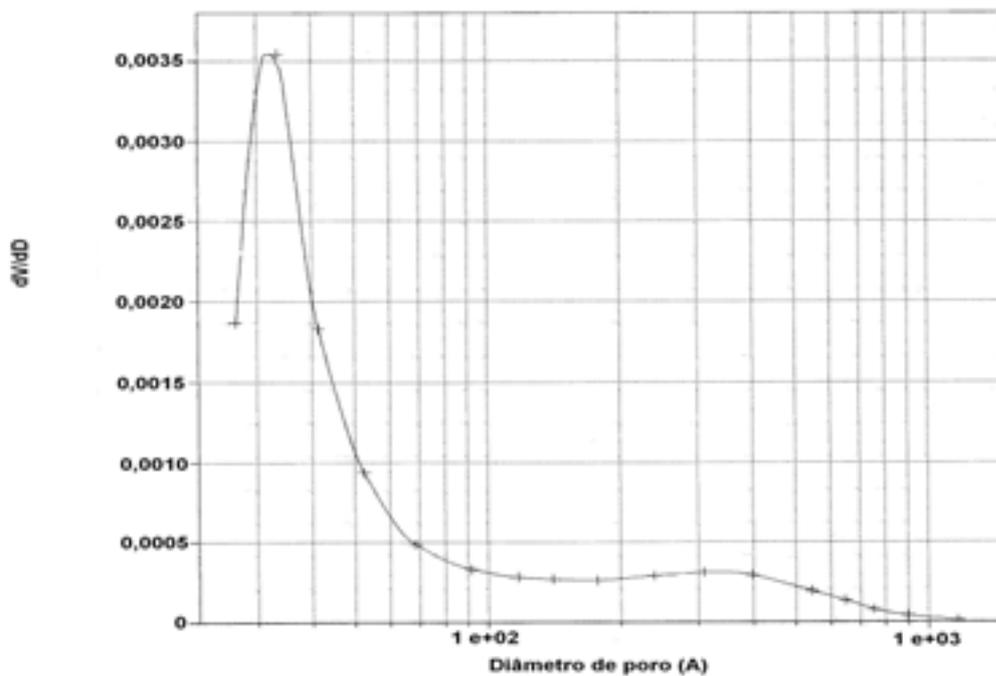


Figura 23 - Distribuição de volume de poros pelo método BJH da amostra C3ZPE.

Ao aplicar o método BJH ao ramo de dessorção da isoterma, obtiveram-se as distribuições de volume de poros, representados na forma  $dV/dD$ , nas figuras 19 a 23.

As distribuições de volumes de poros, em geral, apresentam apenas uma única curva com diâmetro variando numa faixa estreita, com exceção das amostras P3 e P4, figura 21, cujas curvas abrangem uma faixa maior entre 10 e 600 Å.

A amostra C3ZPE apresenta uma distribuição de volume de poros bimodal como se pode observar na figura 23. Sendo assim, o valor de diâmetro médio de poro de 100 Å, apresentado na tabela IX e fornecido pelo aparelho ASAP, não é uma boa representação. Na verdade, pode-se considerar que esta amostra possui dois tamanhos médios de poros, um na faixa de 38 Å e outro na faixa de 450 Å. Isto pode ser explicado pelo crescimento dos cristais ocorrido durante o envelhecimento do precipitado.

As amostras P3 e P4 possuem áreas de 12 e 10  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Já as amostras C4ZP e C3ZP possuem áreas de 126 e 77  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente, então, pode-se concluir que a diminuição das áreas específicas das amostras P3 e P4 em relação às amostras C3ZP e C4ZP é devido ao tratamento térmico que produziu a sinterização das amostras. No caso dessas amostras, as histereses das isotermas (figuras 13 e 17) estão notavelmente reduzidas indicando uma grande diminuição da porosidade e a tendência da isoterma se tornar do tipo II. Este resultado é coerente com a literatura [14]. A mudança da isoterma está associada ao deslocamento na distribuição do tamanho de poros para poros de maiores diâmetros, o que pode ser observado na figura 21.

Com exceção das amostras P3 e P4, os óxidos apresentam uma área específica na faixa de 65 a 153  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Em geral, as amostras da série “4” apresentam área específica maior do que as amostras da série “3” se comparadas aos pares de acordo com seu método de preparação.

Pode-se observar que alguns procedimentos empregados na preparação levam a materiais de alta área específica, de forma consistente com a literatura [4,20]. O efeito da adição de zircônio parece ser função do precursor de cério utilizado. Nas amostras obtidas a partir do  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , em geral, não se observam alterações significativas na área específica se comparada ao  $\text{CeO}_2$  puro. Por outro lado, valores mais elevados são encontrados para os sistemas preparados a partir

do  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , indicando que a solução sólida propicia a obtenção de maior área específica.

Vale destacar que as análises utilizando a metodologia t-plot revelaram que não há microporosidade nas amostras. O mesmo já havia sido reportado por outros autores [14] na literatura.

Ao comparar a área específica das amostras C3ZP e C3ZP/15h, também se nota uma pequena diminuição da área de 77 para  $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Isso ocorre devido ao tempo de calcinação da amostra C3ZP ter sido 15 horas enquanto que o da amostra C3ZP foi de apenas 1 hora.

#### 4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Observando-se as figuras 24 e 25, percebem-se quebras nas partículas de ambas as amostras C4ZP e C3ZP, respectivamente, provavelmente provenientes da maceração realizada após o processo de calcinação das mesmas.

A amostra C3ZP representada na figura 24 apresenta uma mudança de contraste típica de mudança de composição, o que indica que esta amostra não possui somente uma fase, mas sim duas. Já a amostra C4ZP, representada na figura 25, apresenta homogeneidade, isto é, possui apenas uma fase, resultado este confirmado através da técnica de difração de raios-X.

Escolheram-se alguns grãos de cada amostra para se realizar a análise EDS. Os resultados obtidos mostraram uma certa heterogeneidade na composição de ambas as amostras.

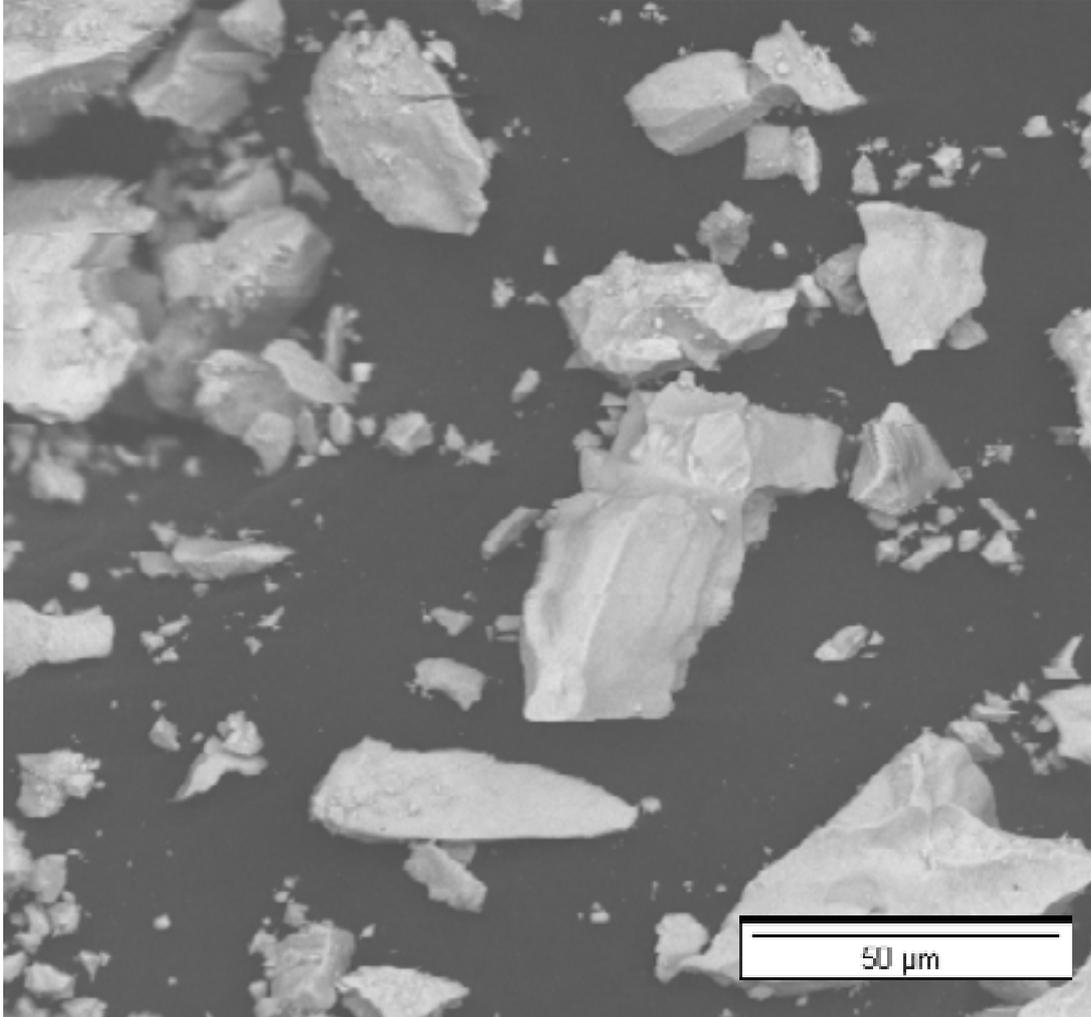


Figura 24 - Micrografia (MEV) da amostra C3ZP com aumento de 500x elétrons retro-espalhados.

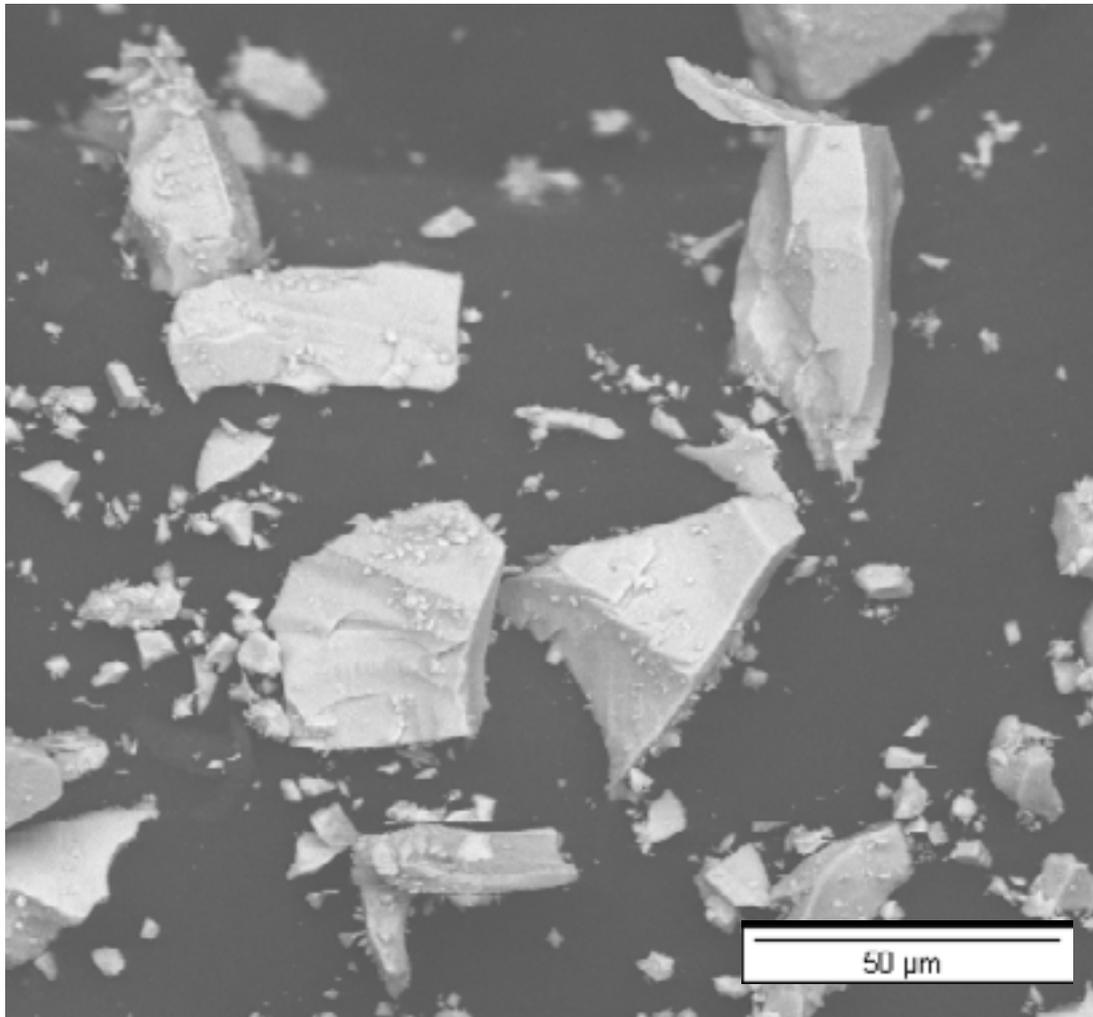


Figura 25 - Micrografia (MEV) da amostra C4ZP aumento de 500x – elétrons retro-espalhados.

#### 4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As análises de MET das amostras C4ZP e C3ZP estão representadas nas figuras 26 e 27, respectivamente. Nas imagens de alta resolução (HREM) as partículas podem ser melhor distinguidas (figuras 26 b,c e 27 b,c). Como se pode observar, há uma diferença no tamanho de partícula entre as duas amostras. Uma vez que as partículas estavam aglomeradas, somente foi possível medir o tamanho de poucas. Quatorze partículas foram medidas para cada amostra e os tamanhos médios obtidos foram 52 Å para a C4ZP e 140 Å para a C3ZP.

Este tamanho de partícula da amostra C4ZP está de acordo com o tamanho de cristal obtido pela análise de difração de raios-X, o que mostra que cada partícula é um monocristal. Isto pode ser confirmado pelas imagens de alta resolução. Os planos mostrados na figura 26 b estão espaçados de  $2,9 \pm 0,1$  Å correspondendo aos planos (111) da solução sólida de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (calculado utilizando o parâmetro de rede obtido por difração de raios-X,  $a = 5,35$  Å). A partícula da figura 26 c mostra dois conjuntos de planos {111} da solução sólida de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Na medida do tamanho de partícula utilizando as imagens de MET para a amostra C3ZP não foi possível fazer a distinção entre as partículas de  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , portanto o tamanho médio obtido (140 Å) corresponde à média total das partículas das duas fases presentes. Os tamanhos de partícula médios totais calculados a partir dos resultados dos refinamentos de Rietveld da difração de raios-X considerando a zircônia cúbica são 232 Å para  $\text{CeO}_2$  e 450 Å para o  $\text{ZrO}_2$ . Ao considerar a fase tetragonal para a zircônia, os valores encontrados foram 232 Å para  $\text{CeO}_2$  e 186 Å para o  $\text{ZrO}_2$ . Portanto, as medidas de tamanho de partícula através de imagens de MET estão mais próximas dos valores obtidos através de refinamento de Rietveld considerando as fases  $\text{CeO}_2$  e  $t\text{-ZrO}_2$ . Considerando os parâmetros de rede obtidos a partir da análise de difração de raios-X para a amostra C3ZP, os espaçamentos interplanares (d) dos planos (111) para o  $\text{CeO}_2$ , (111) para o  $c\text{-ZrO}_2$  e (101) para o  $t\text{-ZrO}_2$  são 3,13, 3,04 e 3,04 Å, respectivamente. A distância entre os planos nas figuras 27b e 27c é de  $2,9 \pm 0,1$  Å, o que é mais próximo ao (111) para a fase  $c\text{-ZrO}_2$  e (101) para  $t\text{-ZrO}_2$  do que (111) para  $\text{CeO}_2$ , indicando que essas duas partículas sejam de  $\text{ZrO}_2$ .

Entretanto, como os espaçamentos interplanares dos planos (111) para a fase  $c$ -ZrO<sub>2</sub> e (101) para  $t$ -ZrO<sub>2</sub> são muito próximos, não foi possível, através dessas imagens de MET, determinar se o ZrO<sub>2</sub> está na forma cúbica ou tetragonal.

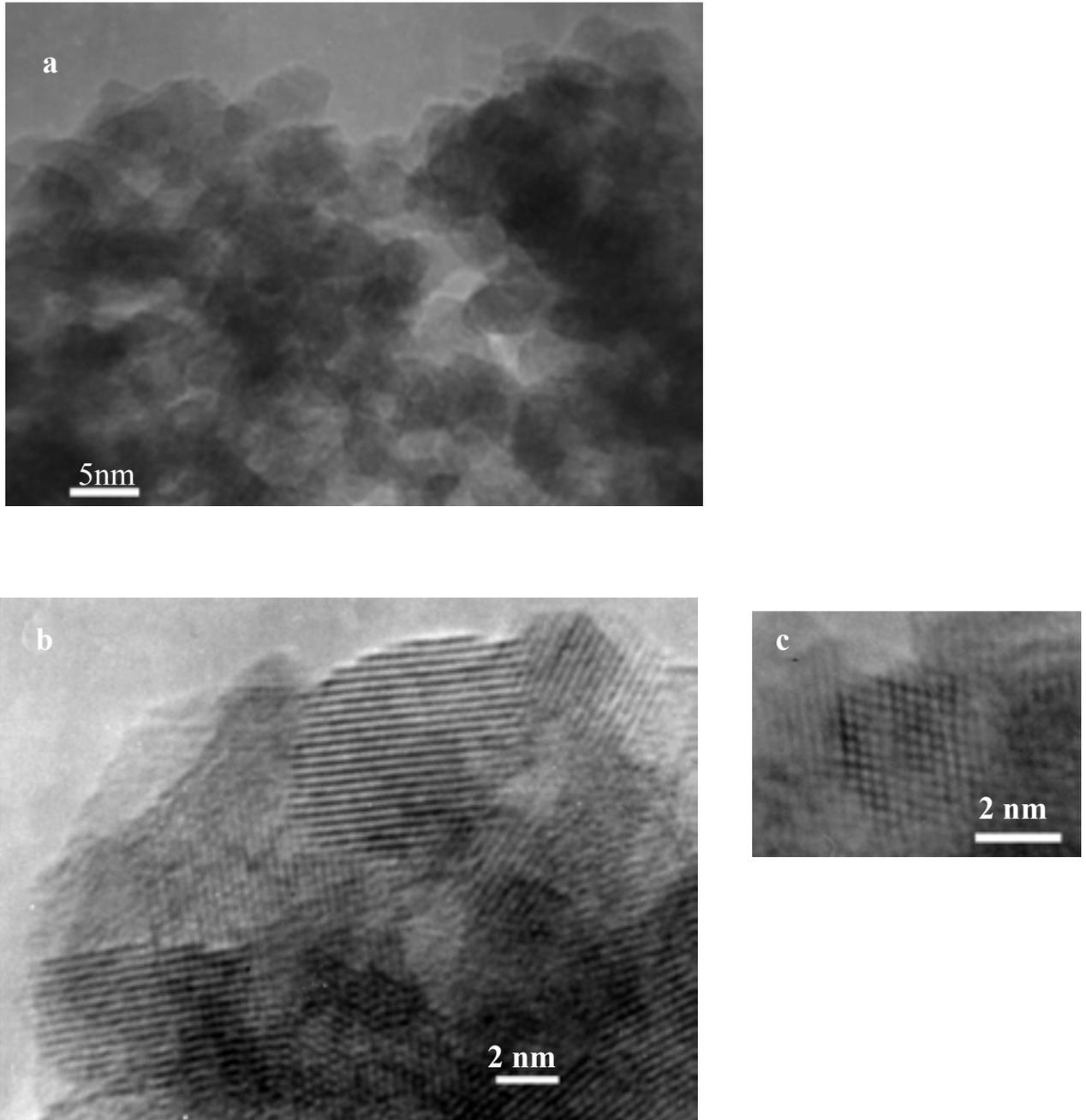


Figura 26 - Micrografia (MET) da amostra C4ZP.

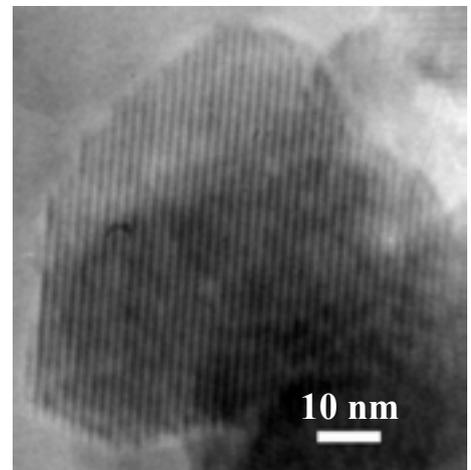
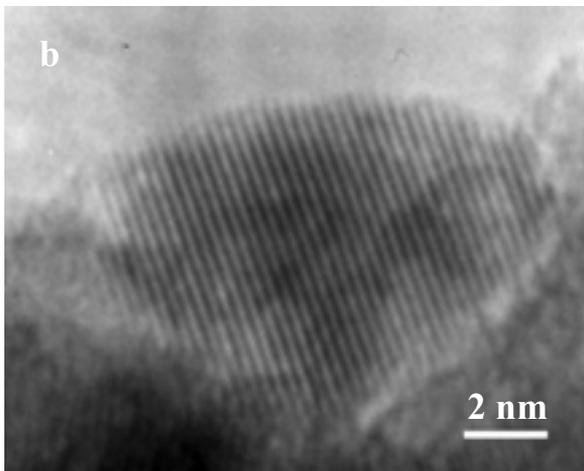
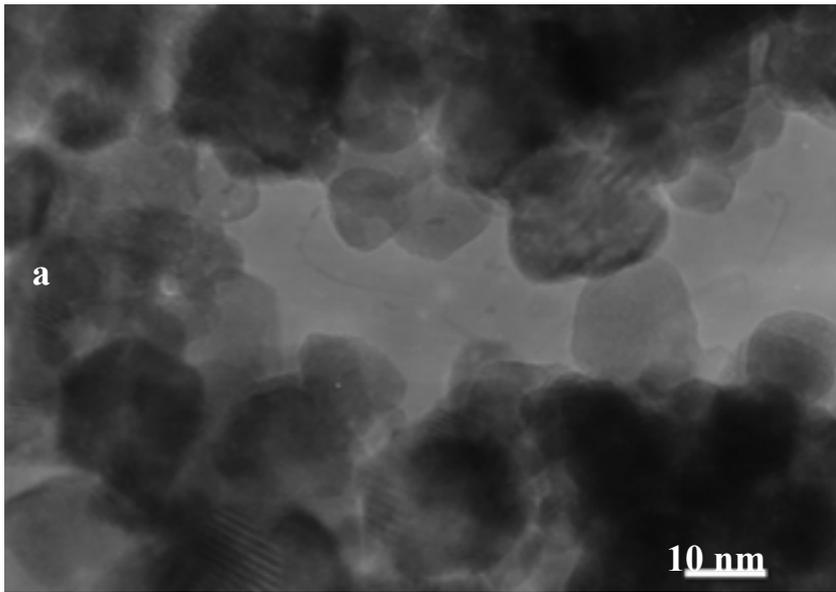


Figura 27 - Micrografia (MET) da amostra C3ZP.

#### 4.7. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Nas figuras 28 e 29 são apresentados os perfis de TPR das amostras sintetizadas, onde se pode observar que todos os sistemas  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  apresentam perfis de redução semelhantes. Vale destacar, basicamente, duas regiões: um pico intenso cujo máximo se localiza entre  $562 - 598\text{ }^\circ\text{C}$  e uma segunda região que se situa acima de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , a qual, de modo geral, se apresenta na forma de um patamar. Essa segunda região nas amostras C3ZP, C3ZPE e C3ZP/15h encontra-se na forma de um pico em torno de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . De fato, os perfis obtidos neste trabalho são bastante semelhantes àqueles relatados na literatura para materiais comerciais [20].

Ainda na figura 28 é apresentado o perfil referente ao  $\text{CeO}_2$  puro. Verifica-se nesse caso um primeiro consumo de hidrogênio na forma de um pico largo cujo máximo se situa em  $538\text{ }^\circ\text{C}$  e uma segunda região de redução à temperatura mais elevada, com máximo em  $894\text{ }^\circ\text{C}$ .

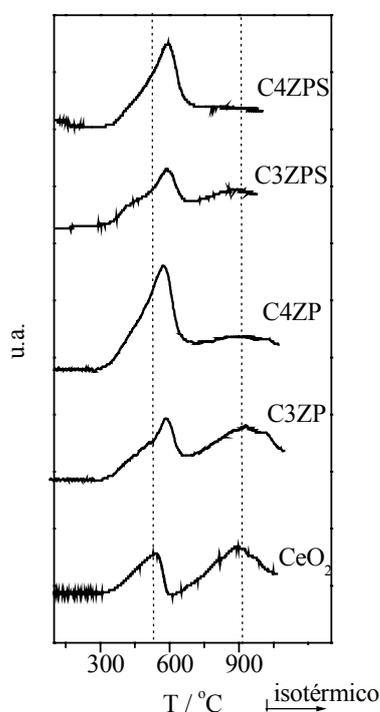


Figura 28 - Perfis de TPR das amostras C3ZC, C4ZC, C3ZP, C4ZP e  $\text{CeO}_2$ .

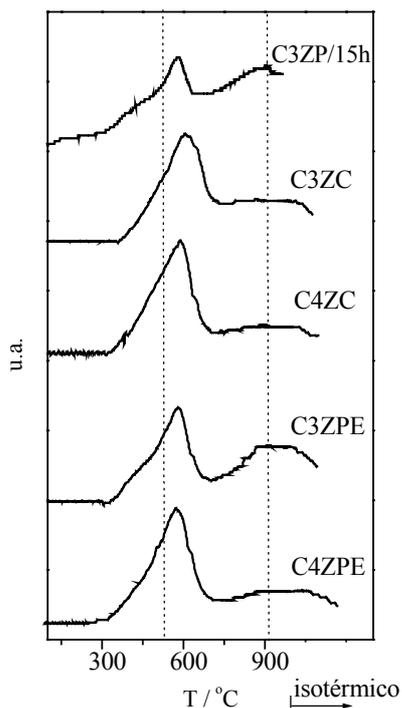


Figura 29 - Perfis de TPR das amostras C3ZP/15h, C3ZC, C4ZC, C3ZPE e C4ZPE.

A redução do óxido de cério é extensivamente descrita na literatura [20,26]. É correntemente aceito que o pico a baixa temperatura refere-se à redução superficial enquanto que o de temperatura mais elevada é relativo à redução interna das partículas. Pode-se ressaltar, porém, que certas condições de TPR permitem a observação de três picos, sendo um deles associado a óxidos não estequiométricos [26]. Alguns autores citam ainda a possibilidade de consumo de hidrogênio devido à dissolução desse gás na rede cristalina do  $\text{CeO}_2$ .

Na tabela X são apresentados os valores de consumo de hidrogênio referente ao primeiro pico de redução de todas as amostras sintetizadas.

Tabela X - Consumo de hidrogênio referente ao primeiro pico de redução.

<b>Amostras</b>	<b>TPR (<math>\mu\text{molH}_2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>S<sub>BET</sub> (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>S<sub>BET</sub> * 4,2 <math>\mu\text{molH}_2 \text{m}^{-2}</math> (<math>\mu\text{molH}_2 \text{g}^{-1}</math>)</b>
C4ZP	829	126	529
C3ZP	426	77	323
C4ZPE	694	109	458
C3ZPE	488	97	407
C4ZC	767	129	542
C3ZC	752	96	403
C4ZPS	692	86	361
C3ZPS	508	80	336
C3ZP/15h	305	65	273
CeO <sub>2</sub>	428	93	391

Baseados em dados cristalográficos alguns fatores teóricos foram propostos relacionando o consumo de H<sub>2</sub> do primeiro pico do TPR com a área específica do CeO<sub>2</sub>. Por exemplo, Bernal e col. [27] propõem o valor de 4  $\mu\text{molH}_2 \text{m}^{-2}$  considerando basicamente a concentração de Ce<sup>+4</sup> no plano cristalográfico (110). Por outro lado, Perrichon e col. [28] através de dados experimentais, sugerem valores da ordem de 4,2  $\mu\text{molH}_2 \text{m}^{-2}$ . Esses autores propõem que as discrepâncias observadas entre os dados experimentais por eles obtidos e os teóricos estariam ligadas à simplificação do modelo, o qual não considera outros fatores tais como alterações na repartição dos planos cristalográficos que ocorrem devido às questões experimentais. De fato, o valor obtido neste trabalho relativo ao consumo de H<sub>2</sub> na redução superficial do CeO<sub>2</sub> (tabela X) é razoavelmente coerente com o fator proposto por Perrichon e col. [28].

Comparando-se os perfis de redução do CeO<sub>2</sub> com os referentes às demais amostras, verifica-se, para o caso das amostras preparadas com o precursor (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, ou seja, aquelas que apresentam solução sólida segundo os dados obtidos através da difração de raios-X, um consumo de H<sub>2</sub> do primeiro pico

muito maior que o consumo previsto caso ele se restringisse à superfície. No caso da amostra C4ZP, por exemplo, verifica-se um desvio de aproximadamente 46 % do valor de consumo de  $H_2$  real em relação ao previsto considerando o fator proposto por Perrichon e col. [28]. De fato, a amostra C4ZP apresenta um valor de área de  $126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , que resulta numa estimativa de somente  $529 \mu\text{mol } H_2 \text{ g}^{-1}$  [28], enquanto que o consumo de  $H_2$  experimental é de  $829 \mu\text{mol } H_2 \text{ g}^{-1}$ . Nesse caso a adição de zircônio promove a redução do  $CeO_2$  mássico ou interno, que passa a ocorrer junto à redução da superfície do óxido.

Com efeito, tem sido verificado [7,26] que a adição de zircônio facilita a redução do  $CeO_2$  mássico devido ao aumento da concentração de defeitos na estrutura do material e, conseqüentemente, da mobilidade de oxigênio. Durante o processo de redução o oxigênio é consumido na superfície do material gerando vacâncias. Os átomos de oxigênio difundem a partir da estrutura em direção à superfície, ao mesmo tempo em que as vacâncias migram em sentido oposto, permitindo então que a redução ocorra mais extensivamente quando comparada ao  $CeO_2$  puro.

Já no caso das amostras preparadas a partir de  $Ce(NO_3)_3$ , mais especificamente C3ZP, C3ZPE e C3ZP/15h, observam-se perfis muito semelhantes ao do  $CeO_2$ . Conforme apresentado nos resultados de DRX (tabela VII e VIII), nessas amostras não ocorre a formação de solução sólida, mas de óxido de cério associado ao óxido de zircônio. O consumo do primeiro pico do TPR é, de modo geral, inferior ao observado para as amostras da série “4”. Por outro lado, esse consumo é superior ao previsto para o  $CeO_2$  puro principalmente quando se considera os valores apresentados na tabela X em termos de unidade de massa de óxido de cério presente na amostra, isto é,  $\mu\text{mol } H_2 \text{ g}^{-1}$  de  $CeO_2$ . Esse resultado sugere que a presença de uma fase  $ZrO_2$  em íntimo contato com a fase  $CeO_2$  também facilita a redução do óxido de cério.

Especificamente com relação à amostra C3ZC, os valores em questão se mostram diferenciados dos demais sólidos da sua série. De fato, o comportamento dessa amostra quanto à redução é semelhante ao das amostras que apresentam solução sólida. Esse comportamento diferenciado já havia sido notado nas análises de difração de raios-X onde a amostra apresentava um tamanho de cristal de  $CeO_2$  muito próximo aos das amostras da série “4”.

Outro aspecto que pode ser observado nas figuras 28 e 29 é que os perfis de TPR não retornaram à linha de base em nenhuma das amostras estudadas. Esse fenômeno foi observado também por outros autores [20,26] e tem sido associado a diferentes fenômenos, tais como adsorção/dessorção de hidrogênio e à sinterização e compactação das amostras.

#### 4.8. CAPACIDADE DE ESTOCAGEM DE OXIGÊNIO (OSC)

Na tabela XI encontram-se os valores de OSC dos óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  feitos segundo a metodologia descrita no capítulo 3.

Tabela XI - Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) das amostras obtidas.

Amostras	OSC ( $\mu\text{molO}_2 \text{g}^{-1}$ )
C4ZP	746
C3ZP	515
C4ZPE	670
C3ZPE	588
C4ZC	934
C3ZC	528
C4ZPS	775
C3ZPS	395
C3ZP/15h	313
$\text{CeO}_2$	258

Observando a tabela XI, nota-se que os valores de OSC das amostras da série “4” são mais elevados do que os valores da série “3”, mostrando a importância da obtenção de uma solução sólida. Os valores obtidos a partir das amostras da série “3” são bastante interessantes, pois se mostraram relativamente altos considerando que as análises de difração de raios-X e Raman não indicaram a formação de uma solução sólida. A presença da fase  $\text{ZrO}_2$  nessas amostras parece aumentar a mobilidade de oxigênio do  $\text{CeO}_2$ , como também observado por TPR (figuras 28 e 29).

Do conjunto de amostras estudadas deve-se destacar a C3ZC pois apresentou uma redução expressiva no primeiro pico de TPR enquanto que o valor de OSC obtido é semelhante aos demais da série “3”, o que, de fato, é um resultado bastante interessante. De fato, os procedimentos relativos às medidas de OSC e TPR são bastante diversos, conforme se pode verificar na descrição dos procedimentos experimentais apresentados. No caso do OSC, as amostras são submetidas a uma redução a  $450^\circ\text{C}$  por 1 hora e posteriormente são oxidadas,

enquanto que a medida de TPR é, na verdade, uma redução direta. Desta forma, pode-se sugerir que no caso da amostra C3ZC, devido à presença de cristais muito pequenos de  $\text{CeO}_2$  (tabela VII e VIII), ocorre sinterização durante a redução levando, assim, a modificações morfológicas. Tais alterações resultam num comportamento diferenciado frente à oxidação gerando, finalmente, baixos valores de OSC. Perrichon e col. [28] observaram esse tipo de efeito para  $\text{CeO}_2$ .

Os resultados obtidos evidenciam que os procedimentos que geram soluções sólidas com formação de pequenos cristais são aqueles que conduzem aos maiores valores de OSC (C4ZC e C4ZP).

#### 4.9. ADSORÇÃO DE METANOL POR INFRAVERMELHO FT-IR

Na figura 30 são apresentados os espectros das espécies formadas após a adsorção do álcool na região de vibração  $\nu(\text{OC})$ , ou seja, entre  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ . Pode-se observar diversas bandas de absorção na amostra C3ZP, sendo o espectro um pouco mais complexo que o correspondente para a amostra C4ZP.

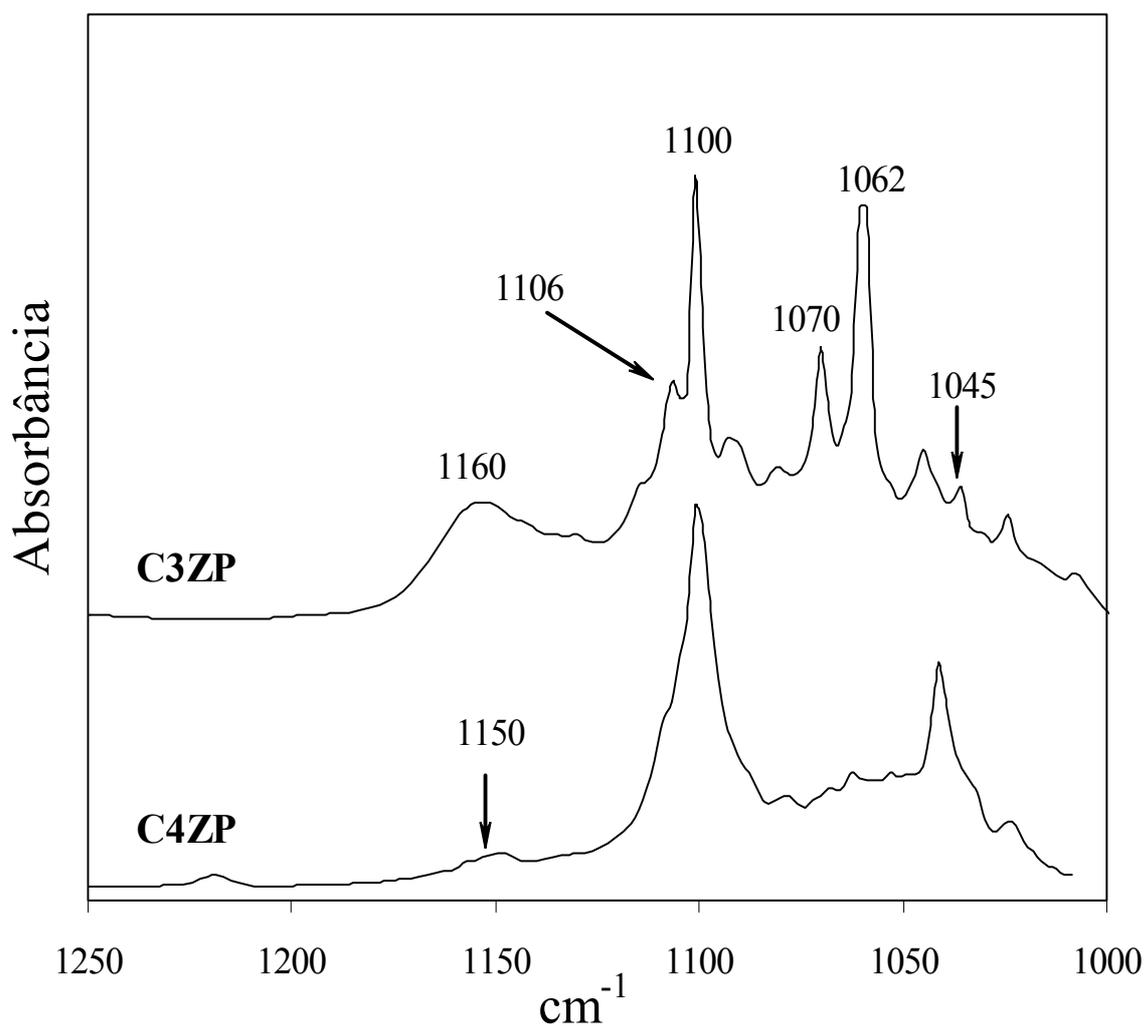


Figura 30 - Espectro de adsorção de metanol das amostras C3ZP e C4ZP.

A quimissorção de metanol sobre esses materiais é dissociativa com a ruptura da ligação CH<sub>3</sub>O-H levando à formação de espécies metóxi superficiais [11]. A vibração de estiramento da ligação C-O dos grupos metóxi é diretamente influenciada pelo cátion sobre o qual a espécie encontra-se ligada. Finocchio e col. [11] relataram que, no caso do óxido de cério puro, observam-se bandas de absorção em 1107, 1063 e 1014 cm<sup>-1</sup> correspondentes a espécies metóxi ligadas coordenativamente a um, dois e três cátions superficiais Ce<sup>4+</sup>, respectivamente. Uma outra banda em 1042 cm<sup>-1</sup> é geralmente associada a um segundo tipo de espécies ligadas a dois cátions Ce<sup>4+</sup> cuja coordenação com os átomos de oxigênio superficiais é distinta. Já no caso da adsorção sobre óxido de zircônio, os autores mostraram que ocorre basicamente a formação de duas bandas de absorção em 1163 e 1070 cm<sup>-1</sup> referentes às espécies ligadas a um ou dois cátions Zr<sup>4+</sup>, respectivamente. A inserção de zircônio na estrutura cúbica do óxido de cério leva a uma distorção da sua rede cristalina e altera a vibração  $\nu(\text{OC})$  das espécies formadas sobre Ce<sup>4+</sup> e Zr<sup>4+</sup>. Assim, um deslocamento para número de ondas menores é observado em todos os casos.

O espectro referente à amostra C4ZP é mais simples, sendo formado praticamente pelas bandas de absorção em 1100 e 1150 cm<sup>-1</sup> características da presença de uma solução sólida [29]. Esse resultado é coerente com observações anteriores realizadas por técnicas espectroscópicas [4].

Analisando o espectro obtido para a amostra C3ZP, pode-se verificar, pela presença das bandas em 1106, 1062 e 1045 cm<sup>-1</sup> e em 1070 cm<sup>-1</sup>, a existência de espécies metóxi ligadas a cátions de cério e zircônio pertencentes às estruturas do CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> puros. Em contrapartida, a ocorrência da vibração em 1100 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída às mesmas espécies metóxi mas ligadas a cátions Ce<sup>4+</sup> pertencentes a uma solução sólida CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Sendo assim, a larga banda de absorção em 1160 cm<sup>-1</sup> não pode ser indiscriminadamente relacionada a uma espécie metóxi ligada a um único tipo de cátion Zr<sup>4+</sup>. Uma sobreposição das vibrações tanto de espécies metóxi coordenadas a cátions Zr<sup>4+</sup> da fase ZrO<sub>2</sub> (1163 cm<sup>-1</sup>) quanto de uma solução sólida (1150 cm<sup>-1</sup>) pode ser sugerida.

Esses resultados evidenciam a não homogeneidade da superfície do material preparado a partir do precursor Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> onde a existência tanto de fases óxidas segregadas quanto de uma solução sólida pode ser detectada.

Vale destacar que a observação referente à formação de solução sólida nas amostras da série “3” é eminentemente superficial, uma vez que esta não foi detectada por espectroscopia Raman e ou por difração de raios-X. Sem dúvida a presença de uma solução sólida na superfície das amostras da série “3” é coerente com a maior redutibilidade destas amostras observada frente ao  $\text{CeO}_2$  de acordo com os valores de TPR e de OSC obtidos.

As mesmas análises também foram feitas para as amostras P3 e P4 porém não foram observadas bandas de absorção. Este fato pode ser explicado pelo fato das amostras referidas possuírem áreas superficiais baixas, na faixa de  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  o que diminui muito o número de espécies observáveis via FTIR.