



OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO COM ALTA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA



cbecimat



Luis A. Genova; Ana H.A. Bressiani; J.C. Bressiani; J. R. Martinelli; E.N.S. Muccillo; R. Muccillo; W.R. dos Santos*; G. de Assis* e F.S. Lameiras*
 IPEN-CNEN/SP - C.P. 11049 - Pinheiros - São Paulo - SP
 * CDTN - CNEN - Belo Horizonte - MG

O efeito de variáveis de precipitamento nas características do óxido de cério, partindo-se de precipitado produzido pela Nuclemon, foi estudado afim de se obter pós de alta superfície específica, com potencial aplicação como suporte de catalisador. Foram realizadas secagens em estufa, forno de microondas e pelas técnicas de freeze-drying e spray-drying. Após calcinação a 600°C, foram produzidos pós com diferentes valores de superfície específica, na faixa de 34m²/g a 86m²/g. Os pós cerâmicos foram caracterizados por meio de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e análises termogravimétrica e termo-diferencial.

INTRODUÇÃO

Dentre as várias aplicações reportadas para os óxidos de terras-raras, uma das mais promissoras é a utilização dos lantanídeos como suportes de catalisadores. O dióxido de cério é, particularmente, um importante componente para sistemas catalisadores de gases de combustão de veículos automotores. Para tanto, deve apresentar alta e termicamente estável superfície específica, além de uma estrutura de poros interconectados, com diâmetro médio suficiente para uma efetiva passagem de gases. Vários métodos de preparação de pós de óxido de Cério com elevada superfície específica são conhecidos: hidrólise a partir de sais [1], spray-drying de citratos [2], autoclavagem do hidróxido [3], etc.

Neste trabalho, partiu-se de um precipitado do sulfato duplo de cério, produzido pela Nuclemon, e estudou-se o efeito de secagem e calcinação na sua superfície específica.

PROCEDIMENTO

Afim de se avaliar o efeito da secagem na superfície específica, amostras do precipitado como recebido (40% de umidade), foram secas em estufa a 110°C por 20 horas, e em forno comercial de microondas. Os pós resultantes foram caracterizados por difração de raios X, análise termo-gravimétrica e termo-diferencial, microscopia eletrônica de varredura, além da medida de superfície específica pelo método B.E.T. Outra variação experimentada no processo, foi a secagem por freeze-drying, com uma suspensão aquosa do material (50% de umidade) pulverizada em nitrogênio líquido e seca em uma câmara de vácuo, por 8 horas a 5x10⁻³ atm. O pó resultante foi transferido a um dessecador e posteriormente calcinado a várias temperaturas.

Por último, para se avaliar a secagem por spray-drying, uma solução idêntica à anterior foi pulverizada em um forno tubular vertical, mantido a 600°C. O pó obtido permaneceu em estufa por 24 horas antes de ser calcinado.

Para se analisar o comportamento da superfície específica com a temperatura de calcinação e taxa de aquecimento, calcinou-se

em diversas temperaturas o material sob duas formas: seco em estufa e aquecido até a temperatura desejada, e úmido (40% de umidade), introduzindo diretamente no forno previamente estabilizado na temperatura desejada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de difração de raios X mostra que o material seco em estufa apresenta um início de cristalização, na estrutura do dióxido de cério. Na figura 1 são apresentados difratogramas com os respectivos tratamentos térmicos, observando-se o aumento no grau de cristalização do material com a temperatura.

Os resultados das análises termo-gravimétrica e termo-diferencial (figura 2) indicam apenas a eliminação de água, não ocorrendo outra reação durante o aquecimento.

Os valores obtidos para superfície específica nas diversas condições de secagem se encontram na tabela I, enquanto que estes valores após calcinação nas várias temperaturas são dados na tabela II. Os pós obtidos por freeze-drying foram calcinados nas temperaturas indicadas por duas horas, enquanto os demais, por uma hora. Na figura 3 são apresentados graficamente os valores de superfície específica com a temperatura de calcinação para os diversos pós estudados.

TABELA I- Superfície Específica após secagem do precipitado

forma de secagem	BET (m ² /g)
estufa	168,9
forno microondas	166,7
freeze-drying	123,9
spray-drying	106,9

TABELA II- Influência da temperatura de calcinação na superfície específica.

T (°C)	seco	úmido	freeze-dry	spray-dry
350	82,1	186,8	128,0	
400	90,9	116,1		
450	75,5	146,4		
500	56,3	91,9		
600	34,2	50,9	86,8	22,5
700	15,8			
800	6,3		23,0	
1000	2,2			

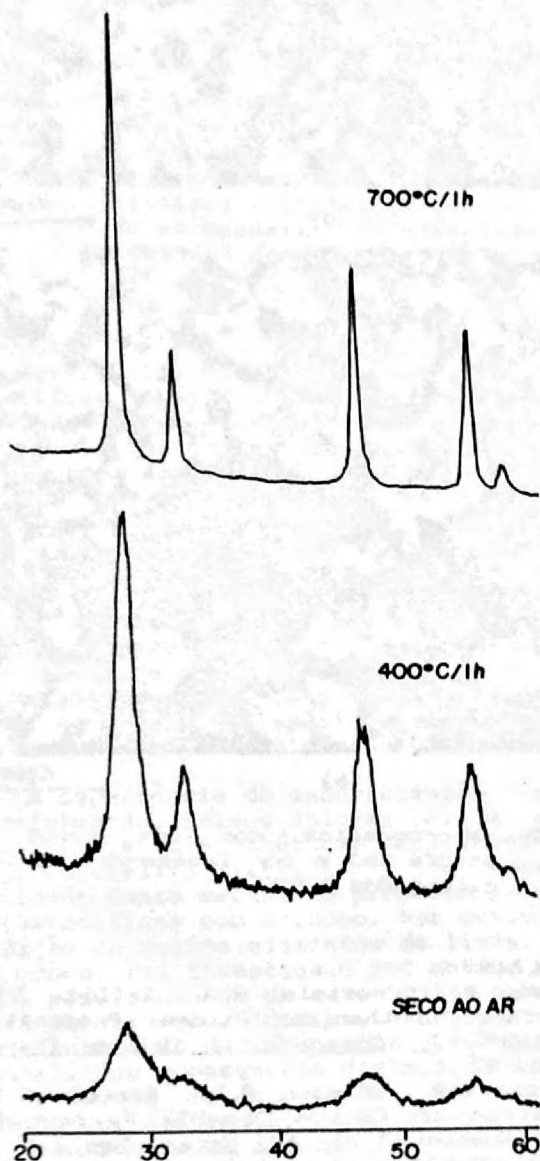


Fig. 1- Evolução do grau de cristalização do óxido de cério com a temperatura de calcinação.

Observa-se que a secagem por forno de microondas favorece a obtenção de alta área superficial, não tendo sido feito, no entanto, estudos posteriores para se avaliar o comportamento do pó seco desta forma, com a temperatura de calcinação. Já o pó seco em estufa, que inicialmente possuía uma superfície específica superior ao seco por freeze-drying, apresentou uma redução bastante acentuada com a calcinação, semelhante à que apresentou o pó úmido. Estes fenômenos se dão, provavelmente, por causa das diferentes morfologias dos poros formados com a eliminação de água.

Na figura 4 são apresentadas micrografias dos pós seco em estufa e por freeze-drying, e na figura 5, destes mesmos pós calcinados a 600°C. O material processado por freeze-drying, mesmo após 2 horas na temperatura de calcinação, foi o que apresentou maiores valores de superfície específica em altas temperaturas. Quanto ao material seco por spray-drying, não se pode avaliar seu comportamento, por ter sido analisado em uma única temperatura.

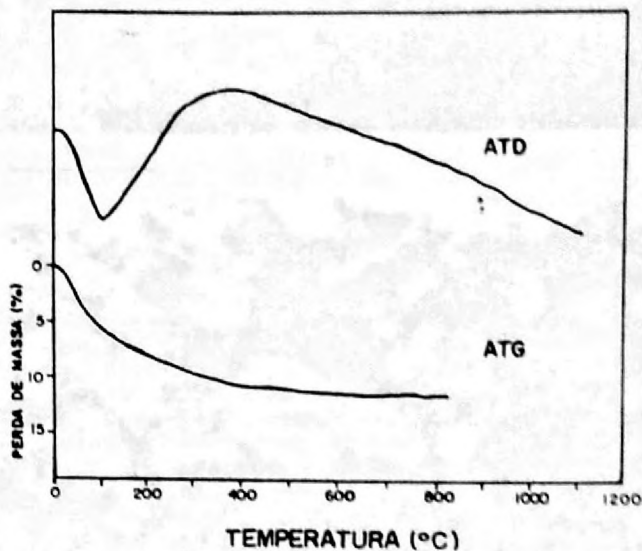


Fig. 2- Análise termo-diferencial e termo-gravimétrica do precipitado de cério.

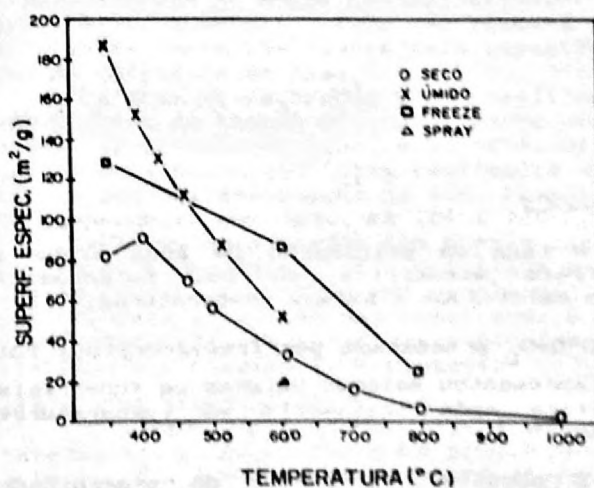


Fig. 3- Comportamento da superfície específica com a temperatura de calcinação para os diversos pós.

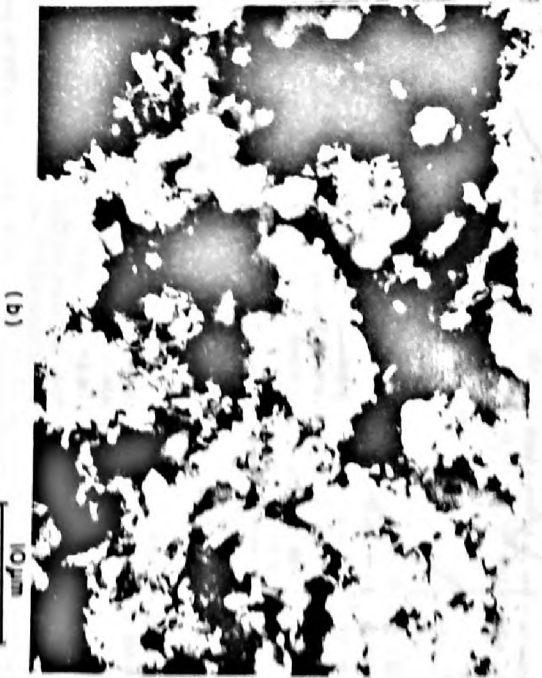
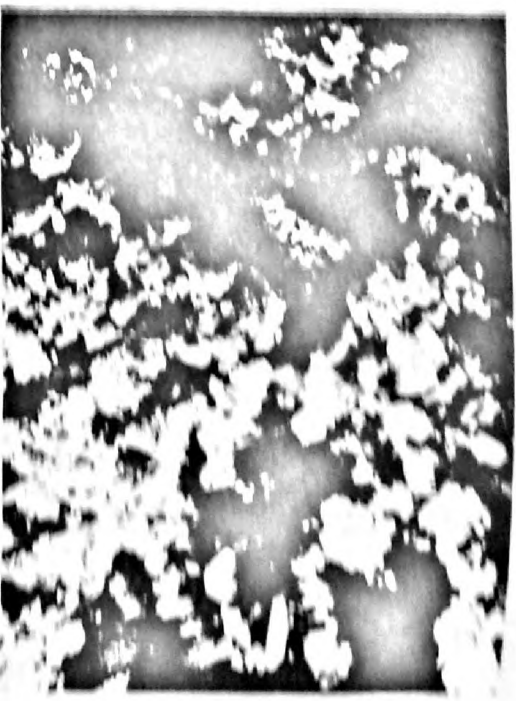
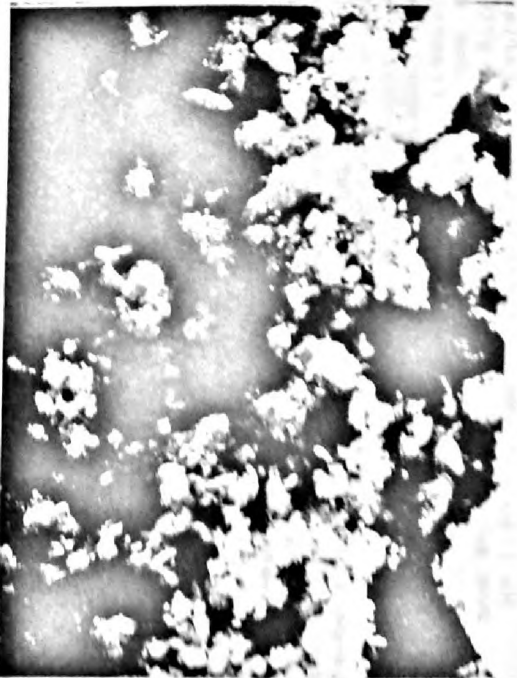


Fig. 4- Micrografias dos pós secos em estufa (a) e por freeze-drying (b).

Fig. 5- Micrografias dos pós secos em estufa (a) e por freeze-drying (b), calcinados a 600°C

CONCLUSÕES

C1) - A taxa de eliminação de água afeta a superfície específica do pó, notadamente quando calcinados a baixas temperaturas;

C2) - O CeO_2 processado por freeze-drying, foi o que apresentou maiores valores de superfície específica após tratamento em temperaturas elevadas;

C3) - É possível, a partir do precipitado fornecido pela NUCLEMON, obter-se pós de óxido de cério com superfície específica maior que $80 \text{ m}^2/\text{g}$ após calcinação a 600°C por duas horas.

REFERÊNCIAS

1- Alvero, R., Ochozola, J.A., Thullen, J.M., Bernal, S., "Eauhaendes Oxides: Preparation and Aging", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984, pp. 67

2- Powell, B.R., Blotak, R.L., Eichel, C.C., "Preparation of Cerium Oxide Powders for Catalyst Supports", J. Am. Chem. Soc., 79 (2), 1984, C-104-

3- Patente FR 2 617 154-41. Procédé d'obtention d'oxyde cerique et oxyde cerique à nouvelles caractéristiques morphologiques. Lelover, J. L.; 29 Juin 1987.

Summary

Cerium dioxide ceramic powders have been produced from a Nuclemon precipitate in order to obtain high surface area powders to be used in catalyst supports. Different drying methods have been applied: electric and microwave ovens as well as freeze drying and spray drying techniques. The main results show that powders calcined at 600°C have surface area in the $34-86 \text{ m}^2/\text{g}$ range. The cerium dioxide powders were characterized by IR-FTIR, diffractometry, scanning electron microscopy, thermogravimetric and differential thermal analyses.