



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

THIAGO ALVES DE ALBUQUERQUE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS
NANOESTRUTURADOS A BASE DE CÉRIA**

Recife

2022

THIAGO ALVES DE ALBUQUERQUE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS
NANOESTRUTURADOS A BASE DE CÉRIA**

Monografia apresentada a coordenação do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Recife

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

A345s Albuquerque, Thiago Alves de.

Síntese e caracterização de óxidos mistos nanoestruturados a base de Céria / Thiago Alves de Albuquerque. – Recife, 2022.
87 f.: il.

Orientador(a): Ivoneide de Carvalho Lopes Barros.
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Recife, BR-PE, 2022.

Inclui referências e apêndice(s).

1. Oxidos mistos 2. Síntese 3. Caracterização
4. Nanoestruturas 5. CeO₂. I. Barros, Ivoneide de Carvalho Lopes, orient. II. Título

CDD 540

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

THIAGO ALVES DE ALBUQUERQUE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS
NANOESTRUTURADOS A BASE DE CÉRIA**

Aprovado em: 03/06/2022

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros (UFRPE)

Orientadora

Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos (UFRPE)
1º avaliador

Prof.^a Dr.^a Flávia Christiane Guinhos de Menezes Barreto Silva (UFRPE)
2ª avaliadora

Dedico este trabalho ao meu pai Luiz Antônio de Albuquerque também licenciado em química pela UFRPE em 1983, que veio a falecer em 2020 durante meu primeiro ano no PIBIC, o que deu início a essa monografia. Uma grande perda para mim e minha família, seus familiares, seus colegas de trabalho e seus alunos. Dedico também a minha avó, mãe do meu pai, Gercina Luiza de Albuquerque que veio a falecer em 2021.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças e sabedoria durante essa árdua jornada.

A professora Ivoneide Barros por ter acreditado em mim na graduação e aceitado ser minha orientadora, com todo profissionalismo e dedicação. Agradeço também por está comigo nos momentos mais difíceis que passei durante o curso e não ter desistido de mim mesmo com todos os contratemplos.

A professora Beate Seagesser por ter me recebido e me acolhido muito bem no Laboratório de Interfaces, Nanomateriais e Sistemas Coloidais (LINSC) do departamento de ciências farmacêuticas (DCfar) na UFP.E. Que mesmo com a dificuldade na pandemia permitiu meu acesso, respeitando as condições necessárias, para a realização das sínteses propostas no PIBIC. Agradeço pela disponibilidade e paciência de me acompanhar no início do trabalho experimental no laboratório, por me dar todo suporte necessário, pelos ensinamentos quanto ao uso de equipamentos e desenvolvimento da síntese. Pelas vezes em que foi na universidade para que eu pudesse entrar devido a questões de não ter autorização ou esquecer a chave do laboratório. E também por estar presente no momento mais difícil da minha vida.

A todos os professores da graduação que contribuíram para minha formação acadêmica.

Ao professor Valdomiro Severino do laboratório de mineralogia do solo do departamento de agronomia (DEPA) da UFRPE, pelas análises de difração de raios X (DRX).

A todos do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LABMAQ) do departamento de química (DQ) da UFRPE pela agilidade e perfeição nas análises de FTIR.

Aos amigos do grupo de pesquisa em Ciência dos Materiais da UFRPE do Laboratório de Química dos Materiais (LAQUIMAT), Rômulo Pereira, Rayane Acyole, Sara Raysa e Luanda Nascimento pela ajuda nos trabalhos, amizade e companheirismo.

Aos amigos que fiz no LINSC, Cláudio Henrique, João Mateus e em especial Marques Leonel pela ajuda e companheirismo no laboratório.

Aos amigos que estiveram comigo durante essa trajetória acadêmica Ronald Prazeres e Fernando Holanda do curso de química e em especial Hélder Souza que

muitas vezes me emprestou o seu notebook para eu fazer gravações de vídeos e apresentações. Aos amigos do curso de ciências biológicas Marcelo Flaviano, Rodolfo Costa, João Gabriel e Sheila Karine por toda vivência e amizade durante a graduação, ir e voltar no ônibus, jantar no RU e até vídeo chamada durante a pandemia.

Aos meus amigos da vida que sempre estiveram comigo Alex Vinicius e Diego Gutemberg por todos os momentos vividos e pelo apoio.

E finalmente a minha família por estar comigo em todos os momentos da minha vida, pela compreensão, amor, carinho e por acreditarem em mim, em especial a minha mãe Josete Alves e meu pai Luiz Antônio, o qual partiu durante minha trajetória acadêmica, mas que sempre estará em meu coração. Meus irmãos Felipe Alves e Luiz Antônio Júnior, as minhas primas em especial Renata Cristovam por todo o apoio, torcendo por mim e me incentivando. Minhas tias e meus avós, em especial minha avó Gercina Luiza que também partiu durante a minha jornada acadêmica.

A FACEPE pela concessão da bolsa no PIBIC.

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a beleza libertadora do intelecto para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.” (Albert Einstein, 1933)

RESUMO

Os óxidos metálicos mistos (MMO's) são compostos inorgânicos constituídos por ânions de oxigênio e dois ou mais cátions metálicos, que apresentam estruturas complexas do tipo espinélio e perovskitas. Correspondem ao maior grupo de catalisadores heterogêneos devido apresentarem propriedades redox, ácido-base, armazenamento e mobilidade de oxigênio, além de defeitos na estrutura. Sob a forma nanoestruturada estas propriedades apresentam melhoras significativas causadas pela redução do tamanho das partículas. Dentre os óxidos metálicos (MO's), a céria (CeO_2) tem despertado atenção devido suas propriedades, como redutibilidade e alta capacidade de armazenamento de oxigênio, sendo bastante utilizado como catalisador mássico, ou como suporte de catalisador. O CeO_2 pode ser dopado com outros cátions metálicos como o Zr^{+4} formando o óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ), resultando na melhora significativa da capacidade de armazenamento, redutibilidade e mobilidade de oxigênio. Na presença de cobre sob a forma de óxido misto triplo ou impregnado, estas propriedades reforçam o desempenho em catálise. Os MMO's nanoestruturados são obtidos por meio de métodos de coprecipitação (CP), sol-gel (SG), sonoquímico (SQ), hidrotérmico (HT) e impregnação (IP). O presente estudo priorizou a síntese de óxidos mistos a base de céria, podendo conter Zr e/ou Cu. Para tanto, foram preparadas amostras do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ (CZC) na razão molar Ce:Zr:Cu= 0,72:0,19:0,09 utilizando os métodos CP e SQ. E também o óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ) com razão molar Ce:Zr = 0,8:0,2 via método SQ. Além disso, foi preparado óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ impregnado com CuO, $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Cu/CZ), contendo 15% em massa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Os óxidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), sendo observadas para as amostras de CZ e dela impregnada (Cu/CZ), reflexões-relacionadas à fase cubica do CeO_2 . Resultados de DRX do óxido Cu/CZ indicou provável dispersão do cobre na superfície de CZ.

Palavras-chave: Óxidos mistos, Síntese, Caracterização, Nanoestruturas, CeO_2 .

ABSTRACT

Mixed metal oxides (MMO's) are inorganic compounds consisting of oxygen anions and two or more metal cations, which have complex spinel and perovskite structures. They correspond to the largest group of heterogeneous catalysts due to their redox, acid-base, storage and oxygen mobility properties, in addition to structural defects. In the nanostructured form these properties present significant improvements caused by the reduction of the particle size. Among the metal oxides (MO's), ceria (CeO_2) has attracted attention due to its properties, such as reducibility and high oxygen storage capacity, being widely used as a mass catalyst, or as a catalyst support. CeO_2 can be doped with other metallic cations such as Zr^{+4} forming the mixed oxide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ), resulting in a significant improvement in storage capacity, reducibility and oxygen mobility. In the presence of copper in the form of triple or impregnated mixed oxide, these properties reinforce the performance in catalysis. Nanostructured MMO's are obtained by coprecipitation (CP), sol-gel (SG), sonochemical (SQ), hydrothermal (HT) and impregnation (IP) methods. The present study prioritized the synthesis of mixed oxides based on ceria, which may contain Zr and/or Cu. For that, samples of the oxide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ (CZC) were prepared in the molar ratio $\text{Ce:Zr:Cu} = 0.72:0.19:0.09$ using the CP and SQ methods. And also the oxide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ) with molar ratio $\text{Ce:Zr} = 0.8:0.2$ via SQ method. In addition, mixed oxide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ impregnated with CuO, $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Cu/CZ), containing 15% by mass of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, was prepared. The oxides were characterized by X-ray diffraction (XRD), being observed for the CZ and impregnated samples (Cu/CZ), reflections related to the cubic phase of CeO_2 . DRX results of Cu/CZ oxide indicated likely dispersion of copper on the surface of CZ.

Keywords: Mixed oxides, Synthesis, Characterization, Nanostructures, CeO_2 .

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1:	Estruturas cristalinas: a) Sal-gema (ZnO) b) rutilo (TiO_2). c) fluorita (CaF_2)	22
Figura 2:	a) Estrutura do tipo espinélio normal (AB_2O_4): em azul o cátion A nos sítios tetraédricos e em vermelho o cátion B nos sítios octaédricos b) Parte da célula unitária do espinélio AB_2O_4	24
Figura 3:	Estrutura do tipo perovskita a) cátion A no centro célula. b) estrutura cubica ideal, com cátion B no centro.....	25
Figura 4:	Representação esquemática de acordo com a dimensionalidade (3D, 2D, 1D e 0D) do material.....	26
Figura 5:	Formas geométricas das nanopartículas: esférica (a), cúbica (b), prismática (c), dodecaédrica (d), icosaédrica (e), octaédrica (f), octapoide (g) e tetraédrica (h)	27
Figura 6:	Representação de estruturas cristalinas de CeO_2 : (A) fase triclinica; (B) fase tetragonal; (C) fase de cristal cúbico.....	29
Figura 7:	a) Estrutura do tipo fluorita perfeita, representação da célula unitária cúbica de cátions centrada na face. b) Defeitos de oxigênio na estrutura de fluorita.....	33
Figura 8:	Diagrama de fases para $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	37
Figura 9:	Concentração de precursores contra o tempo para a nucleação, crescimento e envelhecimento de nanopartículas preparadas por métodos de fase de solução.....	43
Figura 10:	Figura 10: Imagens MET de nanopartículas esféricas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: a) Calcinada em 350° escala de 5nm. b) e c) calcinadas em 600°C escala de 100 nm e 5 nm.....	45
Figura 11:	Reator de síntese hidrotérmica com controle (à esquerda) e esquema a respeito das partes do reator (à direita)	47
Figura 12:	Imagem MET de nanopartículas esféricas de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	47
Figura 13:	Imagens MEV e TEM de nanotubos de óxidos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. a) Escala de 1 μm . b) Escala de 100 nm.....	48

Figura 14: Espectro FTIR de óxidos CuO/CeO ₂ -ZrO ₂ com diferentes cargas de Cu em peso:.....	51
Figura 15: DRX de CuO-CeO ₂ -ZrO ₂ sintetizados pelos métodos SG, HT, CP e IP.....	52
Figura 16: Padrões de TPR-H ₂ para óxidos CuO-CeO ₂ -ZrO ₂ sintetizados por SG, HT, CP e IP.....	54
Figura 17: Classificação das isotermas segundo a IUPAC.....	56
Figura 18: Classificação da IUPAC para os tipos de histerese.....	56
Figura 19: Isotermas de N ₂ adsorção-dessorção dos óxidos CuO-CeO ₂ -ZrO ₂ nos métodos SG, HT, CP e IP.....	57
Figura 20: Imagem MET de óxido misto contendo Cu Ce Zr na escala de 5 nm.....	58
Figura 21: Fluxograma das etapas de preparação dos óxidos mistos mássicos.....	60
Figura 22: Fluxograma das etapas de preparação dos óxidos mistos suportados.....	60
Figura 23: Etapas da síntese do óxido CeO ₂ -ZrO ₂ -CuO pelo método coprecipitação homogênea com ureia.....	69
Figura 24: Etapas da síntese do óxido CeO ₂ -ZrO ₂ -CuO pelo método sonoquímico.....	70
Figura 25: Ilustração do acompanhamento da síntese do óxido CeO ₂ -ZrO ₂ pelo método sonoquímico.....	71
Figura 26: Etapas da síntese do óxido CuO/CeO ₂ -ZrO ₂ pelo método de impregnação.....	72
Figura 27: Espectros de difração de raios-X das amostras CZC calcinada a 350°C (em preto) e, do mesmo modo, calcinada a 550°C (em vermelho), obtidas por coprecipitação, pelo método sonoquímico (CZC 2) e demais padrões de DRX dos óxidos CeO ₂ , ZrO ₂ e CuO da data base ICSD.....	73
Figura 28: Espectros de difração de raios-X da amostra CZ obtida por método sonoquímico e demais padrões de DRX dos óxidos CeO ₂ , ZrO ₂ e Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂ da data base ICSD	75
Figura 29: Difratoograma da amostra Cu/CZ.....	76

Figura 30: Espectros de FTIR das amostras CZC calcinada a 350°C em preto (CZC 1) e 550°C em vermelho (CZC 1) obtidas por coprecipitação e também sonoquímico (CZC 2) e CZ e por impregnação (Cu/CZ) 77

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados.....	60
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LINSC	Laboratório de Interfaces, Nanomateriais e Sistemas Coloidais
DCFar	Departamento de Ciências Farmacêuticas
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
PIBIC	Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
DEPA	Departamento de agronomia
LABMAQ	Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
DQ	Departamento de Química
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
LAQUIMAT	Laboratório de Química dos Materiais
RU	Restaurante Universitário
FACEPE	Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco
MMO'S	Óxidos metálicos mistos
MO's	Óxidos metálicos
CZ	CeO ₂ -ZrO ₂
CP.	Coprecipitação
SQ	Sonoquímico
HT	Hidrotermal
IP	Impregnação
CZC	CeO ₂ -ZrO ₂ -CuO
Cu/CZ	CuO/ CeO ₂ -ZrO ₂
DRX	Difração de raios-X
CO	Moóxido de carbono
<i>et al.</i>	E outros

TGA	Análise termogravimétrica
DTA	Análise termodiferencial
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Nox	Número de oxidação
Cfc	Cubo de face centrada
TPR	Redução a temperatura programada
CM	$Ce_{0,7}Mn_{0,3}O_{2-\delta}$
CF	$Ce_{0,7}Fe_{0,3}O_{2-\delta}$
RE	Terra Rara
NO	Monóxido de nitrogênio
HRTEM	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
pH	Potencial hidrogeniônico
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
FTIR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
UV-Vis	Ultravioleta-vível
Hkl	Índice de Miller
SG	Sol-Gel
HT	Hidrotermal
ICSD	Inorganic crystal structure database
TPD	Termodesorção programada

TPO	Oxidação com temperatura programada
DSC	Calorimetria Diferencial
TPSR	Reação com temperatura programada
BET	Brunauer-Emmett-Teller
IUPAC	International union of pure and applied chemistry
BJH	Barret, Jayner e Halenda
P.A	Para análise
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
MM	Massa molar

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
Nm	Nanometro
°C	Grau Celsius
~	Aproximadamente
C	Céria pura
C	Fase cúbica
<i>t</i>	Fase tetragonal
<i>t'</i>	Fase tetragonal
<i>t''</i>	Fase tetragonal
<i>m</i>	Fase monoclínica
<i>m'</i>	Fase monoclínica
µm	Micrometro
µg	Micrograma
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo teta
β	Largura da banda de difração a meia altura
<i>K</i>	Constante de Scherrer
D	Tamanho de cristalito em nm
Å	Angstrom

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	21
1.1.1 Objetivo Geral	21
1.1.2 Objetivos Específicos	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 OS ÓXIDOS METÁLICOS	22
2.1.1 Óxidos metálicos mistos	23
2.1.2 Os óxidos metálicos nanoestruturados	25
2.2 DIÓXIO DE CÉRIO (CeO ₂)	27
2.3.1 Propriedades da céria, CeO₂	29
2.3.2 Dopagem em CeO₂	32
2.3.3 Óxido de céria dopado com Zr⁴⁺	36
2.3.4 Dopagem em óxidos mistos CeO₂-ZrO₂	39
2.3.6 Óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ impregnados com cobre	41
2.3 SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS NANOESTRUTURADOS	42
2.3.1 Métodos de síntese dos óxidos metálicos	43
2.3.1.1 Método de Coprecipitação	43
2.3.1.2 Método Sol-Gel	44
2.3.1.3 Método Precipitação	45
2.3.1.4 Método Hidrotérmico	46
2.3.1.5 Método Impregnação	48
2.4 CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS	49
2.4.1 Composição química elementar	49
2.4.2 Natureza e estrutura cristalina	50

2.4.3 Textural	54
2.4.4 Superfície ativa e propriedades eletrônicas	58
2.5 ÓXIDOS MISTOS NA CATÁLISE HETEROGÊNEA	58
2.5.1 Propriedades dos óxidos mistos para fins catalíticos.....	60
2.5.2 Aplicações catalíticas de óxidos metálicos	61
3 METODOLOGIA.....	65
3.1 REAGENTES UTILIZADOS	65
3.2 SÍNTESE DE ÓXIDO MISTOS A BASE DE CÉRIA.....	65
3.2.1 Síntese do óxido misto a base de céria ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$).....	66
3.2.2 Síntese do óxido $\text{CuO/ CeO}_2\text{-ZrO}_2$	67
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS Á BASE DE CÉRIA	68
3.3.1 Difração de Raios-X	68
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$	69
4.1.1 Método de coprecipitação homogênea com ureia (1).....	69
4.1.2 Método Sonoquímico (2)	70
4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO $\text{CuO/ CeO}_2\text{-ZrO}_2$	70
4.2.1 Método Sonoquímico: síntese de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	71
4.2.2 Método de Impregnação: síntese de $\text{CuO/ CeO}_2\text{-ZrO}_2$	71
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS	73
4.3.1 Difração de raios X.....	73
4.3.2 Espectroscopia Infravermelho	76
5 CONCLUSÃO	78
APÊNDICE A	85
APÊNDICE B	86
APÊNDICE C	87

1 INTRODUÇÃO

Os MO's constituem o maior e mais importante grupo de catalisadores heterogêneos sólidos, podendo ser utilizados tanto como fase ativa em um catalisador mássico como um suporte [1]. De acordo com a literatura são mais promissores sob a forma de nanopartículas de óxidos metálicos, devido à redução do tamanho das partículas conferir melhorias como o possível aumento da atividade catalítica, principalmente pelo aumento da área superficial [2].

A ampla aplicação dos óxidos metálicos deve-se ao fato de possuir propriedades tanto redox quanto ácido-base [1], sendo possível contemplar setores ambientais, energético, reações de síntese orgânica, entre outras. Na condição de óxidos metálicos nanoestruturados são aplicados principalmente como: materiais de alta área superficial e materiais que aproveitam a dependência do tamanho das propriedades físicas [2].

O óxido de cério é bastante utilizado como catalisador em diversos processos como de oxidação, hidrogenação, redução, transesterificação desidrogenação, entre outros, devido suas propriedades redox, ácido-base, alta capacidade de armazenamento de oxigênio e alta resistência mecânica [3, 4, 5]. Mas apresenta como desvantagem sua baixa área superficial e instabilidade térmica em altas temperatura, acima de 600°C que pode ser contornada com a dopagem de cátions metálicos [4, 5]. Por exemplo, a dopagem com Zr^{4+} formando óxidos duplos CeO_2-ZrO_2 (CZ) supre as ineficiências do óxido de cério a respeito da sinterização em altas temperaturas, explicado pelo aumento da mobilidade de oxigênio e pelas vacâncias de oxigênio promovidas pela redução do Ce^{4+} para Ce^{+3} . Isto promove o aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio até mesmo em altas temperaturas, resultando num aumento da estabilidade térmica do material [6].

A entrada de cátion metálicos em óxidos CZ é relatada em estudos como o de Prasad *et al.*, [6], o qual realizou a incorporação de terras raras formando óxidos triplos que melhoraram a atividade catalítica para oxidação de CO, aumentando as vacâncias de oxigênio e o tamanho da área superficial. Estudos da incorporação de metais transição como o cobre, resultando na obtenção de óxidos triplos de CeO_2-ZrO_2-CuO (CZC), também tem sido realizado com fins de aplicação na oxidação seletiva de CO,

produção de hidrogênio e redução seletiva de NO [7,8, 9]. A obtenção de biodiesel via catalise heterogênea empregando reações de esterificação e/ou transesterificação de ácidos graxos ou triglicerídeos já foi testada com óxidos mistos de CaO-CeO₂ [10, 11] CuO-CeO₂ e CuO-NiO, [12] geralmente com conversões acima de 80%.

Os MMO's nanoestruturads podem ser sintetizados por métodos variados, com destaque para os métodos sol-gel, coprecipitação, síntese hidrotérmica, precipitação homogênea, método sonoquímico e impregnação [13]. A escolha do método de síntese tem influência nas propriedades dos óxidos, assim como no tamanho e morfologia de suas partículas [14].

Nesse contexto, o presente trabalho priorizou a síntese e a caracterização de óxidos mistos nanoestruturados à base de céria e os metais zircônio e/ou cobre, por metodologia de coprecipitação, sonoquímico e/ou impregnação.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

- Sintetizar óxidos mistos nanoestruturados à base de céria.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos mistos nanoestruturados contendo os metais cério, zircônio e/ou cobre, pelos métodos de coprecipitação, sonoquímico.e impregnação
- Caracterizar os materiais sólidos preparados utilizando as técnicas de difração de raios-X – DRX, FTIR, análise térmica (TGA e DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou microscopia de transmissão eletrônica (MET), análise elementar dos óxidos mistos (ICP-AES) e adsorção/ dessorção de N₂.

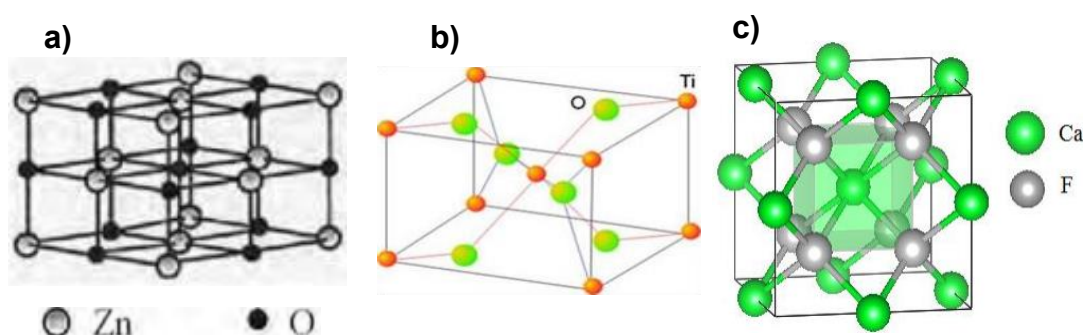
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 OS ÓXIDOS METÁLICOS

Os óxidos são considerados compostos químicos estáveis que possuem a presença do oxigênio e outro elemento com exceção de alguns gases nobres. Podem ser líquidos, gasosos ou sólidos e são classificados em ácidos, básicos, anfóteros e neutros [15]. A maioria dos óxidos metálicos (MO's) possui alta estabilidade termodinâmica, exceto quando combinado a alguns metais nobres como ouro, prata, platina, ósmio, irídio, rênio e ródio, devido serem muito resistentes a oxidação e corrosão [16].

As estruturas dos MO's são bem complexas, algumas são gerais para composto com fórmulas semelhantes, como é o caso para óxidos onde o metal possui estado de oxidação +1, +2 ou +3 [16]. Nesses casos, o íon óxido geralmente possui um sítio com alto número de coordenação. Óxidos com íons M^{+2} normalmente possuem coordenação 6:6, conhecida como estrutura sal-gema (figura 1a), enquanto os óxidos que possuem íons M^{+3} com fórmula M_2O_3 , geralmente apresentam coordenação 6:4. Os óxidos de fórmula MO_2 apresentam a estrutura do rutilo (figura 1b) ou da fluorita, com coordenação 6:3 e 8:4, respectivamente (figura 1 c) [16].

Figura 1: Estruturas cristalinas: a) Sal-gema (ZnO) b) rutilo (TiO_2). c) fluorita (CaF_2)



Fonte: a) Adaptado de [17] b) [18] c) Adaptado de [19]

Os óxidos metálicos possuem caráter básico predominante, embora possam apresentar comportamento anfótero. Os óxidos metálicos básicos possuem número de coordenação alto para oxigênio os quais são formados com a maioria dos íons metálicos de número de oxidação (nox) +1 e +2. Essa basicidade é devido aos sítios básicos de Brønsted uma vez que o número de cargas negativas é predominante na

superfície do óxido que contém íons metálicos com carga baixa e raio grande, tais como os óxidos Li_2O , K_2O , MgO , CaO , CuO . Os anfóteros compreendem os óxidos de metais com nox intermediários e elevados, como nos óxidos Al_2O_3 , Ga_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , SnO_2 e SbO_5 . A basicidade diminui à medida que a razão carga-raio aumenta, sendo maior em óxidos formado com não metais, como TeO_2 , TeO_2 , N_2O_5 , Pe_2O_5 , entre outros [16,20].

A superfície dos óxidos metálicos possui um alto grau de complexidade devido à possibilidade de assumir uma variedade de estequiometrias, sendo que é para uma determinada composição química pode apresentar fases estruturais cúbica e tetraédricas, além de apresentarem uma variedade de defeitos que conferem um aumento nessa complexidade [21].

As propriedades químicas e físicas dos MO's são bastante variadas, permitindo uma ampla aplicação, desde semicondutores, isolantes, protetor contra corrosão, e ainda como catalisadores [21].

2.1.1 Óxidos metálicos mistos

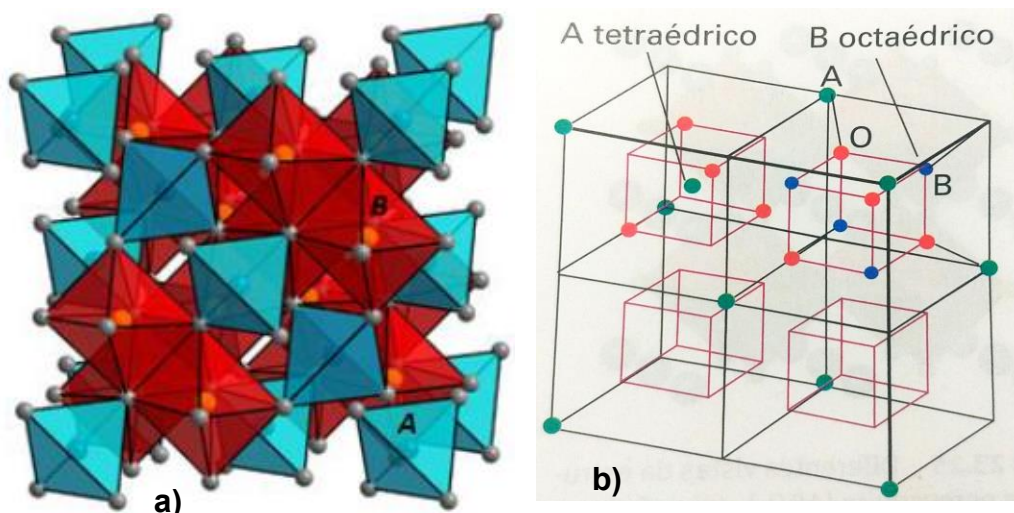
Os óxidos metálicos mistos (MMO's) são formados por decomposição térmica de precursores (sais metálicos) e são constituídos exclusivamente por cátions metálicos e ânions de oxigênio, podendo resultar em óxidos binários, ternários e quaternários de acordo com a quantidade de íons metálicos diferentes que estiverem presentes [22,23].

Quanto à estrutura química os MMO's são classificados em: aluminatos, titanatos, silicatos e ferritas, e são divididos em categorias quanto sua estrutura cristalina, tais como espinélio e a perosviskita referentes à aluminatos e titanatos respectivamente [22, 23, 24].

Os espinélios compreendem uma classe de estruturas cristalinas que está associada ao mineral espinélio MgAl_2O_4 que apresenta a fórmula AB_2O_4 ou $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$, cuja estrutura é mostrada na figura 2a, onde a maioria é formada pela combinação de A^{+2} e B^{+3} . Possuem estrutura regular do tipo cúbica de face centrada de grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, contendo sítios tetraédricos ocupados pelos cátions bivalentes, e sítios octaédricos ocupados pelos cátions trivalentes (átomo entre colchetes), e paralelamente às

faces dos sítios octaédricos encontram-se os íons de oxigênio como mostra uma parte da célula unitária do espinélio na figura 2b [16,25].

Figura 2: a) Estrutura do tipo espinélio normal (AB_2O_4): em azul o cátion A nos sítios tetraédricos e em vermelho o cátion B nos sítios octaédricos b) Parte da célula unitária do espinélio AB_2O_4 que ilustra os íons A nos sítios tetraédricos e os íons B nos sítios octaédricos



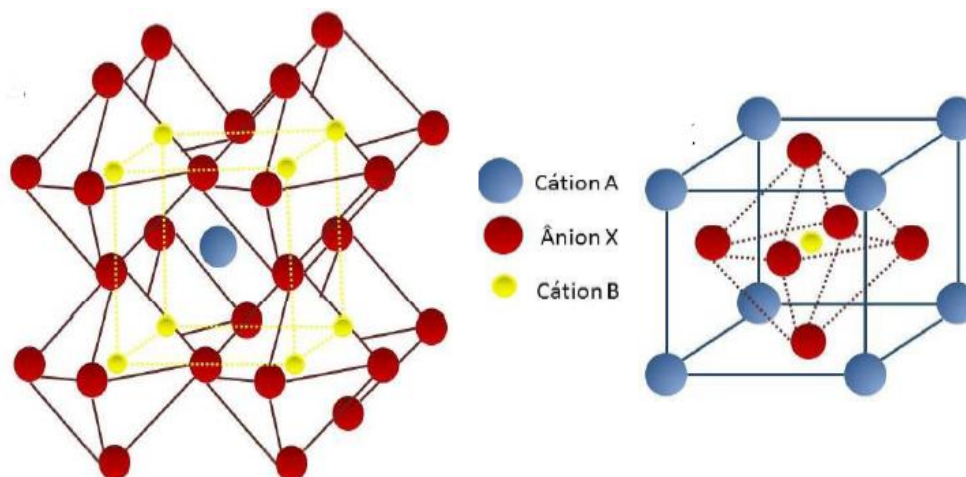
Fonte: a) Adaptado de [25] b) [16]

Além destes, outros espinélios podem ser formados, tal como o espinélio inverso ($B[AB]O_4$). Nesse caso, o íon bivalente e o íon trivalente vão ocupar os sítios octaédricos e a outra metade dos íons trivalentes vão estar nos sítios tetraédricos, e também existem vários que são formulados com A^{+4} e B^{+2} ($A^{+4}B_2^{+2}O_4$). A maioria dos óxidos de estrutura de espinélio normal ($A[B_2]O_4$) são formados por um óxido de caráter ácido que é trivalente e um óxido bivalente de caráter básico, sendo denominados de espinélio 2-3. Os espinélios podem ser utilizados, tanto como catalisador, devido alta atividade catalítica, como sensor de umidade, material elétrico e magnético e em preparação de filmes finos [16,21].

Uma série de compostos que apresentam formula geral ABO_3 , possuem estruturas semelhantes à da perovskita, que é o óxido mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$), onde A corresponde a um cátion relativamente grande, que pode ser metal alcalino, alcalino-terroso ou lantanídeo; e B corresponde a um metal de transição. A grande maioria dos ânions é íon óxido, no entanto, podem também ser hidretos ($LiSrH_3$), haletos ($NaFeF_3$), entre outros. A estrutura da perovskita tem o cátion A que fica dentro do sítio dodecaédrico que é coordenado a 12 ânions de oxigênio (figura 3 a), enquanto

que o cátion B por ser menor que A, fica localizado no centro de um octaedro rodeado por 6 ânions (figura 3 b) onde se tem a estrutura cúbica ideal [16, 26].

Figura 3: Estrutura do tipo perovskita a) cátion A no centro célula. b) estrutura cúbica ideal, com cátion B no centro.



Fonte: Adaptado de [26]

Os óxidos mistos do tipo perovskitas de estrutura cúbica a temperatura ambiente não são tão conhecidos, porém conseguem assumir essa estrutura em temperaturas elevadas. Deformações podem ocorrer na simetria cúbica passando para romboédrica, ortorrômbica, tetragonal, monoclínica e triclínica, sendo essas três últimas consideradas raras. As perovskitas têm aplicação em diversas reações de oxidação, redução, hidrogenação e hidrogenólise, e também como catalisadores, pois apresentam uma estabilidade térmica apreciável e possuem um custo menor em comparação aos metais nobres [26].

2.1.2 Os óxidos metálicos nanoestruturados

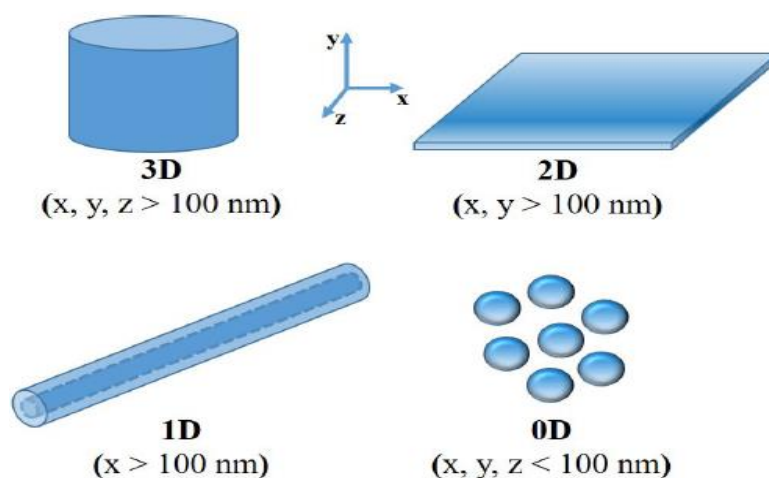
Nas últimas décadas do século XX houve um crescimento quanto ao interesse nas áreas da nanociência e nanotecnologia. A nanociência atua no estudo das propriedades da matéria na escala de comprimento de 1 a 100nm, enquanto que a nanotecnologia está relacionada ao conjunto de procedimentos que visam à manipulação da matéria nessa escala para fins de produção de materiais nanométricos [16, 27].

Historicamente a palestra intitulada “There’s Plenty of Room at the Bottom” ministrada pelo físico norte-americano Richard Feynman (1918-1988) em 1959 é

considerado o marco científico que antecipa o desenvolvimento da nanotecnologia, mesmo sem o termo ter sido citado. A palestra tratava sobre a possibilidade de manipulação da matéria em nível atômico e molecular. É válido ressaltar que o desenvolvimento do microscópio de tunelamento por varredura em 1980 pelos físicos Gerd Binnig e Heinrich Rohrer possibilitou avanços na ciência e engenharia da nanotecnologia [16, 27].

Um nanomaterial consiste em um material que possui pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e que apresente alguma propriedade manifestada decorrente da redução do tamanho [28]. No entanto muitos autores descrevem que a classificação em nanomaterial se dá quando o material está na escala entre 1 a 100 nm. Tomando por base o indicativo de 100 nm como um limite são feitas classificações dos materiais em função da dimensionalidade, conforme ilustrado na figura 4.

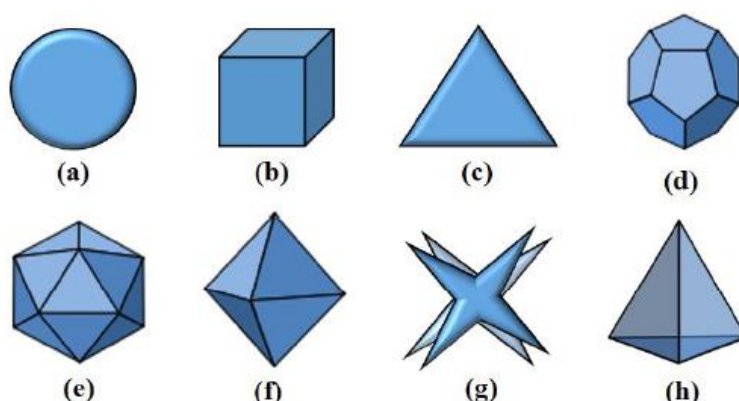
Figura 4: Representação esquemática de acordo com a dimensionalidade (3D, 2D, 1D e 0D) do material



Fonte: [29]

Nos materiais 1D ($x > 100 \text{ nm}$) se enquadram os nanofios de ZnO e os nanotubos de óxidos metálicos como de WO_3 . De acordo com a definição dos nanomateriais citada anteriormente e considerando a dimensionalidade, eles seriam 0D representados por esferas, no entanto podem aparecer de outras formas geométricas (figura 5).[29]

Figura 5: Formas geométricas das nanopartículas: esférica (a), cúbica (b), prismática (c), dodecaédrica (d), icosaédrica (e), octaédrica (f), octapoide (g) e tetraédrica (h)



Fonte: [29]

As nanopartículas de óxidos metálicos são de bastante interesse uma vez que a redução das partículas promove melhoria nas propriedades dos óxidos, tornando-os atraentes para uma maior variedade de aplicações, como na catálise, sensores, materiais eletrônicos, além de aplicações ambientais [2].

Para as aplicações das nanopartículas de óxidos metálicos, existem duas classes de materiais: Os de alta área superficial e materiais que aproveitam a dependência das propriedades físicas relacionadas ao tamanho. Por exemplo, os supercondutores requerem materiais de grande área superficial, como é o caso dos aluminatos que possuem estrutura de espinélio, mesma exigência para os supercapacitores, condição que está relacionada com a geometria das nanopartículas, mas não com as propriedades físicas [2, 25].

Para as aplicações catalíticas tanto a grande área superficial como as propriedades físicas relacionadas ao tamanho são relevantes, pelo argumento de que a energia da superfície e dos sítios ativos sejam dependentes do tamanho das partículas [2]. Tais condições são importantes para catalise uma vez que a atividade catalítica é aumentada o que explica a preferência das nanopartículas de óxidos em diversas aplicações como o caso das nanopartículas de TiO_2 na fotodegradação de compostos orgânicos [30].

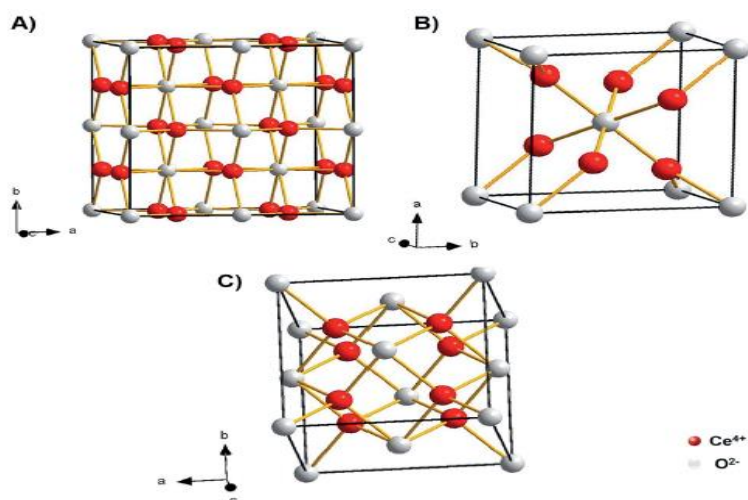
2.2 DIÓXIO DE CÉRIO (CeO₂)

O cério (Z=58) é um elemento químico que na tabela periódica está localizado na família dos lantanídeos (La ao Lu), sendo considerado um dos terras-raras mais reativo e mais abundante contendo aproximadamente 0,0046% em peso na crosta terrestre. Ele é encontrado nos estados de oxidação +3 e +4. O estado mais estável é o trivalente, Ce⁺³ (raio iônico 0,107 nm), que é comum a todos os lantanídeos, no entanto seus sais são pouco hidrolisáveis. O estado tetravalente Ce⁺⁴ é razoavelmente estável e seus sais são mais hidrolisáveis por apresentar um menor raio iônico (0,094 nm) em relação a apresentar maior carga [23, 31, 32].

Quando os precursores de cério são calcinados dão origem aos óxidos de cério. Desse modo, os sais de cério tetravalente vão originar o dióxido de cério (CeO₂) também chamado de cérria, enquanto que os sais de cério trivalente vão formar o trióxido de cério Ce₂O₃, conhecido como sexquióxido. O CeO₂ é o mais estável e constitui-se um sólido de coloração amarelo pálido que em condições ambientais apresenta estrutura cristalina do tipo fluorita (CaF₂) de grupo espacial Fm3m, na qual a célula unitária é cúbica de face centrada (cfc) (figura 3 c). Nessa estrutura têm-se 4 átomos de cério e 8 de oxigênio por célula. Os átomos de cério estão localizados nos vértices e nas faces do cubo, enquanto que os de oxigênio vão estar no interior do cubo em uma disposição em que o número de coordenação seja 8 (figura 3 c) [32-34].

A estrutura do tipo fluorita se mantém até o ponto de fusão da cérria que é de 2400°C. Ela possui célula unitária cfc (cubo de face centrada), onde os ânions ocupam os interstícios octaédricos (no interior do cubo). Dessa forma, a representação da estrutura fica como uma superposição da rede cubica de cátions Ce⁴⁺ com face centrada e os ânions O⁻² em uma rede cúbica simples. [35,36]. No entanto, outras fases estruturais pra cérria são conhecidas como a triclínica, a tetragonal e a octaédrica (figura 6) [4, 37, 38].

Figura 6 - Representação de estruturas cristalinas de CeO_2 : (A) fase triclinica; (B) fase tetragonal; (C) fase de cristal cúbico.



Fonte: [35]

Na literatura é relatado uma vasta aplicação da céria nos mais diversos ramos, sendo com maior ocorrência o uso na catálise heterogênea, podendo a catálise ser de três vias em sistemas automotivos, bem como em uma série de reações seja de oxidação, redução, desidrogenação, hidrogenação, craqueamento, reforma, esterificação quer seja em setor ambiental, energético, biológico, alimentos, saúde, entre outros, e também é usado na fotocálise [13, 23, 31, 39, 40]. Também são utilizados em aplicações ópticas, microeletrônicas, eletro-óptica e dispositivos ópticos eletrônicos [32]. O CeO_2 também é base para eletrólitos e eletrodos para dispositivos eletroquímicos de altas temperaturas, devido apresentarem características de compostos refratários [32, 40].

2.3.1 Propriedades da céria, CeO_2

A vasta aplicação da céria é proveniente de suas propriedades físico-químicas como a estabilidade química e térmica, redutibilidade, condutividade elétrica, mobilidade de oxigênio, capacidade de armazenamento de oxigênio, alta resistência mecânica, propriedades ácido-base, defeitos superficiais além de propriedades ópticas [3, 4, 23, 32, 40, 41, 42].

As propriedades de estabilidade e redutibilidade estão relacionadas as vacâncias de oxigênio, as quais necessitam de baixo custo de energia de formação para a

céria. As superfícies com baixo índice de céria mais comuns são àquelas que possuem orientação (111), (110) e (100), consideradas as-mais estáveis do ponto de vista termodinâmico. Quanto à redutibilidade, em geral termodinamicamente qualquer óxido pode ser reduzido devido à criação das vacâncias normalmente em baixas pressões parciais de oxigênio e em temperaturas suficientemente altas [46].

As propriedades redox que incluem a redutibilidade são de grande importância e explicam a ampla aplicação de CeO_2 , uma vez que esta resulta na capacidade de armazenamento de oxigênio que está associada a vacâncias de oxigênio, a condutividade de íons de oxigênio e o potencial redox baixo (+ 1,2 V) entre Ce^{+4} e Ce^{+3} . Essas consequências provenientes da propriedade redox é explicada com relação à redução de Ce^{+4} para Ce^{3+} com a saída de oxigênio, resultando nas vacâncias, e mantendo o equilíbrio de carga. O Ce^{+3} pode estar localizado tanto no volume como na superfície da estrutura, apresentando diferença de uma ordem de grandeza de difusividade do oxigênio nas mesmas localidades. As vacâncias são explicadas como defeitos pontuais, que podem alterar a estrutura geométrica assim como as propriedades químicas. Com relação à oxidação, considera-se o retorno para o estado Ce^{+3} devido ao aumento dos átomos de oxigênio [4, 39, 43]. Essa propriedade foi investigada inicialmente com a introdução da catálise de três vias nos conversores automotivos, uma vez que simultaneamente promove a oxidação de CO e hidrocarbonetos, e a redução em óxidos de nitrogênio [31].

A capacidade de armazenamento de oxigênio é considerada a propriedade mais importante da céria. É proveniente da baixa energia de formação das vacâncias e da mobilidade de oxigênio, sendo através desta propriedade que ocorrem as oxidações de CO e fuligem, por exemplo. Neste sentido a capacidade de armazenamento de oxigênio está diretamente relacionada com atividade catalítica, quanto ao uso de CeO_2 como um catalisador [4, 40, 42].

As propriedades ácido-base da céria são versáteis, dependem da natureza e temperatura do pré-tratamento, estão relacionadas com os sítios ativos presente na superfície do material, podendo ser sítios do tipo Lewis se o número de cargas positivas for maior ou sítios tipo Brønsted em caso de excesso de cargas negativas. Sítios básicos de Lewis são mais abundantes uma vez que a redução da céria diminui os sítios ácidos de Lewis [3, 4, 20].

Apesar da eficiência em uma vasta aplicação, algumas desvantagens estão presentes na céria pura, tais como a baixa área superficial e a baixa estabilidade térmica, uma vez que em altas temperaturas (acima de 600°C) ocorre uma aglomeração dos cristalitos. Como consequência ocorre à redução na capacidade de armazenamento de oxigênio [4, 44]. Para corrigir, busca-se obter o óxido na forma nanoestruturada ou fazer uma dopagem com cátions metálicos na rede cristalina do mesmo.

A redução do tamanho das partículas para dimensões de nanopartículas aparenta ser uma alternativa muito plausível, visto que promove o aumento da área superficial e o aparecimento de pequenas superfícies planas (facetas) energeticamente mais instáveis e, portanto, mais ativas. Dessa maneira há uma maior densidade de interfaces e estados de valência variável [45]. É o que ocorre com o CeO₂ nanoestruturado, que passa a desempenhar um papel catalítico mais eficiente à medida que o tamanho das partículas vão diminuindo ou pelo tamanho da área que vai aumentando, como foi abordado por Wu *et al.*, [46] com relação à dependência da forma das nanopartículas de céria com planos de superfície na conversão de CO. Nesse estudo, foram produzidas nanopartículas de céria sob a forma de bastões (10 nm), cubo (30 nm) e octaedra (100 nm), com área superficial de 93, 29 e 12 m²/g, respectivamente; que apresentaram uma atividade catalítica na seguinte ordem: bastões > cubo > octaedra. Por exemplo, utilizando CeO₂ em bastões, cubos e octaedros, foi obtido 20% de conversão temperaturas de 533 K, 593K e 686 K, respectivamente.

O emprego de CeO₂ como suporte de catalisador é um caso bastante comum em que o óxido em sua forma tradicional, a granel, se mostra inadequada, como no caso da oxidação do CO. No entanto, quando partículas do óxido são reduzidas para a escala nano, ocorre um aumento de duas ordens de magnitude na atividade catalítica da oxidação do CO. Ainda é um desafio conseguir as nanopartículas de CeO₂ com estabilidade térmica e uniformidade, pelo simples fato de ocorrer a aglomeração das partículas menores que 5 nm durante os tratamentos térmicos, e como consequência ocorrer a diminuição drástica dos sítios ativos [47]. No estudo realizado por Yuan *et al.*, [47] foi demonstrado, pela primeira vez, a síntese de nanopartículas de CeO₂ com 3-5 nm em altas temperaturas de calcinação (600, 800 e 900°C), por meio do efeito de confinamento de alumina mesoporosa ordenada, a qual foi utilizada como suporte de catalisador de Au na reação de oxidação de CO, apresentando 100% de conversão em temperatura ambiente.

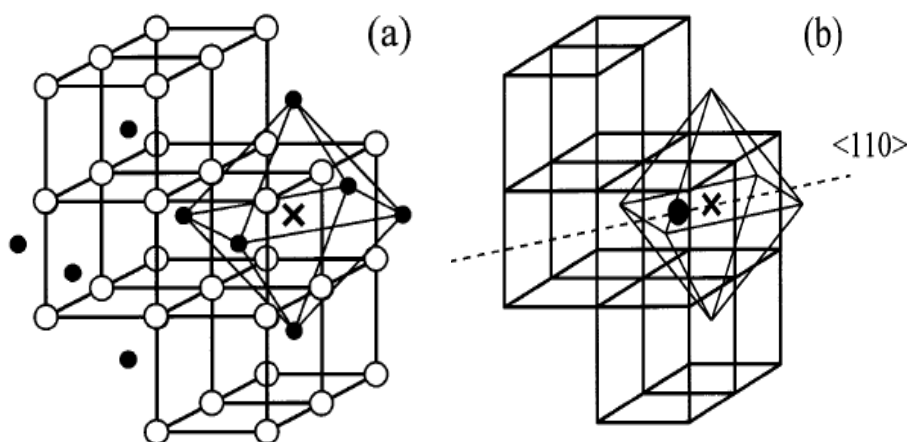
2.3.2 Dopagem em CeO₂

A dopagem em CeO₂ diz respeito à presença de cátions metálicos estranhos na rede da céria, sendo estes denominados de dopantes. Estes podem ser denominados de aliovalentes (apresentam mais de uma valência) ou isovalentes (apresentam valência única), os quais resultam em óxidos mistos (binários ou ternários) [31,48]. A adição dos dopantes, que podem ser metais de transição, terras raras ou alcalinos terrosos, causa defeitos na estrutura da céria, possibilitando um aumento das vacâncias de oxigênio devido a mobilidade do íon metálico na rede [6, 49].

A dopagem, seja ela com metais de transição, nobres ou terras raras, é uma área de interesse, pois visa compreender o limite de solubilidade de outros óxidos e a mudança de parâmetros de rede, o diagrama de fases em óxidos de céria dopada a expansão da rede na redução com a entrada do dopante e a condutividade eletrônica deste óxido [41, 44].

Como dito anteriormente, a estrutura da céria cúbica é do tipo fluorita, possuindo sítios tetraédricos e octaédricos, podendo ser vista como matrizes de íon oxigênio formando uma estrutura cúbica simples na qual cátions ocupam o centro de segundo cubo de oxigênio. Dessa forma os íons de oxigênio ocupam os sítios tetraédricos em uma rede cubica de face centrada, e quanto aos sítios octaédricos, ficam vazios quando em uma fluorita perfeita, que é mostrada na ilustração da figura 7a. As vacâncias de oxigênio de acordo com Mamontov *et al.* [36] são localizadas em sítios tetraédricos enquanto que nos sítios octaédricos ocorrem defeitos de oxigênio intersticiais de vacância do tipo Frenkel, uma vez que alguns íons oxigênio se deslocam do sítio tetraédrico para os sítios octaédricos, algo que é muito comum em compostos do tipo fluorita, como ilustrado na figura 7b.

Figura 7 - a) Estrutura do tipo fluorita perfeita, representação da célula unitária cúbica de cátions centrada na face. b) Defeitos de oxigênio na estrutura de fluorita.



Fonte: [36]

Para o CeO_2 os cátions Ce^{+4} (esferas pretas) ocupando os sítios intersticiais dos cubos de íons oxigênio (esferas brancas) e a cruz preta é o sítio octaédrico. O cátion (esfera preta) ocupa os sítios octaédricos intersticiais, deixando vagas nos sítios tetraédricos (não mostrado). Os íons de oxigênio (esferas brancas que não são mostradas) intersticiais são deslocados dos centros dos sítios octaédricos intersticiais nas direções $\langle 110 \rangle$ [36].

Tais defeitos são provenientes do surgimento das espécies Ce^{+3} devido a redução do Ce^{+4} , estão localizadas no volume ou na superfície do material, especificamente é o que pode levar a alterações na estrutura da céria. Para que haja uma redução da energia livre de Gibbs do sistema a diminuição do tamanho dos cristalitos é uma alternativa bastante viável, uma vez que promovem a formação de Ce^{+3} na superfície e os defeitos tendem a migrar nesta direção. Sabendo da importância que as vacâncias possuem, como a mobilidade de oxigênio na céria pura, o aumento da população de tais vacâncias é bastante estudado pela dopagem, incorporação de cátions metálicos na rede [43].

Tais modificações proporcionam melhor resistência à sinterização em altas temperaturas (acima de 600°C [47]), aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio, diminuição da entalpia de oxidação e alta atividade catalítica em diversas aplicações em comparação a céria pura [43,44].

Solsona *et al.*, [50] sintetizaram óxidos mistos NiO-CeO_2 em diferentes razões Ni/Ce , as quais foram 0= CeO_2 ; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 6;12; 20 e 50 (à medida que a razão

aumenta significa menor conteúdo de cério, desta forma o NiO₂ tende a ∞) que foram testados na desidrogenação oxidativa do etano, apresentando maior atividade catalítica quando comparados aos óxidos isolados (NiO e CeO₂). Os óxidos mistos NiO-CeO₂ apresentaram atividade considerável até em temperaturas abaixo de 250°C, apresentando maiores taxas de conversão de etano em aproximadamente 13% isso para o óxido com menor quantidade de Ce referente a razão Ni/Ce=50 em 300°C, enquanto que os óxidos isolados a taxa de conversão mesmo em uma temperatura maior de 350°C ficava em aproximadamente 8% para NiO e 3% para CeO₂. Os óxidos mistos também se mostraram ser mais seletivos à eteno em 300°C tendo seletividade variando de 60 a 65% dependendo da razão Ni/Ce, todos apresentaram uma tendência quase plana (não diminuindo a seletividade) o que indica que o eteno na faixa de conversão estudada é muito estável, uma vez que não houve variações aparente tanto na conversão quanto na seletividade por 9 horas, já o NiO apresentou seletividade de 40% e o CeO₂ de 8%.

Os metais de transição por possuírem mais de um estado de oxidação como consequência apresentarem melhores propriedades redox se sobressaem quanto aos metais terras raras [48]. Gupta *et al.*, [51] realizou estudo correlacionando a capacidade de armazenamento de oxigênio e distorção estrutural em CeO₂ substituído por metal de transição/nobres (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Ru) e terras raras utilizando o La. Os metais de transição, sejam eles nobres ou não, aumentaram a capacidade de armazenamento de oxigênio em comparação a do CeO₂ e resultaram em uma distorção estrutural bastante elevada. Ni e Cu não foram reduzidos ao estado metálico de acordo com os resultados do H₂-TPR (redução à temperatura programada) em comparação aos demais. Esse aumento é explicado devido ao tamanho do raio iônico desses dopantes (Mn⁺² e Mn⁺³=0,080 e 0,066 nm; Fe⁺² e Fe⁺³= 0,074 e 0,064 nm; Co⁺² e Co⁺³= 0,072 nm e 0,063 nm; Ni⁺²=0,069 nm; Cu⁺ e Cu⁺² = 0,096 e 0,072 nm; Pd⁺² e Pd⁺⁴= 0,080 e 0,065 nm; Pt⁺² e Pt⁺⁴= 0,080 e 0,063 nm; Ru⁺⁴=0,67 nm) [52] serem menores que o raio do cério (IV), 0,097nm, resultando em um aumento da redutibilidade do CeO₂, devido a formação de ligações mais longas tanto dos íons dopante com oxigênio e do cério com oxigênio, sendo ausente as ligações mais longas de Ce-O para óxidos dopados com Ni, Cu pela substituição por Pd (óxidos ternários) o que resultou em pouco aumento quando comparado com a substituição em óxidos dopados com Mn, Fe e Co. Em contrapartida, com a substituição do íon La³⁺, o

aumento na capacidade de armazenamento de oxigênio foi irrelevante, visto que La^{3+} possui raio iônico 0,113 nm, o qual sendo maior do que o do Ce^{4+} resultou em pouco desvio do comprimento de ligação ideal de 2,34 Å referente a céria pura, logo não apresentou distorção significativa sendo, portanto, menos suscetível a redução em H_2 [51].

Um fator bastante importante para que se consiga o aumento da redutibilidade e da capacidade de armazenamento de oxigênio, o que leva a um aumento da atividade catalítica, está relacionada com o tamanho do cátion substituinte. Possuindo raio iônico menor que o Ce^{4+} , a sua entrada pode criar ligações de curto ou longo alcance com oxigênio, sendo em longo alcance mais fraca o que contribui na redução da céria [48].

Venkataswamy *et.al.*, [42] sintetizam óxidos mistos $\text{Ce}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ (CM) e $\text{Ce}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{2-\delta}$ (CF) para oxidação da fuligem do diesel, com tamanho médio de partícula aproximado de 7-8 e 8-9 nm respectivamente. A área de superfície para as amostras de CM e CF foi respectivamente 58 e 55 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ sendo, portanto, maior que a da céria pura (C) 41 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Quando foi comparada a redutibilidade pelos resultados de H_2 -TPR os óxidos dopados exibiram picos de redução em temperaturas mais baixas. A céria pura apresentou picos de redução em aproximadamente 758 e 1005 K. Para as amostras CM os picos de redução foram localizados em ~ 514 e 604 K e para CF os picos foram em ~ 630 K, ~ 723 K e outro em ~ 972 K. Essa redução aprimorada deve-se aos defeitos pontuais (vacâncias de oxigênio) que foram aumentados com a dopagem dos metais de transição que foi comprovado pelos espectros Raman onde a banda principal ~465 cm^{-1} para céria pura foi deslocado para frequência mais baixa com a entrada tanto de Mn como de Fe, além desta banda as amostras CM e CF ainda apresentaram duas bandas em 644 e 594 cm^{-1} , respectivamente que possivelmente pode ser atribuída as vacâncias. A concentração de vacâncias foi da seguinte ordem: CM > CF > C. conseqüentemente a capacidade de armazenamento de oxigênio se deu da mesma ordem. A conversão de fuligem quando analisado em 50%, a temperatura dos óxidos dopados CM e CF foi em ~ 665 e 785 K, respectivamente, em comparação com CZ (~ 820 K) e C (~ 860 K). O óxido CM teve o melhor desempenho também na conversão a 90% com a temperatura em 767 K.

Lee *et.al.*, [5] demonstraram que a dopagem da céria com metais de transição resulta no aumento de atividade catalítica na oxidação do CO. Neste estudo foram sintetizadas partículas de 3-4 nm de óxidos de cério dopados com manganês contendo diferentes razões para Mn e Ce ($Mn_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$) que mostraram ser mais eficiente na oxidação de CO quando comparados a céria pura. Com relação à temperatura de conversão dos óxidos em uma determinado percentual de conversão, como em 50% de conversão, os catalisadores dopados com Mn apresentaram temperaturas mais baixas chegando até 225°C para o catalisador $Mn_{0,18}Ce_{0,82}O_{2-\delta}$ enquanto que para CeO_2 a temperatura é de 285 ° C.

Na literatura há diversos estudos que relatam a céria dopada com outros óxidos metálicos com uma ampla aplicação na catálise, porém não há comprovações com base nos estudos a respeito das características estruturais destes materiais tratados em temperaturas entre 400 a 600 °C [31].

2.3.3 Óxido de céria dopado com Zr^{4+}

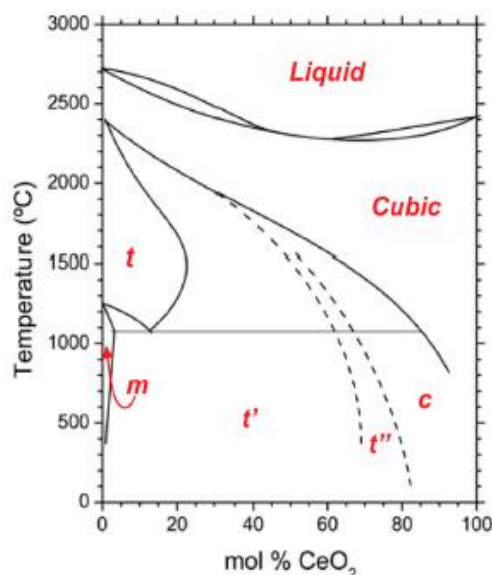
Dentre as várias dopagem mencionadas em literatura; o CeO_2 dopado com Zr^{4+} produzindo óxidos mistos de cério e zircônio tem sido bastante utilizada em vários processos e na catalise de 3 vias (promove a oxidação de CO e hidrocarbonetos, e a redução de NO_x de forma simultânea) devido suprir a sinterização que ocorre com a céria pura. A entrada do Zr^{4+} resulta em uma maior eficiência da redução do Ce^{+4} para Ce^{+3} , uma vez que ocorre uma substituição de íons Ce^{+4} por Zr^{4+} causando a liberação de oxigênio promovendo as vagas de oxigênio a fim de manter o equilíbrio de carga. Desse modo há um aumento na mobilidade de oxigênio e na capacidade de armazenamento de oxigênio em comparação a céria pura). As vagas de oxigênio podem resultar em alterações da estrutura geométrica e eletrônica, bem como as propriedades químicas do óxido [6,43, 53].

A inserção de Zr^{4+} na rede da céria aumenta as vacâncias e diminui os íons intersticiais de oxigênio nos sítios octaédricos (mantém o defeito do tipo Frenkel), gerando um aumento na deficiência de oxigênio segundo Mamontov *et.al.*, [36], que supõe ser devido ao raio menor do Zr^{4+} o que favorece a presença dos os íons Ce^{+3} , formado pela redução de Ce^{+4} .

Nos óxidos de céria dopada com Zr^{+4} ocorre o surgimento de fases de acordo com a quantidade de óxido cério presente e com a temperatura. Vários estudos relataram o surgimento dessas fases em estudos sobre diagrama de equilíbrio de fases, a partir da combinação das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman, estudos de calorimetria exploratória diferencial, difração de nêutrons e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) [31,54].

Em temperaturas inferiores a $1000^{\circ}C$ há o surgimento de uma fase rica em CeO_2 cúbica (c) em equilíbrio com uma fase rica em ZrO_2 podendo ser tetragonal (t) ou monoclina (m) a depender da temperatura. Em $1055^{\circ}C$ ocorre uma reação eutética (uma fase sólida se transforma em outras duas fases sólidas distintas), da fase tetragonal (t) para as fases monoclina e cúbica ($m+c$) ocorre com composições de equilíbrio das fases t , m e c de $x = 0,112$, $0,009$ e $0,84$ em $Ce_xZr_{1-x}O_2$. A identificação da estrutura cristalina e a composição do volume de soluções sólidas homogêneas e metaestáveis foram difíceis mesmo com a confiabilidade do diagrama de fases mostrados na figura 8 Por se formar em temperaturas abaixo de $1055^{\circ}C$ essas fases são as mais importantes para aplicações de catálise [31].

Figura 8 – Diagrama de fases para CeO_2 - ZrO_2 .



Fonte: [31]

Em recente revisão Montini *et al.*, [31] elencou estudos que mostram as diferentes fases que são formadas em soluções sólidas homogêneas em massa de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) de acordo com o valor de x . Com $x < 0,12$ apresenta uma estrutura monoclinica. Em teor acima de $0,12$ para x apresentam 3 fases tetragonal (t , t' e

t'') sendo a t mais estáveis em temperaturas elevadas na composição $0.12 \leq x < 0.20$. Nas composições $0.20 \leq x < 0.65$ e $0.65 \leq x < 0.90$ são formadas fases metaestáveis t' e t'' respectivamente, sem equilíbrio e são observadas em temperaturas mais baixas. As faixas de composição acima dependem do tamanho do grão. A diferença entre t , t' e t'' está no parâmetro de célula unitária sendo >1 para t e t' e igual a 1 em t'' . A transição tetragonal para cúbica ocorre quando x se aproxima de 0,9 ($0.90 \leq x \leq 1$) ocorrendo um aumento da célula unitária e do volume da célula devido ao maior raio iônico do Ce^{+4} em comparação ao do Zr^{+4} .

A revisão de Yashima [54] a respeito das soluções sólidas homogêneas $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($0 < x < 1$) de acordo com os estudos elencados houve uma pequena diferença quanto aos valores composicionais de x , o qual resulta em uma determina fase homogênea de acordo uma temperatura. Duas fases monoclinica m e m' (instável) na faixa composicional de $0 \leq x < 0.08$. Em $0.08 \leq x \leq 0.12$ ocorre formação de fase metaestável $m'+t$. Quando a faixa composicional chega a ser $x > 0.12$ apresenta 3 fases tetragonais sendo na faixa composicional $0.12a < x \leq 0.20$ denominada por t , em $0.20 < x \leq 0.60$ a fase t' sendo instável. Há o surgimento de fase metaestável $t + t'$ na composição $0.60 \leq x < 0.65$, a fase t'' aparece em $0.65 \leq x < 0.90$. Vale destacar que as faixas de composição citadas dependem do método de preparação, tratamento térmico e tamanho das partículas. A fase cúbica foi relatada para $0.90 \leq x$.

A solubilidade limitada de ZrO_2 na rede da céria pode resultar no surgimento de fases metaestáveis as quais são de composição homogênea e sem partição. Sendo estáveis, possuem atividade catalítica melhor quando comparadas ao surgimento de regiões bifásicas como uma região rica em céria e uma região tetragonal rica em zircônia [43,54]. Enquanto a fase cúbica é benéfica para a capacidade de armazenamento de oxigênio o aparecimento da fase tetragonal é prejudicial. Os óxidos homogêneos podem garantir a estabilidade e melhorar as propriedades redox, sendo, portanto, preferidos quanto aos segregados em fases [53]. Ainda não há uma caracterização que permita detectar essa não homogeneidade podendo levar a erros ao comparar materiais com composições similares e por esse motivo, ainda não há um acordo geral sobre o teor ideal de Zr para alcançar a mais alta estabilidade térmica ou capacidade de armazenamento de oxigênio em sólidos de céria dopada, portanto, deve ser controlado a adição do Zr [43,54].

2.3.4 Dopagem em óxidos mistos CeO₂-ZrO₂

Visando a melhoria na atividade catalítica dos óxidos mistos CeO₂-ZrO₂, a dopagem com terras raras proporciona melhor capacidade de armazenamento de oxigênio, propriedades redox e resistência térmica. A entrada de íons terras raras, geralmente para cada dois íons trivalente que substituem Ce⁴⁺ uma vacância de oxigênio é necessária para o equilíbrio de carga. Além disso, o raio iônico dos elementos terras raras são maiores do que Zr⁴⁺ (0,084 nm) o que geralmente confere uma maior estabilização da estrutura do tipo cúbica [43].

Em estudo realizado por Prasad *et al.*, [6] sintetizou nanopartículas de óxidos tripos Ce_{0,65}Zr_{0,25}RE_{0,1}O_{2-δ} (RE= terra rara) sendo as seguintes terras rara: Pr, Tb, Sm, Gd, La, Nd, e Eu, calcinados a 600° C, utilizados na oxidação de CO. Os óxidos apresentaram resultados interessantes a respeito da área de superfície, tamanho de partículas e ganho de vacâncias de oxigênio. Os óxidos ternários contendo La e Sm com área superficial de 65 e 62 m²/ g respectivamente foram os únicos que apresentaram área maior quando comparados ao óxido duplo Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ} com 52 m²/ g. Quanto ao tamanho de partículas os óxidos contendo Tb, Gd, Eu, Nd e Pr apresentaram 21,1; 18,4; 21,6; 18,4 e 19,2 nm respectivamente, sendo maiores que o óxido duplo com 16,6 nm. A respeito do ganho vagas de oxigênio os elementos Pr e Tb na rede de céria-zircônia aumentaram a concentração de vacâncias de oxigênio em 73,9% e 70,6% correspondendo a um aumento de 3-4 vezes, enquanto que os demais elementos o aumento foi entre 30-40 %. Quanto à atividade catalítica na oxidação de CO os óxidos contendo o metal terra rara se mostraram mais eficiente em comparação a ao óxido contendo apenas cério e zircônio, sendo o óxido Ce_{0,65}Zr_{0,25}Pr_{0,1}O_{2-δ} o que apresentou melhor atividade chegando a 100% de conversão a 300°C, seguido do óxido contendo Tb ambos foram os que apresentaram maior percentual de vacâncias de oxigênio o que é fundamental na oxidação do CO, funcionando como sítios ativos, quando na ausência de alimentação de oxigênio, dessa forma ocorrendo o consumo de oxigênio da rede e deixando uma lacuna.

Os óxidos mistos contendo metais cério e cobre (CuO-CeO₂) tem sido bastante utilizado como um substituto aos metais nobres utilizado na oxidação do CO, devido ao alto custo e disponibilidade limitada [55]. Liu *et al.*, [56] comprovam a alta atividade

catalítica na conversão de CO e seletividade de oxigênio para os óxidos CuO-CeO₂ sendo respectivamente 96% e 97% com 1% de O₂ e sem a presença de água e de CO₂ em 145°C é com a presença de 10% de água e 20% de CO₂ tem-se 99 e 65% em 165°C. A alta atividade catalítica e a seletividade são devido ao teor de cobre sendo em torno de 5 a 30%, uma vez que o excesso ocorrerá um aumento do tamanho das partículas e a temperatura de calcinação, que apresentou maior atividade em 650°C. Alguns fatores influenciam na diminuição da seletividade e aumento da conversão é o conteúdo de O₂ em temperatura de reação acima de 145°C, e a presença de água e do CO₂ que possui forte interação com a superfície do catalisador.

A modificação do catalisador Cu-Ce/y-Al₂O₃ a partir da impregnação com a entrada de um metal de transição relatada por Park *et al.*, [57], no presente estudo tendo modificado com 0,2% em peso de cobalto resultou em um aumento da atividade em presença de CO₂ em uma faixa de temperatura mais ampla por volta de 190-230°C, na conversão 99% de CO enquanto que sem a presença de Co caiu para 20°C essa faixa ficando em 190–215°C, a respeito da seletividade foi reduzida em ambos catalisadores porém foi maior também com a presença de Co ficando de 94% (150°C) para 83% (190°C) sem a presença de Co 80 % (175°C) a 70% (190°C) o que indica que o cobalto pode promover a transferência de oxigênio na oxidação seletiva de CO.

Como já relatado a respeito dos óxidos contendo cério e zircônio, eles melhoraram a capacidade de armazenamento de oxigênio comparado a céria pura. Entretanto, a inserção de cobre para obtenção de óxidos ternários Ce-Zr-Cu possui várias aplicações na catálise heterogênea, tais como na produção de hidrogênio, oxidação seletiva de CO, redução de NO entre outras. De acordo com a literatura para que se tenha um aumento significativo da atividade catalítica a quantidade Cu incorporado ao CeO₂ está na faixa de 10 a 20% ou próximo em massa, talvez devido ser quantidade de cobre limitada que pode ser dispersa em céria ou zircônia sem que forme fases separadas de CuO [58].

De acordo com Huber *et al.*, [58] o melhor desempenho catalítico para óxidos contendo Ce, Cu e Zr é obtido com a composição 40-50% dos átomos de cério substituídos por átomos de Cu e Zr em razões equimolares, dessa forma tendo uma razão atômica Cu: Ce: Zr ≈ 1: 2: 1. Neste estudo foi sintetizado óxidos contendo Cu, Ce e Zr na composição 0,23:0,54:0,23 obtendo nanopartículas de 3-5 nm e área superficial entre 89,28 a 170,65 m²/ g, em diferentes condições quanto a variações no tipo de síntese, temperatura e tempo de síntese e de calcinação entre outras, porém para o

óxido calcinado a 350°C por 2 horas foi o que teve o resultado composição mais próximo com a composição desejada tendo Cu: Ce: Zr = 0,23:0,54:0,22, quanto a área superficial específica e o tamanho de partículas foram 154,42 m²/g e 3,6 nm respectivamente. Uma característica bastante importante que foi observada foi a redutibilidade, a qual foi visualizada uma pequena perda de peso em temperatura < 200° C, porém nessa temperatura a redutibilidade é baixa para os óxidos céria-zircônia, sendo, portanto, essa redução atribuída principalmente para a redução do óxido de cobre e também do Ce.

2.3.6 Óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ impregnados com cobre

Por muito tempo óxidos metálicos a base cério foram utilizados em diversas aplicações devido suas propriedades tais como redox, ácido base, alta capacidade de armazenamento oxigênio entre outras, no entanto afim de melhorar essas propriedades e conseqüentemente promover aumentos na atividade catalítica foram realizados dopagens, incluindo outros metais de transição. Como já relatado anteriormente sobre a dopagem com Zr⁴⁺ e todos os seus benefícios para óxidos a base de CeO₂, a zircônia (ZrO₂) por muito tempo foi utilizada como suporte em catalisadores devido sua alta estabilidade térmica e acidez superficial. Nesse sentido a dopagem com Zr⁴⁺ nos óxidos de céria dão origem a óxidos mistos CeO₂-ZrO₂ os quais foram muito utilizados como catalisadores mássicos de óxidos mistos também passou a ser utilizado como um suporte para impregnação de outros metais como é o caso do cobre [7].

Parvas, Haghghi e Allahyari [59] em estudo sobre a degradação de fenol via oxidação de ar úmido sintetizou nanopartículas de CeO₂-ZrO₂ impregnado por cobre de 0, 5, 10, 15 e 20% em peso apresentando tamanho médio de partícula entre 30,7; 39,8; 42,7; 46,3 e 52,9 nm respectivamente. Quanto à degradação do fenol apenas o suporte não se mostrou tão ativo na oxidação convertendo apenas 11,4% em 160°C em comparação aos nanocatalisadores contendo o cobre impregnado ao suporte em 5, 10, 15 e 20 % tendo uma conversão de respectiva de 42,1; 48,3; 51,0 e 56,3% após 180 minutos.

Dong, Zou e Lin [55] sintetizaram óxidos mistos contendo CeO₂, ZrO₂ e CuO por métodos sol-gel, coprecipitação e impregnação sendo esta última com duas possibilidades uma com apenas o CeO₂ sendo o suporte para o cobre e para o zircônio e outra o suporte sendo o óxido misto CeO₂-ZrO₂ utilizados na oxidação do CO. O

óxido pelo método sol-gel teve a melhor atividade catalítica com 99,42% de conversão de CO a 160°C os demais métodos tiveram sua conversão máxima com temperaturas acima de 160°C, o método de coprecipitação e o de impregnação com o CeO₂ como suporte tiveram conversão máximas de 99,62 e 99,32% respectivamente em temperaturas 180 e 200°C. O método de impregnação utilizando o CeO₂-ZrO₂ como suporte para o cobre apresentou conversão um pouco inferior aos demais métodos aproximadamente 98% em 200°C.

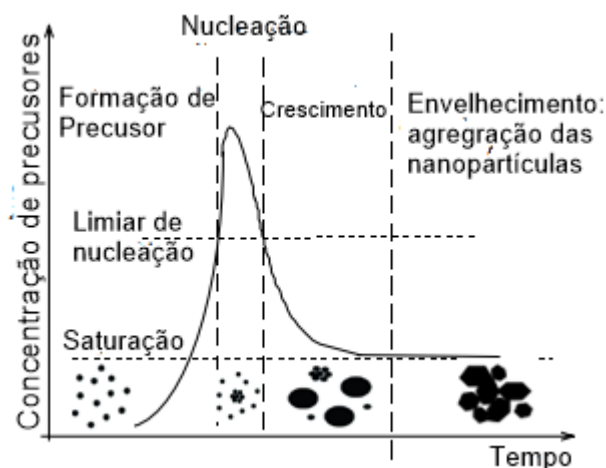
2.3 SÍNTESE DE ÓXIDOS MISTOS NANOESTRUTURADOS

Atualmente têm sido realizados diversos tipos de sínteses para a obtenção de materiais nanométricos com uma ampla gama de tamanhos e composição química. Em geral os métodos podem ser classificados em químicos e físicos. Os químicos são os mais utilizados devido possibilitar a escolha da razão entre os átomos, assim como da temperatura e, consistem na combinação de átomos, os quais formam aglomerados, que resultam em nanopartículas. Quanto aos métodos físicos, a síntese parte de materiais de maior granulometria para chegar a partículas de tamanho nano, isto é inicialmente os materiais são projetados em uma escala grande (macroscópicos) e em seguida ocorre uma redução nas suas dimensões laterais que é usado para transferir padrões nanométricos para os materiais macroscópicos, por sua vez o controle do tamanho e da morfologia são dificultados [13, 16].

Os métodos físicos utilizam de técnica de cima para baixo, isto é, partem de um material de escala macroscópica ou microscópica para chegar à escala nanométrica por meio de interações físicas como a litografia, estampagem mecânica, impressão manométrica e fotolitografia. Quanto aos métodos químicos utilizam a abordagem de baixo para cima, com já explicado há um controle nesse sentido o que ocorre é um controle sobre o arranjo de átomos e moléculas para obter estruturas de escala maior [16].

Dentre os métodos químicos o sol gel é bastante utilizado no preparo de nanopartículas, são semelhantes aos métodos de precipitação ambos consistem em síntese partindo da solução que compreendem 4 estágios importantes: formação do precursor, nucleação, crescimento e envelhecimento, processo ilustrado no gráfico da figura 9 [2,29].

Figura 9: Concentração de precursores contra o tempo para a nucleação, crescimento e envelhecimento de nanopartículas preparadas por métodos de fase de solução.



Fonte: Adaptado [2, 29]

A respeito da dimensão do tamanho das partículas de óxidos metálicos para fins catalíticos, assim como sua morfologia, propriedades físico-químicas e o estado de dispersão dos componentes ativos são influenciados diretamente pelo método de preparação [7].

Damma Devaiah *et al.*, [13] descreveram variados métodos de sínteses para obtenção de óxidos mistos de céria-zircônia nanoestruturados que também atendem aos óxidos triplos contendo o cobre. Já se tem conhecimento da síntese de óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ pelos métodos de coprecipitação, [7,8,9,55] sol gel, [7,55] precipitação, [9] hidrotérmico, [7], entre outros. Os óxidos $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ por sua vez foram sintetizado por impregnação [7, 59, 55] e por deposição-precipitação [60] uma vez que é referente a um catalisador de óxido misto suportado.

2.3.1 Métodos de síntese dos óxidos metálicos

2.3.1.1 Método de Coprecipitação

A coprecipitação envolve a precipitação simultânea de dois ou mais precursores, e apresenta como requisito essencial a solubilidade semelhante entre os cátions

metálicos envolvidos para que seja obtida uma alta homogeneidade no material resultante. Este método se baseia na mistura de cátions e ânions em proporções que excedam o produto de solubilidade, ocorrendo uma mudança no pH da solução. O método é bastante empregado na síntese de óxidos, sendo exclusivo para os óxidos binários e ternários [13, 61]. Na coprecipitação substâncias solúveis são incorporadas aos precipitados durante sua formação, podendo ocorrer de três formas distintas: Adsorção superficial, por oclusão e por inclusão [61].

Na coprecipitação por adsorção superficial, ocorre um acúmulo de uma substância em uma interface, nesse sentido o precipitado formado tende a arrastar substâncias estranhas. Quanto à coprecipitação por oclusão ocorre quando uma substância adsorvida fica presa dentro do cristal à medida que ele cresce. Isso ocorre devido a uma obstrução em um determinado instante, essa obstrução são fendas de imperfeição no cristal. Nesse caso a coprecipitação pode ocorrer pelos íons da rede cristalina ou pela água. A respeito da coprecipitação por inclusão ocorre um defeito cristalográfico devido à substância ocupar um local na rede de cristal do transportador [61].

Zhang *et. al.*, [7] em estudo a respeito da caracterização de superfície de catalisadores CuO-CeO₂-ZrO₂ para redução catalítica seletiva de NO com NH₃, faz uma comparação entre os métodos IP, CP, HT e SG. Nesse estudo o método coprecipitação revela ser melhor que os demais quanto são consideradas as caracterizações da área superficial, volume de poro e a atividade catalítica. A área superficial de 69,88 m²/g, foi quase 4 vezes maior que àquela resultante pelo método sol-gel, que foi de 19,30 m²/g, Essa tendência também foi observada com os resultados de maior volume de poro e tamanho de poro, obtendo 0,112 cm³/g e 5,46 nm, respectivamente. O catalisador sintetizado pelo método de coprecipitação apresentou a maior atividade para a redução catalítica seletiva-na conversão de NO, chegando a quase 100%, na faixa de temperatura de 125-180°C.

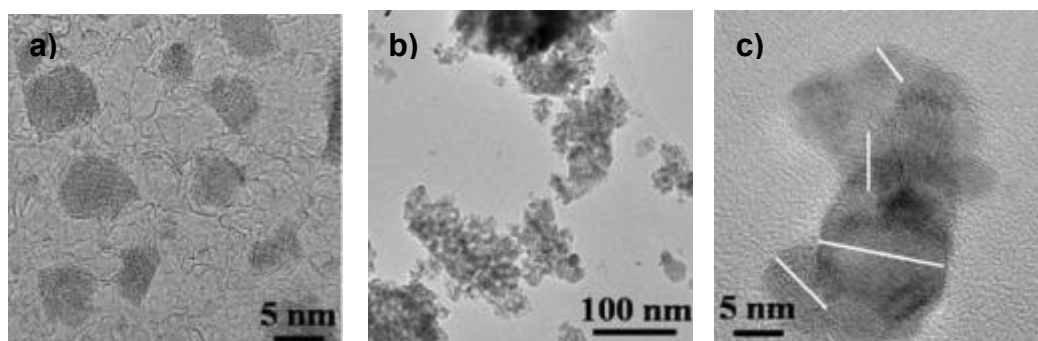
2.3.1.2 Método Sol-Gel

O método Sol-Gel é amplamente utilizado no preparo de materiais como polímeros inorgânicos ou cerâmicas. A incorporação deste método no preparo de óxidos envolve a formação de uma solução coloidal seguido da formação de uma estrutura de rede que é o gel [13,62]. Este método é bastante utilizado no preparo de óxidos devido à boa homogeneidade dos precursores, o que garante uma maior interação

entre as espécies envolvidas para a formação do sólido desejado. Apresenta como vantagens a possibilidade do controle da composição, textura, homogeneidade e propriedades estruturais pela otimização de variáveis como o pH, a estequiometria dos reagentes e a quantidade água, o tempo e a temperatura de síntese resultando na obtenção de óxidos, sendo estes formados por partículas uniformes de tamanho pequeno e morfologia variada [13].

Bujor, Célérier e Brunet [63] sintetizaram nanopartículas esféricas de CZ pelo método do epóxido sol-gel, na razão molar Ce:Zr= 0,5:05 calcinadas em 350°C com os tamanhos entre 2 e 8 nm (figura 10 a) e em 600°C variando de 3 a 17 nm. (figura 10 b e c). O aumento da temperatura de calcinação resultou em uma aglomeração entre as nanopartículas como podem ser observados nas figuras 10 a e 10 c.

Figura 10: Imagens MET de nanopartículas esféricas de CeO₂-ZrO₂: a) Calcinada em 350° escala de 5nm. b) e c) calcinadas em 600°C escala de 100 nm e 5 nm.



Fonte: Adpatado de [63]

2.3.1.3 Método Precipitação

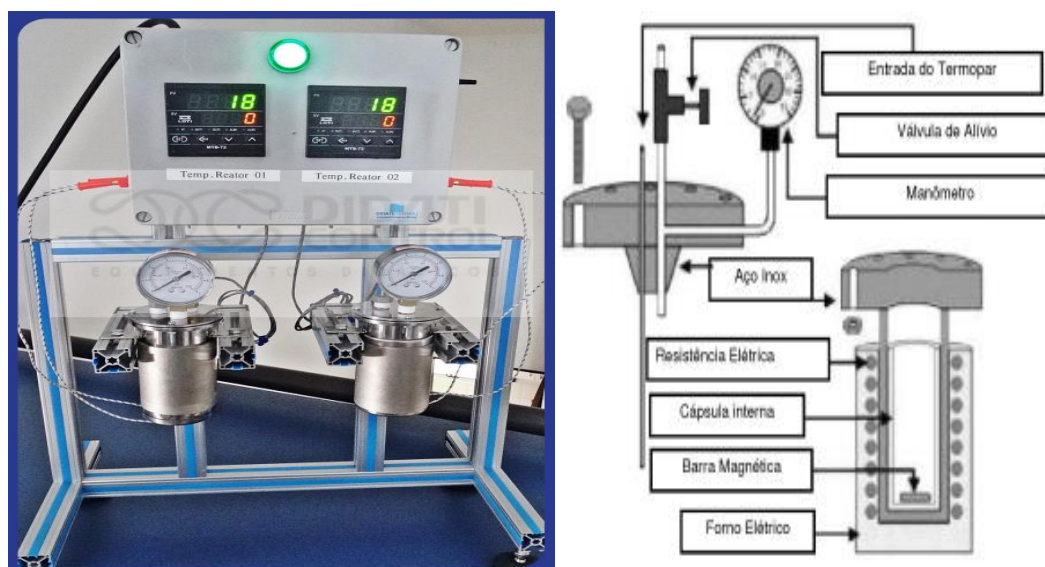
O método de precipitação é o mais comum no preparo de óxidos nanométricos. Em resumo, consiste na adição gota a gota de solução alcalina em uma solução homogênea contendo os precursores metálicos, até atingir o pH desejável. Para que ocorra a precipitação é essencial a condição de supersaturação na reação que envolve os precursores e o agente de precipitação (NaOH, KOH, NH₄OH, etc). A respeito do tamanho da partícula e sua morfologia, estes são regidos pela nucleação que ocorre na adição da base, processo denominado de primário, e posteriormente do crescimento, no qual as partículas nucleadas sofrem a agregação de Ostwald,

resultando em partículas estáveis. Entretanto a nucleação e o crescimento são dependentes do tipo de agente de precipitação, pH, temperatura, concentração dos reagentes e da taxa de agitação. Posteriormente a esse processo de precipitação as partículas são envelhecidas, filtradas, lavadas e secas, e por fim calcinadas para obtenção dos óxidos [13].

2.3.1.4 Método Hidrotérmico

A síntese hidrotérmica é bastante utilizada quando é desejada a obtenção de nanomateriais em grandes quantidades. Este método consiste na reação entre a solução contendo os precursores e o agente precipitante (NaOH, KOH, NH₄OH, etc), em uma solução vedada, em um reator de aço com uma capsula interna de poliuretano (figura 11), aquecida acima da temperatura e pressão ambiente. Uma vantagem deste método é a facilidade na obtenção de morfologias variadas como do tipo haste, cubo, esférico, tipo flor entre outras, apenas com alterações nas variáveis temperatura, composição dos reagentes e tempo de síntese, entre outras [13, 64, 65].

Figura 11: Reator de síntese hidrotérmica com controle (à esquerda) e esquema a respeito das partes do reator (a direita)

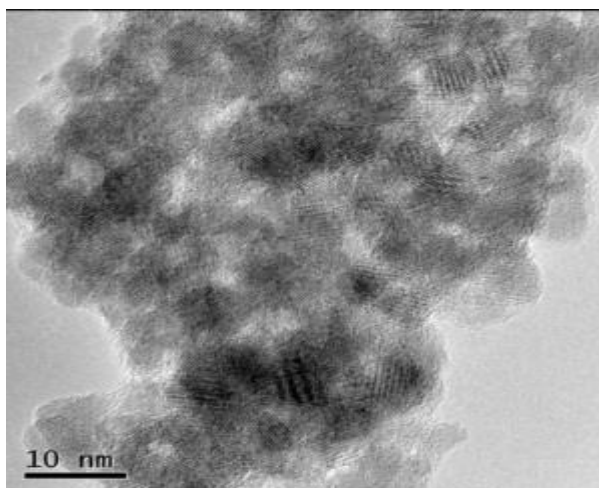


Fonte: [65,66]

Tsoncheva *et al.*, [67] em trabalho sobre o efeito do procedimento de preparação na formação de catalisadores de óxido misto de céria-zircônia nanoestruturados para oxidação de acetato de etila, onde faz uma comparação entre o método

precipitação homogênea com ureia e o método hidrotérmico em diferentes razões molares para Ce e Zr. Sintetizaram nanopartícula esféricas (figura 12) entre 5-14 nm, de CZ pelo método hidrotérmico onde a conversão de acetato de etila teve melhor atividade catalítica para os óxidos mistos nas razões molares Ce:Zr= 3:7 e 9:1 em comparação a céria pura.

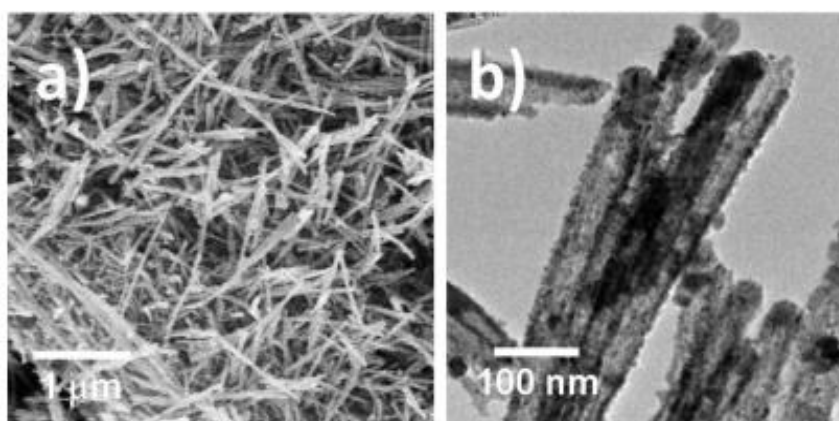
Figura 12: Imagens MET de nanopartículas esféricas de CeO₂-ZrO₂.



Fonte: [67]

Chen *et al.*, [68] sintetizaram via método hidrotérmico nanotubos de óxidos CeO₂- ZrO₂ (figura 13 a) de comprimentos médio até 100 nm (figura 13 b) os quais apresentaram melhor atividade catalítica na reforma de etanol com seletividade para H₂ de 110% a em comparação a nanopartículas de céria pura 90%, devido apresentarem mais superfícies expostas com facetas nos planos *hkl* 100 e 110.

Figura 13: Imagens MEV e TEM de nanotubos de óxidos CeO₂-ZrO₂. a)Escala de 1 µm . b) Escala de 100 nm.



Fonte: Adaptado de [68]

Na comparação entre os métodos IP, CP, HT e SG em estudo publicado por Zhang, et.al.[7] citado anteriormente a respeito do método hidrotermal foi o segundo melhor catalisador CuO-CeO₂-ZrO₂ ficando atrás apenas do método coprecipitação, em tamanho de área de superfície e volume de poro, porém na atividade de redução catalítica seletiva para a conversão de NO em 200°C ele apresentou a maior conversão quase 100% e a medida que a temperatura aumenta o método hidrotermal continua tendo maiores percentagem de conversão.

2.3.1.5 Método Impregnação

A síntese por impregnação ou também chamada de impregnação úmida envolve três etapas (i) contato entre o suporte com a solução de impregnação; (ii) secagem do suporte a fim de remover o líquido embebido e (iii) decomposição térmica seguida da ativação. Uma variação da impregnação é a co-impregnação na qual consiste na adição direta da solução dos sais percussores em um suporte, nesse sentido quando a solução tiver mais de um metal para obtenção de um óxido duplo em seguida são realizadas as etapas de secagem e calcinação. Outra variação da síntese de impregnação é a precipitação por deposição nesta envolve a presença de um precursor metálico altamente solúvel em outra substância de menor solubilidade que precipita de forma específica em um suporte e não na solução, onde a precipitação é alcançada com o aumento do pH da solução. A solução de ureia é recomendada em relação a álcalis para precipitação devido sua decomposição lenta a 90°C tendo como consequência uma concentração uniforme de hidroxilas resultando em uma precipitação homogênea [13, 69].

Zhang *et al.*, [7] em estudo realizado a respeito da caracterização superficial de catalisadores CuO-CeO₂-ZrO₂ para redução catalítica seletiva de NO com NH₃ faz uma comparação entre métodos sendo um deles a impregnação. Com área superficial de 26,32 m²/g e tamanho de poro 4,02 nm teve um desempenho catalítico inferior aos métodos de coprecipitação e hidrotérmico, no entanto apresentou boa performance atingindo quase 100% da conversão de NO em temperatura próximo a 200°C e apresentou boa seletividade a N₂ ficando atrás apenas do método de coprecipitação, no entanto os óxidos nos diferentes métodos diminuem a seletividade ao chegar em aproximadamente 90% em 200°C.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS

Para as caracterizações dos óxidos mistos são comumente utilizadas as seguintes técnicas instrumentais DRX, ICP, XPS, adsorção-dessorção de N₂ (caracterização das propriedades texturais), DTA, TGA, FTIR, H₂-TPR, MEV e MET. [7, 8, 9, 55, 58, 59 60,70] A caracterização dos óxidos metálicos é realizada de acordo com finalidades específicas: Composição química elementar; natureza e estrutura cristalina; textural; superfície ativa e propriedades eletrônicas [71, 72].

2.4.1 Composição química elementar

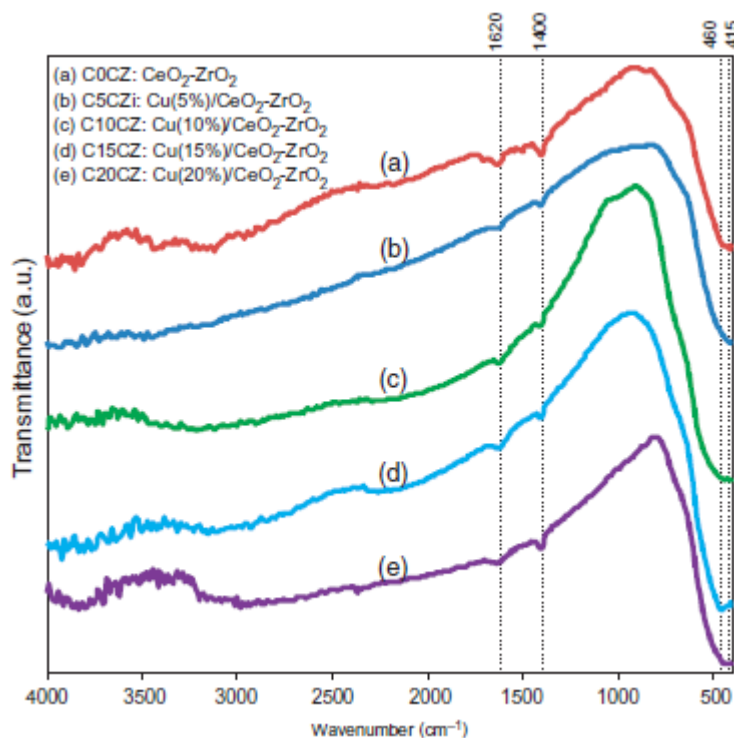
A caracterização quanto à composição química elementar é muito importante que seja realizada devido à necessidade de conhecer a composição real do material sintetizado, para que possa comprovar se as quantidades referentes a cada elemento estão próximas daquelas propostas pela síntese, assim como também identificar a presença de contaminantes, caso existam. Para essa caracterização podem ser utilizadas diferentes técnicas instrumentais, como a fluorescência de raios X, espectrometria de emissão, absorção atômica, espectrometria de chama, etc. Todas essas técnicas dão a composição média dos vários elementos presente em um catalisador [71, 72]. Uma técnica comumente utilizada é a Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES- Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) também conhecida por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES- Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) , devido a possibilidade de uma análise multielementar, sequencial, rápida, de alta sensibilidade com limite de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 µg. L⁻¹ [8, 58, 70].

Huber *et al.*, [58] em estudo sobre a preparação e caracterização de catalisadores de óxido misto de Cu, Ce, Zr nanocristalinos de alta área superficial, ao definir a razão equimolar entre os cátions Cu:Ce:Zr aproximadamente 1:2:1 e a composição nominal(fração molar) sendo 0,23:0,54:0,23, após a calcinação em 350°C por 2 horas, com rendimento de 80% relatou a composição real por ICP-AES para Cu:Ce:Zr = 0,23:0,54:0,22 estando bastante próximo, significando que seu método foi satisfatório quanto a composição elementar referente ao óxido desejado.

2.4.2 Natureza e estrutura cristalina

Para esta finalidade inclui técnicas que visam o estudo a respeito de particularidades das composições químicas quanto à natureza e estrutura cristalina como é o caso da espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-, Fourier-transform infrared spectroscopy) e espectrometria Raman que apresentam informações quanto à presença de grupos químicos presente. A seguir temos um espectro de FTIR (figura 14) para o óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ na proporção molar de Ce:Zr= 3:1 pelo método de coprecipitação e com impregnação de Cu em 0, 5, 10, 15 e 20% em peso, referente ao estudo realizado por Parvas, Haghighi e Allahyari [59] a respeito da caracterização físico-química e desempenho catalítico na degradação de fenol via oxidação de ar úmido sobre nanocatalisador $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$. As bandas de absorção em 1625 , 1400 e 415 cm^{-1} são referentes ao modo de vibração de deformação da água adsorvida, vibração de alongamento H—O e ligação metal-oxigênio metal (M—OM) respectivamente.

Figura 14: Espectro FTIR de óxidos $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com diferentes cargas de Cu em peso:



Fonte: [59]

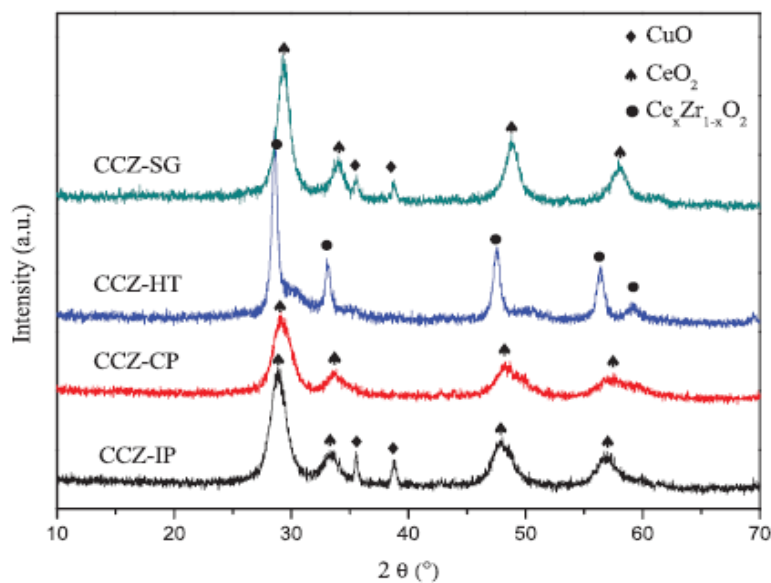
A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) informa a composição superficial, estados de valência dos elementos enquanto que a ressonância

paramagnética eletrônica (EPR) fornece informação quanto ao tipo de coordenação, a simetria de espécie paramagnética e seu estado de oxidação. A espectroscopia UV-Vis (ultravioleta –visível) e as técnicas de análise térmica também são utilizadas com fins de estudos a respeito da natureza e da estrutura de um material. No entanto a difração de raios-X(DRX) é a técnica mais utilizada, devido a sua acessibilidade por atender a diversas áreas [72].

A DRX consiste em incidir um feixe monocromático de raios-X sobre a amostra, a um comprimento de onda (λ) definido. Possuem duas técnicas principais, o método de pó onde os materiais estão na forma policristalina constituído de milhares de cristaltitos com dimensões de micrômetros ou menor e a difração de monocristal na qual os materiais estão na forma de monocristal com dimensões de dezenas de micrômetros ou maior. No método DRX de pó se identificam as fases, a determinação dos parâmetros e tipo de rede, enquanto que o DRX de monocristal permite a determinação completa da estrutura [16, 72].

As amostras na forma de pó são constituídas por um grande número de cristaltitos na qual sua orientação é aleatória tendo a possibilidade para que um plano hkl (índices de Miller) fique na condição de gerar uma difração no seu referente ângulo 2θ [20, 71]. Nesse sentido o que ocorre é que ao incidir o feixe de raios X na amostra gera um espalhamento em todas as direções, ocasionando a separação dos planos de átomos devido ao espaçamento de rede diferente dando origem a um cone de intensidade de difração. No entanto é necessário obter as posições dos vários cones de difração para que o DRX seja útil para análise, o que é possível através de um filme fotográfico ou detector de raios X o qual detecta as intensidades dos raios X ao cortar os cones em vários máximos de difração e registra em função do ângulo do detector produzindo um gráfico de intensidade em função de 2θ que é denominado difratograma [16, 20]. Na figura 15 temos os padrões de DRX de óxidos CuO-CeO₂-ZrO₂ obtidos pelos métodos SG, HT, CP e IP em estudo realizado por Zhang, et.al., [7]

Figura 15: DRX de CuO-CeO₂-ZrO₂ sintetizados pelos métodos SG, HT, CP e IP



Fonte: [7]

Através do difratograma de raios X pode ser determinado o tamanho dos cristallitos utilizando a equação Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

Onde K corresponde a constante de Scherrer de valor igual a 0,89, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,54 Å), β é a largura da banda de difração a meia altura dada em radianos e θ é o ângulo de difração também em radianos. Vale ressaltar que o tamanho de cristalito ou também chamado de domínios cristalinos não é referente ao tamanho da partícula, representa a extensão dos domínios coerentes, o tamanho destes está relacionado com a largura dos picos no espaço recíproco [73].

O método de raios X de pó é bastante relevante devido o padrão de DRX ser único para cada substância cristalina, que pode ser consultada no Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) servindo de confirmação para o padrão produzido por uma amostra desconhecida caso apresentem as mesmas reflexões [74].

A caracterização térmica trata dos métodos com temperatura programada que servem como base para delimitar condições de processos e estudos básicos. Estes métodos possuem finalidades que visam à compreensão dos fenômenos que ocorrem sobre as superfícies, tais como as reações superficiais e o mecanismo, formas de adsorção, cinética de dessorção e a identificação de sítios ativos. Também

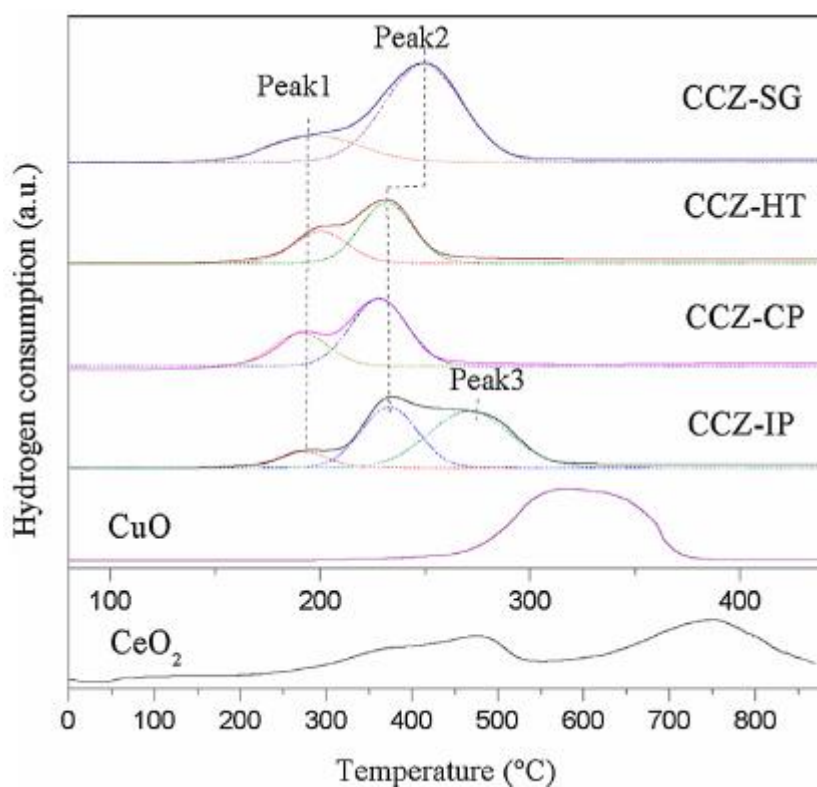
contemplam os objetivos que visam conhecer a estrutura do material estados de oxidação, graus de oxidação e redução de óxidos ou metais, respectivamente e sendo mais importante conhecer o processo de ativação dos catalisadores pela utilização de gases [20].

Para a caracterização de óxidos sejam eles simples ou mistos os métodos com temperatura programada normalmente utilizados são: Termodesorção programada (TPD), redução a temperatura programada (TPR), oxidação com temperatura programada (TPO), Calorimetria diferencial (DSC), termogravimetria e termodiferencial (TGA-DTA) e reação com temperatura programada (TPSR) [20].

Os métodos gravimétricos possuem como finalidades a determinação da variação (perda ou ganho) da massa mediante aquecimento com programação de temperatura [20]. A TGA e a DTA são realizadas geralmente, em paralelo, e ambas geram gráficos que informam a variação de peso de uma substância, decorrente da liberação de componentes voláteis, fusão, mudança de fases etc., em função da variação da temperatura. No entanto, DTA é mais precisa devido fazer o registro de forma contínua da diferença de temperatura entre a amostra e uma substância referente inerte [71,72].

O método de redução à temperatura programada (TPR) aparece com mais frequência e em muitos trabalhos como o único método de temperatura programada ou acompanhados dos TGA e DTA. Este método é utilizado principalmente para identificar os estados de oxidação a partir da redução de um óxido superior para um estado de oxidação inferior, ou de um óxido a um metal. Essa redução é ocasionada pela passagem de um gás normalmente o H_2 pelo catalisador com o aumento da temperatura, onde a composição do gás na saída do reator indica a taxa de redução [20]. Na figura 16 temos um gráfico de TPR- H_2 a respeito do estudo de Zhang *et al.*, [7] com os óxidos $CuO-CeO_2-ZrO_2$ obtidos por diferentes métodos SG, HT, CP e IP além deles é mostrado a redução para o CeO_2 puro com dois picos em torno de 480 e 750°C referente a redução de céria da superfície e em massa e para CuO com apenas um pico em 330° C. Quanto aos óxidos mistos vamos ter os picos fracos em torno de 190°C que representam as espécies de cobre bastante dispersas em interação com a céria e os picos fortes entre 200-250°C que são referentes a redução do Cu^{+2} na matriz do CeO_2 .

Figura 16: Padrões de TPR-H₂ para óxidos CuO-CeO₂-ZrO₂ sintetizados por SG, HT, CP e IP



Fonte: [7]

2.4.3 Textural

Técnicas utilizadas que visam caracterizar a textura dos materiais estão incluídos os seguintes métodos: Área superficial pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), e porosimetria via adsorção/dessorção de N₂, volume dos poros e distribuição de tamanho dos poros, difração de raios X e as técnicas de microscopia eletrônica [56].

A área superficial ou também chamada de área específica é uma determinação bastante importante pelo fato de que é nela que se processa a reação, neste sentido é nela que vai ocorrer a conversão dos reagentes em produtos sendo assim é desejado que materiais catalíticos possuam uma grande área superficial, como é o caso de zeólitas que podem atingir áreas de 800m²/g [4,71]. O método mais bem sucedido para a determinação da área é o de BET o qual se baseia na quantidade de um adsorvato (gases, geralmente N₂) na superfície de um sólido para formar uma monocamada, sendo assim a área corresponde a multiplicação da capacidade da

monocamada (unidade mol/g), a área ocupada por uma molécula de adsorvido e o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Esta caracterização utilizada para o cálculo da área pelo método B.E.T é denominada de adsorção de N_2 ou Ar. A quantidade de gás adsorvida pelo sólido é devido à interação entre eles, que é dependente da natureza do sólido. Através desta análise também pode ser determinada a estrutura porosa do catalisador, pela isoterma correspondente, a qual mostra a quantidade de gás adsorvida pela espécie catalítica em uma temperatura constante, em função da pressão do gás [71,72].

As isotermas auxiliam na determinação da distribuição e volume dos poros, de acordo com a literatura 6 tipos I, II, III, IV, V e VI (figura 17) de isotermas são bem características e definem a porosidade do catalisador. A isoterma do tipo I é característica de materiais microporosos (0,3-2 nm), as do tipo II e III está presente em sólidos não porosos ou macroporosos ($> 50 \text{ nm}$), as isotermas de tipo IV e V são encontradas em sólidos mesoporosos (2-50 nm) e a de tipo VI é referente a materiais não porosos [71,72].

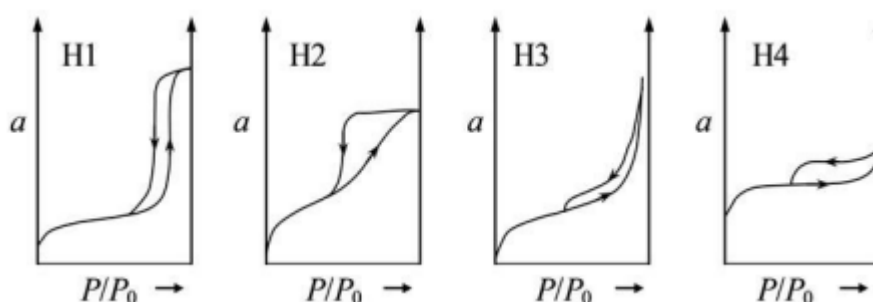
Figura 17: Classificação das isotermas segundo a IUPAC



Fonte: [75]

Um fenômeno denominado histerese aparece na isoterma, é o surgimento de ramos ocasionado pelo aumento da pressão ocorrendo condensação capilar nas paredes para o interior do poro [71]. Segundo a IUPAC as quatro principais são H1, H2, H3 e H4 mostradas na figura 18 a seguir.

Figura 18: Classificação da IUPAC para os tipos de histerese



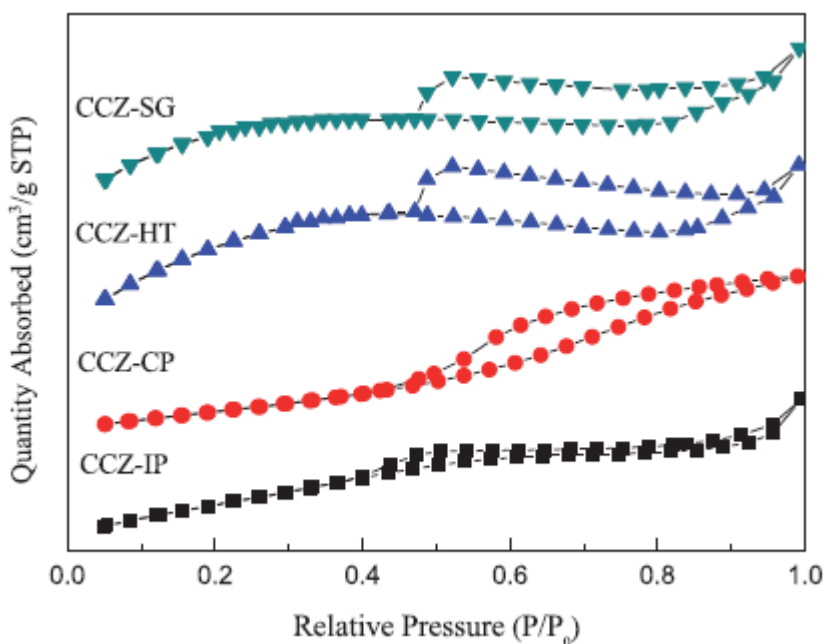
Fonte: [76]

Vale destacar que para a determinação e distribuição dos macroporos o método realizado é a porosimetria de mercúrio, uma vez que o método de adsorção de N_2 ou Ar. O volume dos poros pode ser calculado a partir das isotermas do tipo IV, mas também pode ser obtido por picnometria de He e Hg. A respeito da distribuição de tamanho de poros pode ser realizada pelo cálculo do tamanho a partir do volume dos poros ou usar valores tabelados [20,71].

No entanto o método BET as equações se enquadram dentro das isotermas II e IV e falham em materiais microporosos e em combinações de micro, meso e macro poroso como é o caso das zeólitas e carvões ativos. Diante desse fato surgiu uma nova concepção para isoterma padrão, sendo representada por apenas uma única curva conhecida como t-plot e dois métodos foram propostos um por Barret, Jayner e Halenda (BJH) o qual é possível determinar o volume e áreas de materiais mesoporos e o método t-plot desenvolvido por Lippens e De Boer, que permite a determinação de o volume de microporos e área externa e mesoporosa [20].

Na figura 19 temos as isotermas de N_2 adsorção-dessorção dos catalisadores CuO-CeO₂-ZrO₂ do estudo realizado por Zhang *et al.*, [7], onde é possível observar que os óxidos sintetizados em diferentes métodos exibem isoterma tipo IV e histerese H4 na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,5-1,0, indicando a presença de estrutura mesoporosa e uma pequena quantidade microporosa.

Figura 19: Isotermas de N₂ adsorção-dessorção dos óxidos CuO-CeO₂-ZrO₂ nos métodos SG, HT, CP e IP.



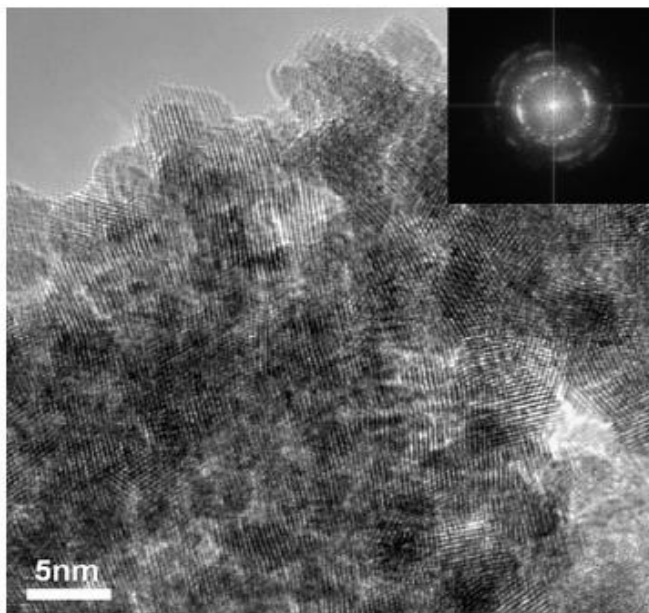
Fonte: [7]

As técnicas de microscopia eletrônica compreendem aspectos morfológicos, deste modo informam a morfologia e o tamanho das partículas. Com o avanço da nanotecnologia resultando na obtenção de partículas cada vez menores devido à melhora nas propriedades dos materiais catalíticos, os microscópicos óptico que possuem resolução máxima de 200 nm acabam sendo ineficientes para a visualização de estruturas menores que esse valor, dessa forma são utilizados os microscópicos eletrônicos que por sua vez utilizam feixe de elétrons condição que permite uma resolução muito maior. Duas técnicas são comumente utilizadas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) resolução e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A MEV pode chegar à resolução na faixa de 10 nm para os convencionais e os de alta resolução na faixa de 1-2 nm, enquanto que a MET podem chegar a resoluções cerca de 1 nm e entre 0,1-0,05 nm em condições otimizadas [20].

Em estudo realizado por Huber *et al.*, [58] na preparação de óxidos mistos contendo Cu, Ce e Zr nanocristalinos de alta área superficial por coprecipitação foi obtido nanopartículas cristalinas de tamanho entre 3 a 5 nm como é mostrado na imagem do MET (figura 20) com a escala em 5 nm. As nanopartículas apresentaram estrutura do tipo fluorita de acordo com o espaçamento entre as partículas individuais em

aproximadamente 3,1 Å que correspondem ao espaçamento de rede (1 1 1) do tipo fluorita em óxidos CeO₂ e mistos contendo Ce e Zr.

Figura 20: Imagem MET de óxido misto contendo Cu Ce Zr na escala de 5 nm



Fonte: [58]

2.4.4 Superfície ativa e propriedades eletrônicas

As quais compreendem a superfície ativa algumas já citadas anteriormente se enquadram também nesse grupo como a técnica espectroscopia de infravermelho e a ressonância paramagnética eletrônica, as demais são a cinética da quimissorção e a calorimetria (calor de adsorção). Quanto às propriedades eletrônicas as técnicas de caracterização realizadas são ressonância paramagnética eletrônica, condutividade e semicondutividade [72].

2.5 ÓXIDOS MISTOS NA CATÁLISE HETEROGÊNEA

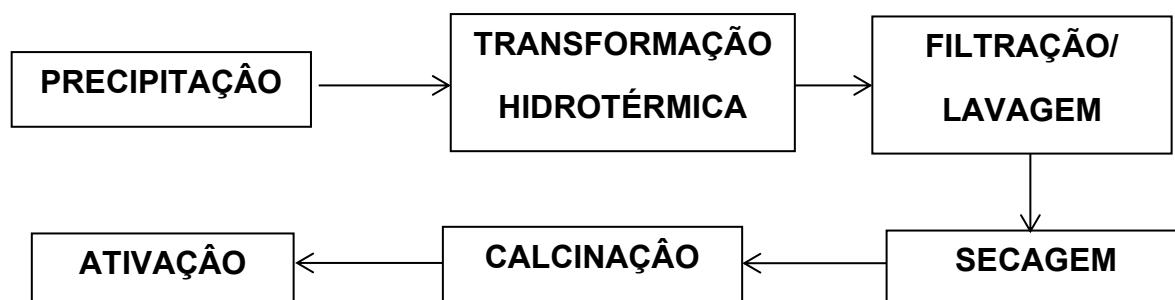
A catálise é o fenômeno em que ocorre a diminuição da energia de ativação em uma reação, pela presença de uma espécie catalítica [15]. Na catálise heterogênea, a substância denominada de catalisador encontra-se em fase diferente dos reagentes, sendo, na maioria das vezes, sólidos; enquanto os reagentes podem ser líquidos ou gases [16].

Estes sólidos em grande maioria correspondem aos óxidos mistos por possuírem propriedades redox, ácido-base em sua superfície, elevada área superficial e estabilidade térmica. Os catalisadores de óxidos metálicos que possuem metais de transição são predominantes devido seu baixo custo, sua seletividade e a facilidade na regeneração. Eles são bastante utilizados em reações orgânicas como oxidação, desidratação, desidrogenação e isomerização [77].

Os catalisadores heterogêneos representam aproximadamente 74% no mercado dos catalisadores, tendo como principal vantagem não se constituírem como um passivo ambiental, como é sucedido no caso dos catalisadores homogêneos, que após reação, requer etapas extras de separação e recuperação do catalisador, sendo estes processos de elevado custo [16,78].

Os óxidos mistos utilizados para catálise podem ser classificados quanto ao modo de preparo em: mássicos (uniformes) e em suportados (multifásicos). Quanto aos mássicos toda sua massa é constituída de substâncias ativas, isto é, toda sua área superficial atua como catalisador, sendo materiais com grandes áreas superficiais como é o caso das zeólitas que possuem área específica chegando a aproximadamente $800 \text{ m}^2 / \text{g}$, dentre outros óxidos metálicos tais como de bismuto e molibdênio, óxidos de cromo e zinco. No preparo destes catalisadores seguem as etapas gerais de precipitação, transformação hidrotérmica, filtração, lavagem, secagem, calcinação e ativação as quais podem ser vistas em sequência no fluxograma da figura 21 [16,71].

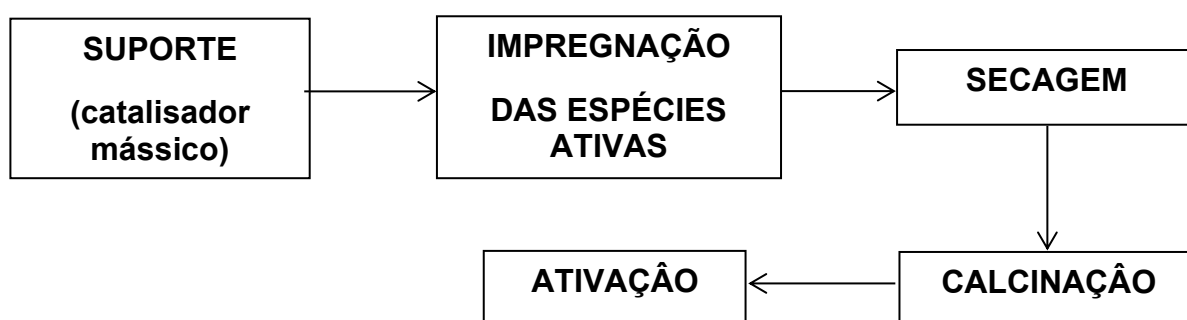
Figura 21: Fluxograma das etapas de preparação dos óxidos mistos mássicos



Fonte: Elaboração própria

No caso dos catalisadores suportados consistem em materiais que funcionam como um suporte sobre o qual um catalisador ativo é depositado. Os suportes mais utilizados são a sílica, alumina, sílica-alumina amorfas, zeólitas e o carvão ativado. Os óxidos metálicos também podem servir de suporte para metais e também para outro óxido, podendo o catalisador ser bifuncional caso o suporte seja ativo. O preparo compreende as etapas referentes ao preparo dos mássicos (suporte), seguido da impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação como pode ser observado no fluxograma as etapas de preparação dos catalisadores suportados na figura 22 [18,19].

Figura 22: Fluxograma das etapas de preparação dos óxidos mistos suportados



Fonte: Elaboração própria

2.5.1 Propriedades dos óxidos mistos para fins catalíticos

A obtenção de óxidos metálicos mistos usados para a catálise deve-se levar em consideração as propriedades associadas a uma aplicação específica, para que sejam eficientes. Entre as propriedades fundamentais destacam-se: (i) seletividade, (ii) atividade e (iii) estabilidade [71].

Para o setor industrial, a propriedade considerada como mais importante é a seletividade (i). O que ocorre, é que devido a existências de reações secundárias, é realizada uma comparação entre velocidades de reações do produto desejado e de produtos secundários; sendo que, um catalisador seletivo seria aquele que impede a formação de produtos indesejáveis, permitindo um bom rendimento do produto desejado. A atividade (ii) diz respeito à velocidade da reação na presença do catalisador que está ligada com a produtividade. E a estabilidade (iii) está relacionada com a vida útil catalisador de modo que seja longa. Logo, uma boa estabilidade diz respeito à

produtividade ao longo dessa vida útil, uma vez que durante o uso, com o passar do tempo, o catalisador tende a diminuir a seletividade e atividade [18].

Propriedades como: morfologia, resistência mecânica, estabilidade térmica, regenerabilidade, reprodutibilidade e, do mesmo modo, o preço, também precisam ser levadas em consideração, sendo mais de acordo com os fins específicos para cada catalisador [71,78].

De acordo Trifiro, 1998 [79] o uso dos óxidos mistos em processo catalíticos envolve propriedades físico-químicas específicas sendo as principais: propriedades redox, propriedades ácido e base como a acidez de Lewis e de Brønsted, coordenação de superfície, topologia de superfície, mobilidade oxigênio na estrutura e presença de defeitos Quanto aos catalisadores de óxidos metálicos de metais de transição Gawande *et al.*, [77] destacam que a atividade catalítica destes óxidos é devido a camada d parcialmente preenchida de íon metálico e a influência do campo ligante de óxido nesta camada.

As propriedades dos óxidos de metal único podem ser aumentadas quando na obtenção de óxidos mistos. Geralmente ocorre uma melhora da atividade e da seletividade em uma determinada reação. Tais aumentos são associados à formação de defeitos ou de sítios ácido forte de Brønsted uma vez que é necessária a presença de cátions de equilíbrio de carga [80].

2.5.2 Aplicações catalíticas de óxidos metálicos

Murciano *et al.*, [81] sintetizaram o CeO_2 em estudo a respeito da dependência da morfologia das partículas na atividade catalítica em reação de oxidação total do naftaleno. O estudo relacionou o efeito da concentração de NaOH (1 a 15M) e da temperatura (70 a 180°C). Para temperaturas < 100 °C e com concentração da base inferior a 10 M foram observadas nanopartículas de tamanho superior a 5 nm e não foram observadas nanoestruturas (nanobastões ou nanocubos). Em concentração de

NaOH >10M e temperatura inferior a 100°C tem-se as nanoestruturas 1D com diâmetro de ~7 nm e comprimento de 20-80 nm, porém o aumento da temperatura para 100°C em concentração 1M tem a presença de partículas < 5 nm. Com o aumento da concentração da base em temperatura constante de 100°C ocorre o aumento da concentração de nanobastões e como consequência uma diminuição de nanopartículas.

Em 150°C os nanobastões foram formados em uma ampla faixa de concentração e em 180°C há a presença principalmente dos nanocubos, mas em concentrações de base < 5M há a coexistência de nanopartículas e nanobastões. A respeito dos nanobastões o aumento da temperatura e da concentração resultaram no aumento do diâmetro e no comprimento em 70°C e 10M diâmetro médio de 7 nm e comprimento na faixa de 20–80 nm, enquanto que em 150°C em 15M o diâmetro ficaram na faixa 40-60 nm e comprimento em micrômetros. Quanto à atividade dos catalisadores na oxidação do naftaleno as nanopartículas possuíram maior atividade chegando a quase 100% de conversão em aproximadamente 200°C, seguido dos nanobastões com ≈ 40%, porém quando analisado a atividade por unidade área específica a morfologia mais ativa ficaram na ordem: nanobastões < nanocubos < nanopartículas [81].

As aplicações ambientais são bastante comuns para óxidos metálicos como na degradação de corantes. No estudo realizado por Sreeju, Rufus e Philip [82] que sintetizaram nanopartículas de CuO de aproximadamente 20 nm utilizadas na degradação catalítica dos corantes azul de metileno, laranja de metila, vermelho de metila e amarelo de eosina, utilizando como agente redutor o NaBH₄ teve os respectivos tempos aproximados de degradação completa de 12; 4; 4 e 4 minutos. E na degradação de nitrofenóis os isômeros 2-NP, 3-NP e 4-NP em excesso de NaBH₄ os tempos foram 4; 7 e 6 minutos respectivamente. Na degradação, entre o NaBH₄ e os corantes há um potencial redox intermediário, porém a presença de sítios ativos de superfícies proporcionados pela grande área (48,453 m²/g) de superfície das nanopartículas de CuO favoreceram as reações catalíticas. As nanopartículas de CuO ainda apresentaram atividade antimicrobiana contra *E. coli* e *S. aureus*.

Outra área de aplicação dos óxidos é como eletrocatalisadores [83]. Pan *et al.*, [84] em estudo com óxidos Co_{1-y}Ce_yO_x amorfos suportado em substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor como um eletrocatalisador de alto desempenho para evolução de oxigênio. A entrada do Ce otimiza o óxido CoO_x, com

a decorrência dos efeitos sinérgicos de fatores geométricos e eletrônicos. A presença de Ce aumentaram a atividade catalítica quando o teor é inferior a 60% devido a modificação da área de superfície, do conteúdo de Co^{3+} e da força de ligação metal-OH

Fominykh *et al.*, [85] sintetizaram nanopartículas entre 1,5-3,8 nm de óxidos de níquel dopado com ferro até 20% como eletrocatalisadores altamente eficientes para divisão de água alcalina. A diminuição do tamanho das partículas se deu com o aumento do teor de Fe e a atividade catalítica era aumentada da mesma forma, porém sendo 10% um teor ótimo de Fe, conferindo ao óxido maior atividade de oxidação eletrocatalítica em meios básicos, tendo uma frequência de rotação de $1,9 \text{ s}^{-1}$, a qual corresponde a mols de oxigênio que evoluíram por segundo por sítio ativo, em super potencial de 300 mV. No entanto os teores de 15% e 20% as frequências diminuem para $0,39$ e $0,33 \text{ s}^{-1}$ respectivamente. E em comparação ao óxido NiO não dopado nanoestruturado a frequência fica em $0,55 \text{ s}^{-1}$.

Os óxidos metálicos são bastante utilizados na obtenção de biocombustíveis, uma vez que é crescente a demanda por fonte de energias renováveis provenientes da biomassa devido a vários problemas quanto ao uso de energia por combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Problemas esses que vão desde econômicos com a alta inflação nos preços do petróleo, a preocupação com a futura crise de energia, uma vez que é limitada a quantidade de tais combustíveis fósseis e os problemas ambientais referentes aos poluentes emitidos quando na queima desses combustíveis, como nas emissões diárias de gases tóxicos como CO_x , NO_x , SO_x e hidrocarbonetos pelas indústrias e automóveis [10,23].

Na literatura vários óxidos metálicos já foram utilizados na obtenção de biodiesel via transesterificação ou esterificação de ácidos graxos livres ou triacilgliceróis em ésteres alquílicos. Hussain *et al.*, [12] sintetizaram nanopartículas dos óxidos misto CuO-CeO₂ e CuO-NiO utilizados para a produção de éster metílico de ácido graxo a partir de óleo de cozinha residual, obtendo uma conversão de 92,59% dos triglicerídeos nos respectivos ésteres metílicos. Caland *et al.*, [86] apresentou estudos com o catalisador CuO-Al₂O₃, o qual apresentou conversão de 84% na transesterificação via metanol do óleo de babaçu. Thitsartarn e Kawi [10] sintetizaram o óxido misto CaO-CeO₂ para a transesterificação do óleo de palma e metanol, para obtenção de biodiesel com uma conversão > 90% em duas horas. Yu *et al.*[11] em estudo realizado com

o óxido CaO-CeO₂ em diferentes razões molares de Ce/Ca (0,05; 0,10; 0,15 e 0,20) e calcinado nas temperaturas 773, 873, 973 e 1073 K, foram empregados na-reação de transesterificação do óleo da *Pistacia chinensis* para biodiesel, sendo o catalisador com a razão 0,15 e calcinado em 973 K o que apresentou melhor atividade catalítica com rendimento de 91%, o qual foi regenerado após cinco ciclos de reuso

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados na preparação dos óxidos estão listados na Tabela 1. É válido ressaltar que os reagentes utilizados foram de grau para análise (P.A) e não foi realizada purificação prévia.

Tabela 1: Reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Pureza	Procedência
Sulfato de amônio cério IV dihidratado	$(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99%	Merk
Oxicloreto de zircônio IV octahidratado	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	99%	Neon
Nitrato de cobre II Trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	98%	Dinâmica
Ureia	NH_2CONH_2	99,49%	Neon

Fonte: Elaboração própria

3.2 SÍNTESE DE ÓXIDO MISTOS A BASE DE CÉRIA

A proposta de síntese dos óxidos mistos a base de céria contendo cério, zircônio e cobre, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ e $\text{CuO /CeO}_2\text{-ZrO}_2$ priorizou o método de coprecipitação homogênea com ureia descrita por Huber *et al.*, [58] e o método sonoquímico preconizado por Yu *et al.*, [87]. No entanto para o planejamento da síntese de óxido $\text{CuO /CeO}_2\text{-ZrO}_2$, foi proposta uma preparação em duas etapas, sendo a primeira a formação do suporte do tipo óxido misto $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, a qual compreende uma coprecipitação homogênea com ureia precedido de sonicação em banho ultrassom. Já a segunda etapa, consiste uma impregnação com solução de sal de cobre baseada em Parvas *et al.*, [59].

3.2.1 Síntese do óxido misto a base de céria (CeO₂-ZrO₂-CuO)

Para a síntese do óxido misto contendo os metais Ce, Zr e Cu foram utilizados os precursores (NH₄)₄Ce(SO₄)₄·2H₂O, ZrOCl₂·8H₂O, e Cu(NO₃)₂·3H₂O para a formação do óxido CeO₂-ZrO₂-CuO na razão molar Ce:Zr:Cu= 0,72: 0,19: 0,09 para uma solução de 0,01054 mols (solução dos precursores) em solução de ureia 0,09037 mols, sendo preparado por coprecipitação homogênea e pelo método sonoquímico.

3.2.1.1 Coprecipitação homogênea com ureia (CeO₂-ZrO₂-CuO)

.A mistura reacional foi preparada pela adição da solução dos precursores na solução de ureia para um total de 200 mL, em seguida foi realizada a homogeneização e mantida em banho de óleo a aproximadamente 95°C em chapa aquecedora sob agitação magnética até a máxima evaporação. Após o tempo estipulado o produto formado foi deixado em repouso durante a noite. O produto formado foi lavado com água destilada e filtrado a vácuo. O sólido obtido, juntamente com o papel de filtro, foram armazenados em placa de Petri e colocados em um dessecador sob vácuo por 24 horas, e seco por mais duas horas a 100°C em mufla. Por fim, as amostras foram separadas para calcinação em temperaturas de 350 e 550°C por duas horas. As amostras foram codificadas de CZC 1

3.2.1.2 Sonoquímico (CeO₂-ZrO₂-CuO)

Para esta metodologia inicialmente a mistura reacional foi mantida em banho ultrassônico por 3 horas em temperatura aproximada de 75°C e deixada em repouso durante a noite. Em seguida foi repetido o processo realizado na coprecipitação homogênea do item 3.2.1.1. A amostra foi codificada de CZC.2

3.2.2 Síntese do óxido CuO/ CeO₂-ZrO₂

3.2.2.1 Sonoquímico (CeO₂-ZrO₂)

Para a síntese do óxido misto Céria-Zircônia foram utilizados os precursores (NH₄)₄Ce(SO₄)₄.2H₂O e ZrOCl₂.8H₂O de acordo com a razão molar Ce:Zr= 0,8:0,2 para a formação do óxido Ce_{0,8}Zr_{0,2}O₂, sendo considerado um total de 0,0219 mols para a massa dos precursores utilizados com relação à 0,438 mols de ureia. A mistura reacional foi preparada pela adição da solução de ureia na solução dos precursores para um total de 200 mL, e realizada a homogeneização. Em seguida foi realizado o procedimento igual no item 3.2.1.2, primeiro a mistura reacional em banho ultrassônico seguido do procedimento da coprecipitação. As amostras foram denominadas de CZ. Todas as amostras foram calcinadas em 550°C por duas horas.

3.2.2.2 Impregnação (CuO/ CeO₂-ZrO₂)

Para a síntese do óxido CuO/ CeO₂-ZrO₂ foi realizada a impregnação com Cu(NO₃)₂. 3H₂O em 15% em peso para 1g do óxido CeO₂-ZrO₂, na amostra CZ. Foi preparada uma solução de nitrato de cobre tri-hidratado e em seguida foi adicionado o óxido céria-zircônia e adicionado água destilada até 100 mL a mistura reacional foi agitada em chapa sem aquecimento por 20 minutos e colocada em banho ultrassom por 1 hora e 30 minutos a 75°C em seguida a mistura reacional foi colocada em banho de óleo a aproximadamente 95°C em chapa aquecedora sob agitação magnética até a máxima evaporação. O sólido foi filtrado a vácuo utilizando dois papéis de filtro 0,8 µm e lavado com água destilada e em seguida armazenado em dessecador sob vácuo durante a noite e no dia seguinte foi seco a 100°C por duas e horas e calcinadas em 550°C por duas horas. A amostra foi codificada de Cu/CZ.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS Á BASE DE CÉRIA

3.3.1 Difração de Raios-X

Os padrões de raios-X das amostras foram obtidos pelo método de pó utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com fonte de radiação Cu K α de 1,5406 Å (40 kV e 40 mA) e um monocromador de grafite. O tamanho de passo foi de 0,03° passo⁻¹ e tempo de integração de 1 s passo⁻¹, com ângulo de 2 θ coletados no intervalo de 10° a 50°.e 10° a 70°.

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras foram coletados com um espectrômetro com transformada de Fourier da Shimadzu, modelo IR-Trace 100 na região entre 600 a 4000 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras.

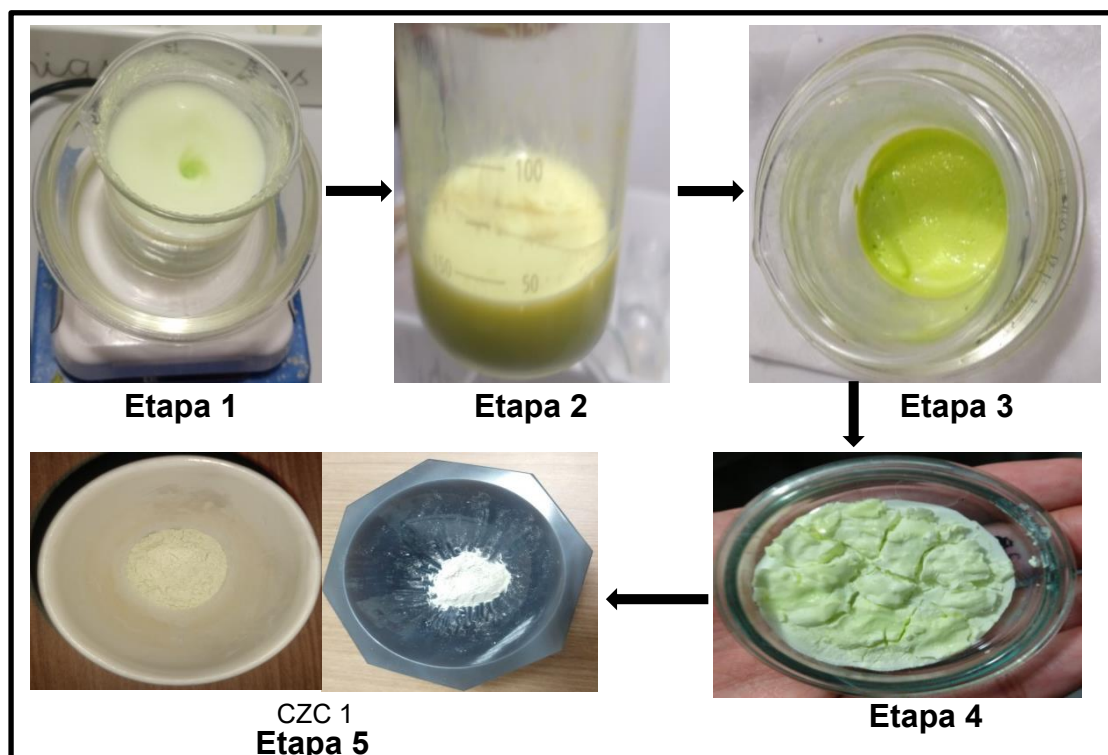
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$

4.1.1 Método de coprecipitação homogênea com ureia (1)

Inicialmente os precursores $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e a ureia foram dissolvidos e misturados de acordo com as quantidades estabelecidas resultando em uma solução de coloração amarela leitosa, que foi aquecida a 95°C sob agitação magnética (etapa 1). Em 3 horas de reação ocorreu a formação de precipitado verde claro (etapa 2). Ao completar 4 horas tem-se o fim da reação adquirindo uma coloração verde mais acentuada e bastante densa (etapa 3). Após esfriar foi realizada a lavagem e filtração a vácuo em filtro $0,8 \mu\text{m}$, obtendo um sólido de cor verde (etapa 4) e seco em dessecador e sob aquecimento em 100°C por duas horas. Por fim foi calcinado a 350 e 550°C por duas horas, e após esfriar foi triturado com pistilo em almofariz de ágata e codificado de CZC 1 (etapa 5). As etapas da síntese são mostradas na figura 23.

Figura 23: Etapas da síntese do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ pelo método coprecipitação homogênea com ureia

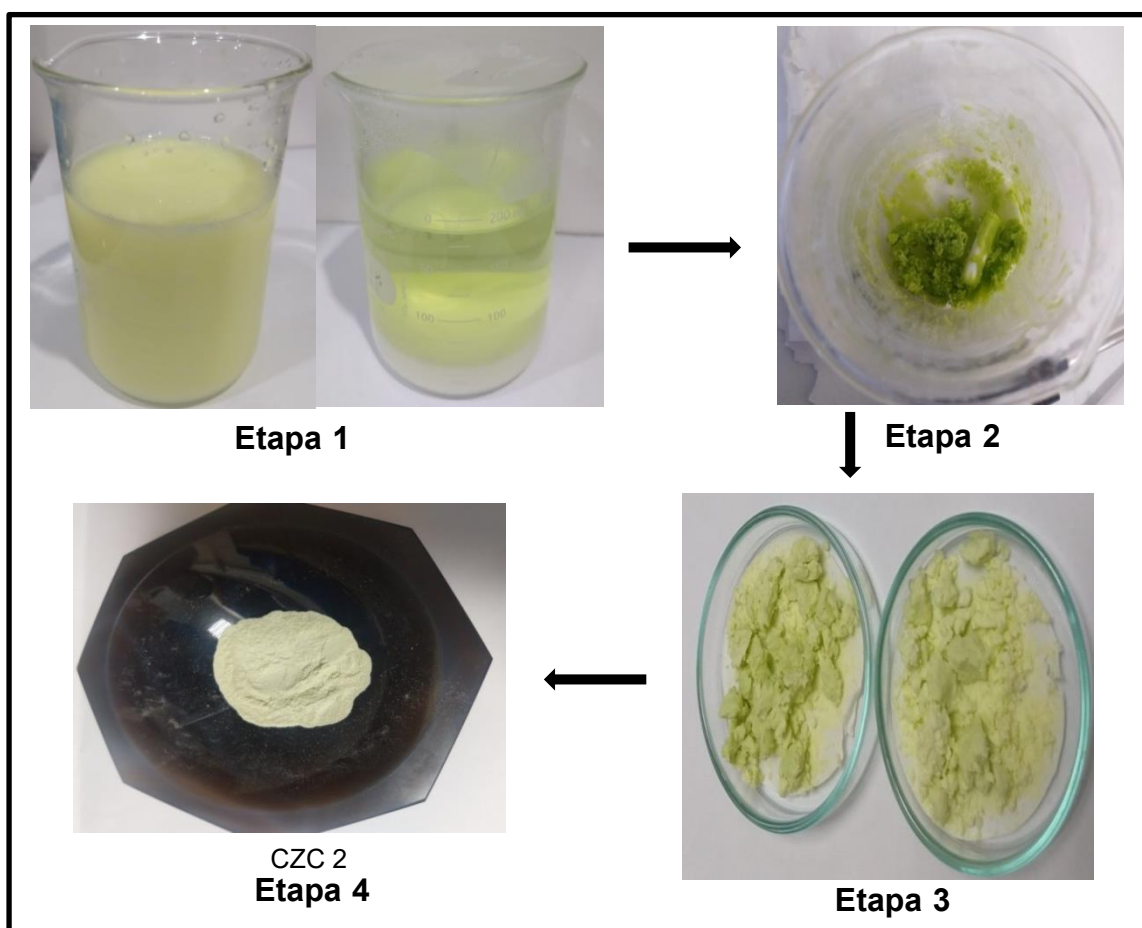


Fonte: Autor (2022)

4.1.2 Método Sonoquímico (2)

Os precursores $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e a ureia foram dissolvidos de acordo com as quantidades estabelecidas e em seguida foram, misturados e homogeneizados resultando na mistura reacional de coloração amarela esverdeada, que após 3 horas em banho ultrassom e repouso apresentou precipitado no fundo (etapa 1). Ao ser aquecido a 95°C em banho de óleo resultou em um precipitado verde escuro (etapa 2). Depois de esfriar, foi lavado e filtrado a vácuo (etapa 3). O sólido resultante foi seco em dessecador durante a noite e depois aquecido a 100°C por duas horas. Por fim foi calcinado a 550°C por duas horas, sendo codificado de CZC 2 (etapa 4) As etapas da síntese são mostradas na figura 24.

Figura 24: Etapas da síntese do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ pelo método sonoquímico



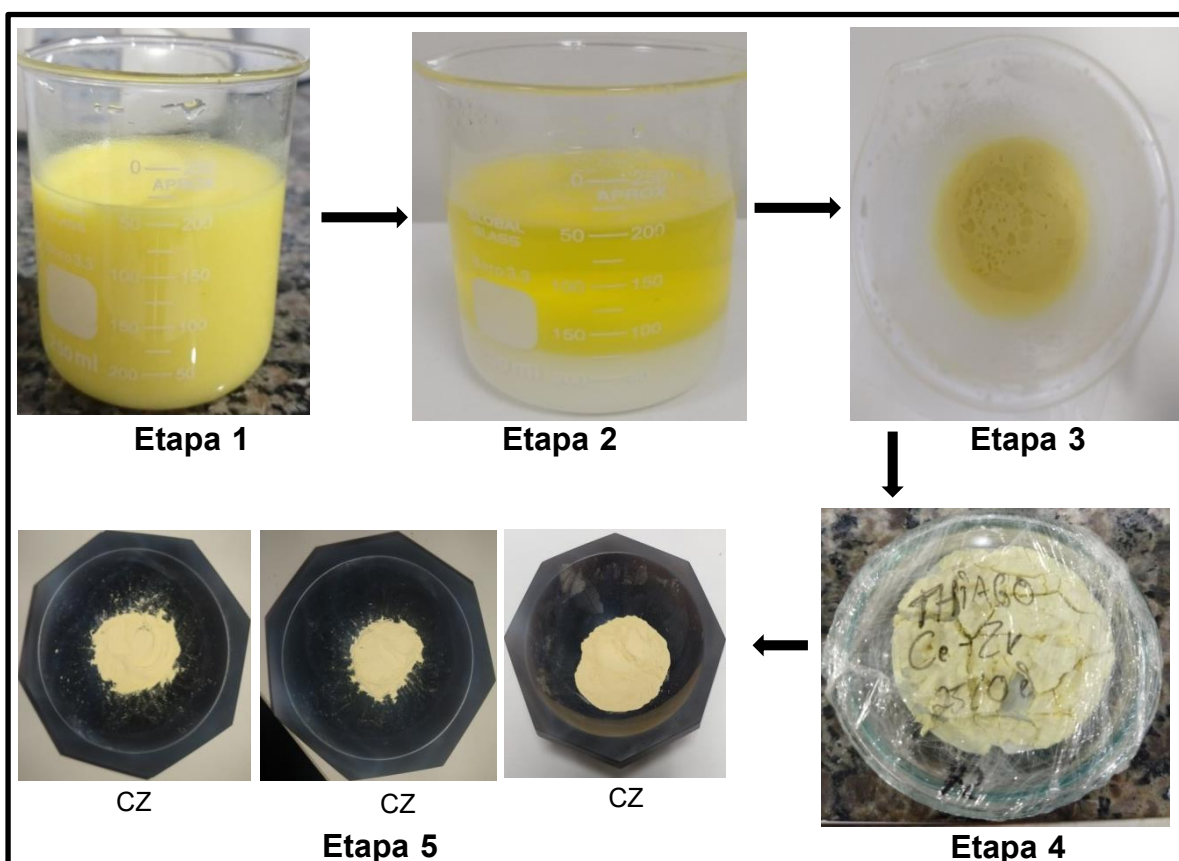
Fonte: Autor (2022)

4.2 SÍNTESE DO ÓXIDO CuO/ CeO₂-ZrO₂

4.2.1 Método Sonoquímico: síntese de CeO₂-ZrO₂

Inicialmente os precursores (NH₄)₄Ce(SO₄)₄.2H₂O e ZrOCl₂.8H₂O e a ureia foram dissolvidos em água, misturados e homogeneizados (etapa 1). A mistura reacional foi mantida em banho ultrassom por 3 horas e depois deixado em repouso durante a noite (etapa 2). Em seguida foi aquecido a 95°C sob agitação magnética até a evaporação, resultando em um sólido amarelo após repouso de 1 hora (etapa 3) que foi lavado e filtrado (etapa 4) e seco em dessecador. Por fim, os sólidos foram calcinados a 550°C por duas horas, e codificados em CZ (etapa 5), figura 25.

Quadro 25: Ilustração do acompanhamento da síntese do óxido CeO₂-ZrO₂ pelo método sonoquímico

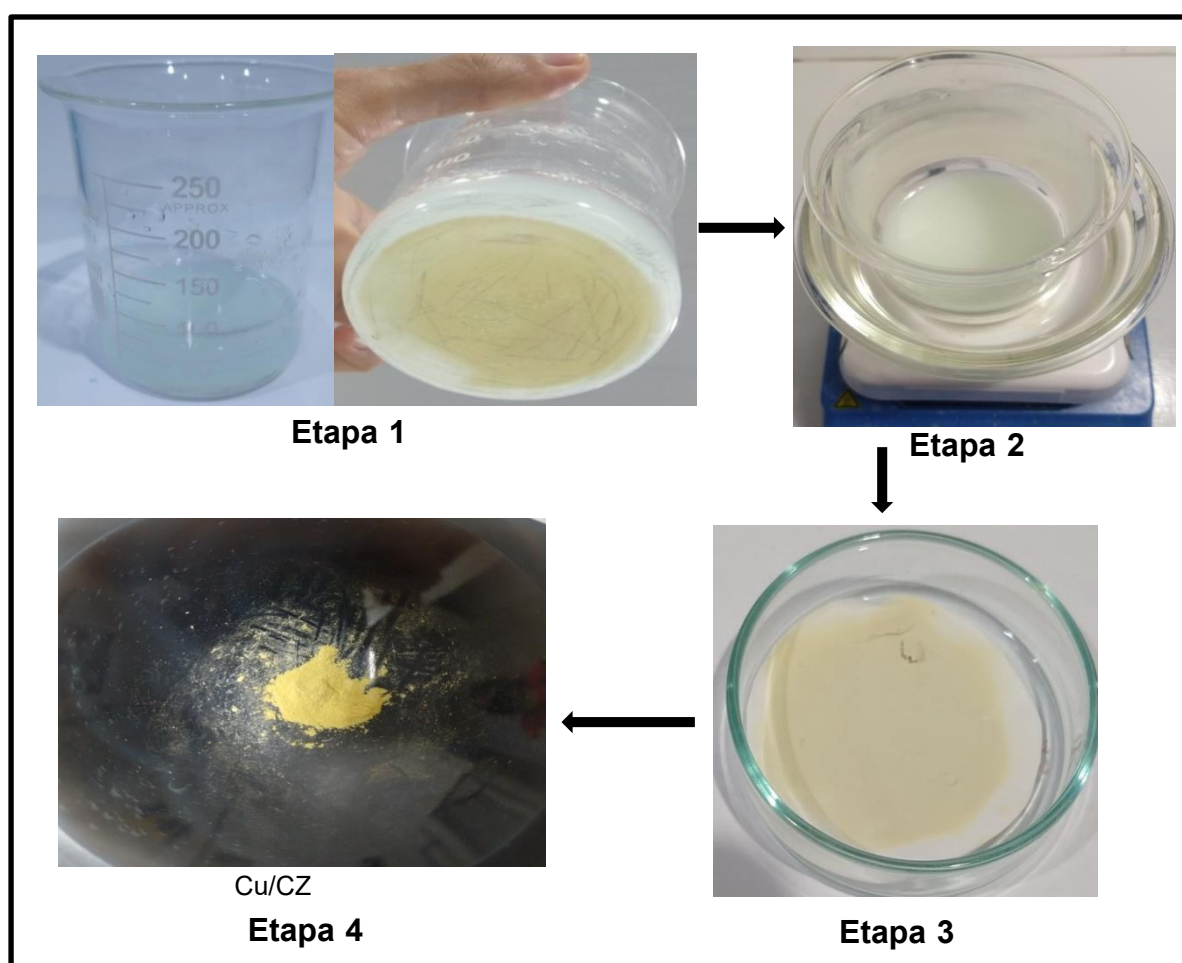


Fonte: Autor (2022)

4.2.2 Método de Impregnação: síntese de CuO/ CeO₂-ZrO₂

Para a impregnação de CuO no óxido CeO₂-ZrO₂ foi realizada a dissolução de 0,015 g de Cu(NO₃)₂.3H₂O e em seguida foi adicionada 1g da amostra CZ e completado com água até aproximadamente 100 mL que foi colocada em banho ultrassom por 1 hora e 30 minutos a 75°C apresentando um precipitado após repouso (etapa 1) em seguida foi aquecida a 80°C sob agitação magnética (etapa 2). O sólido amarelo obtido foi separado por filtração em dois papeis de filtro 0,8 µm e lavado (etapa 3) e seco em dessecador, sendo depois aquecido a 100°C por duas horas. Por fim foi calcinado a 550°C por duas horas, e após esfriar foi triturado e codificado como Cu/CZ (etapa 4). As etapas da síntese são mostradas na figura 26.

Figura 26: Etapas da síntese do óxido CuO/CeO₂-ZrO₂ pelo método de impregnação

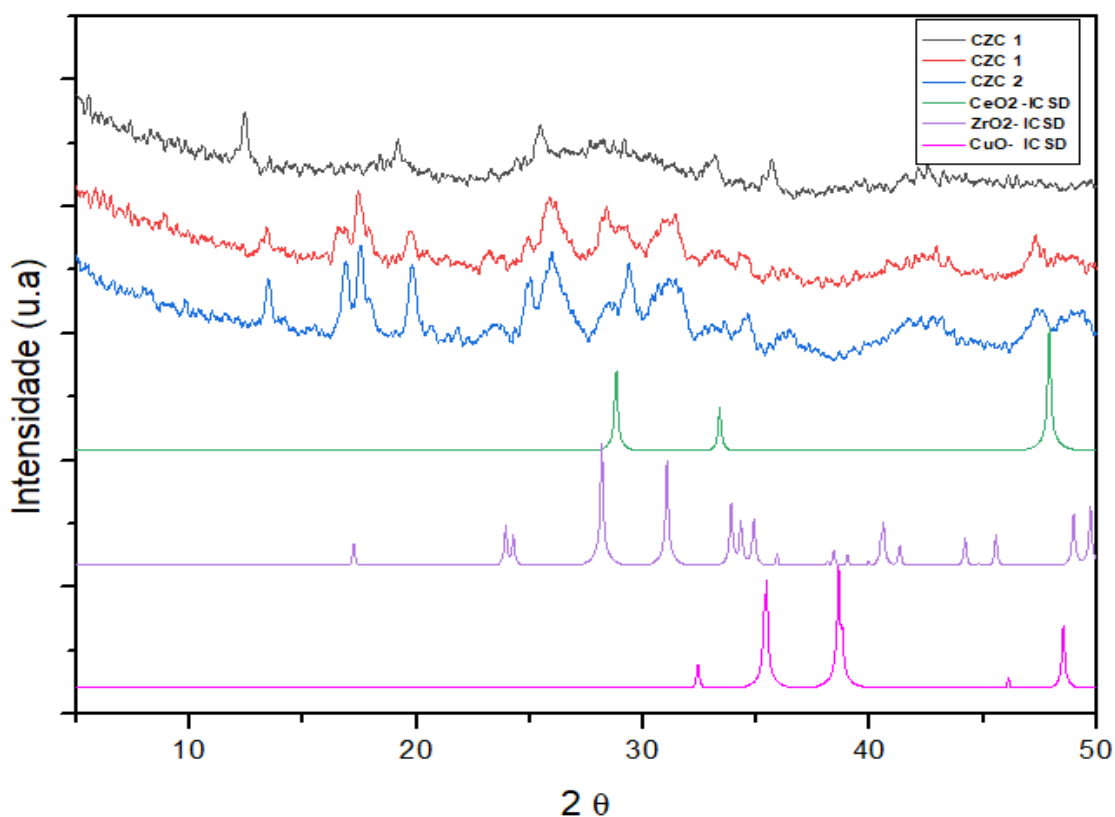


4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MISTOS

4.3.1 Difração de raios X

Os espectros de difração de raios X das amostras CZC sintetizadas a partir dos sais precursores $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com ureia, apresentaram reflexões em $2\theta=12,36^\circ$; $19,10^\circ$; $25,56^\circ$; $33,16^\circ$; $35,74^\circ$ para CZC_1 calcinado a 350°C (gráfico em preto); e $2\theta=13,38^\circ$; $17,44^\circ$; $19,74^\circ$; $23,18^\circ$; $25,84^\circ$; $28,38^\circ$; $31,40^\circ$; $33,24^\circ$; $42,92^\circ$; $47,30^\circ$ para CZC_1 calcinado a 550°C (gráfico em vermelho), sendo que para CZC_2: $2\theta=13,44^\circ$; $16,94^\circ$; $17,50^\circ$; $19,84^\circ$; $25,00^\circ$; $26,00^\circ$; $28,52^\circ$; $29,40^\circ$; $31,16^\circ$; $33,52^\circ$; $34,68^\circ$; $47,52^\circ$, como pode ser observado por meio da comparação com os padrões data base do ICSD para os óxidos CeO_2 , ZrO_2 e CuO , (figura 27).

Figura 27 – Espectros de difração de raios-X das amostras CZC calcinada a 350°C (em preto) e, do mesmo modo, calcinada a 550°C (em vermelho), obtidas por coprecipitação, pelo método sonoquímico (CZC 2) e demais padrões de DRX dos óxidos CeO_2 , ZrO_2 e CuO da data base ICSD.



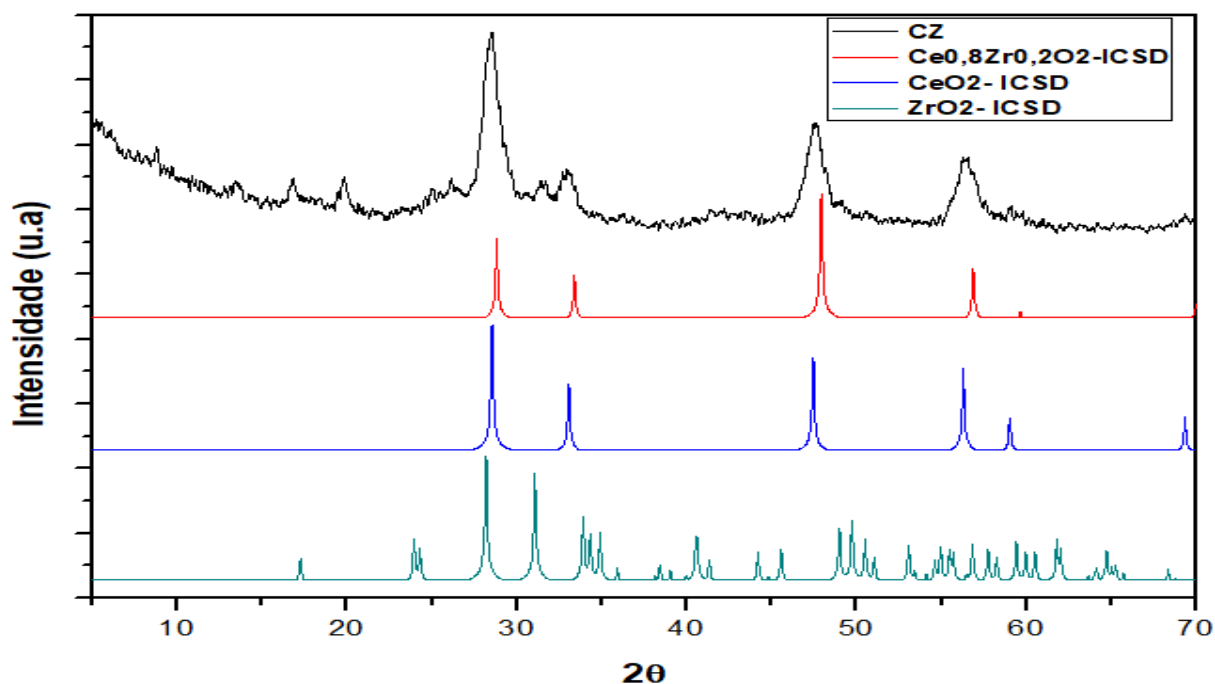
Fonte: Autor (2022)

De acordo com a literatura o padrão de reflexão para óxidos mistos contendo os metais Ce, Zr e Cu é semelhante ao padrão de difração típico da fase cúbica do óxido de CeO_2 ($2\theta = 28,71^\circ$; $33,08^\circ$; $47,38^\circ$ e $56,46^\circ$) segundo ICSD, uma vez que o teor de cério se apresenta em maior quantidade [7, 8, 9, 55, 58, 70, 88]. Como observado, o difratograma da amostra CZC 1 calcinada a 350 (gráfico em preto) apresentou apenas a reflexão em $2\theta = 33,16^\circ$, característica da fase da céria; enquanto as amostras CZC 1 calcinada a 550°C (gráfico em vermelho) e CZC 2 apresentaram reflexões em $2\theta = 28,38^\circ$; $33,24^\circ$; $47,30^\circ$ e $2\theta = 28,52^\circ$; $33,52^\circ$; $47,52^\circ$, respectivamente, que podem estar associadas às da fase céria.

A temperatura de calcinação tem bastante influência no aparecimento das reflexões do óxido CuO. Moretti *et al.*, [8] relata a presença de pequenos picos em $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,5^\circ$ os quais são referentes a aglomerados de CuO em temperatura de calcinação a 550 e 650°C . As amostras CZC 1 e CZC 2 não apresentaram essas reflexões características ao CuO, estando de acordo com o estudo de Zhang *et al.*, [7], no qual também não foram observadas essas reflexões em óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ preparados pelos métodos de coprecipitação e hidrotérmico assim como também na coprecipitação para obtenção de óxido nanocristalinos contendo Ce, Cu e Zr no estudo de Huber *et al.*, [58]. Já Dong *et al.*, [49] detectaram a presença de picos de CuO em temperatura de calcinação acima de 600°C . É válido ressaltar que a temperatura de calcinação não vai influenciar no padrão difração da fase cúbica do óxido CeO_2 , onde materiais contendo Ce, Zr e Cu possuem. Nesse sentido, temperaturas inferiores a 500°C também resultam nesse padrão [8, 55].

O espectro de difração de raios-X da amostra sintetizada a partir dos sais precursores $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com ureia apresentaram reflexões em $2\theta = 13,50^\circ$; $16,84^\circ$; $19,80^\circ$; $28,54^\circ$; $31,42^\circ$; $33,00^\circ$; $47,64^\circ$; $56,54^\circ$ referente a amostra CZ apresentou semelhança ao padrão do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (ICSD) na razão molar Ce: Zr = 0,8:0,2 com reflexões em $2\theta = 28,75^\circ$; $33,42^\circ$; $47,85^\circ$; $57,03^\circ$ e $70,00^\circ$, que por sua vez tem como característica o padrão de reflexão de estrutura de fluorita cúbica do óxido CeO_2 . Também podem ser observadas reflexões características a ZrO_2 (figura 28).

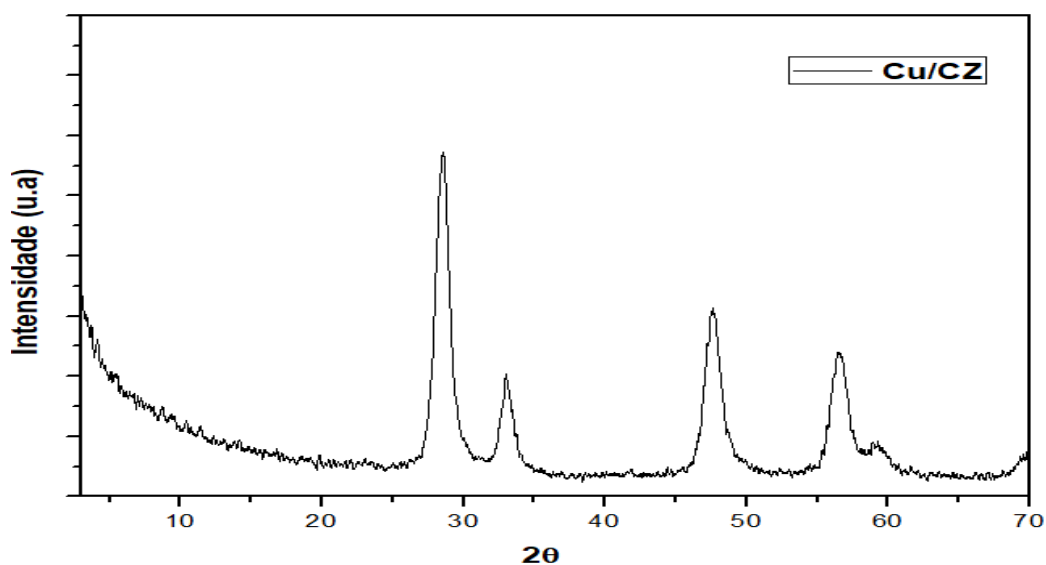
Figura 28– Espectros de difração de raios-X da amostra CZ obtida por método sonoquímico e demais padrões de DRX dos óxidos CeO_2 , ZrO_2 e $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ da data base ICSD.



Fonte: Autor (2022)

De acordo com Yu *et al.*, [87] o aparecimento de fase tetragonal proveniente do Zr ocorre em teores acima de 50%, porém, mesmo com teor inferior a 50%, as amostras sintetizadas apresentaram reflexões típicas do óxido ZrO_2 como é o caso da reflexão em $2\theta = 31,42^\circ$ referente a amostra CZ associado ao pico $2\theta = 31,23^\circ$, que foi identificado como sendo de estrutura monoclinica [89].

A amostra Cu/CZ (figura 29) apresentou reflexões em $2\theta = 28,54; 33,06; 47,68; 56,62$ e $58,96^\circ$ semelhantes às reflexões do óxido CeO_2 e, do mesmo modo, apresentam comportamento semelhante ao padrão de DRX do suporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. No entanto não foi observada nenhuma reflexão característica de fase de cobre. Parvas, Haghighi e Allahyari [59] relataram que o cobre está presente sob forma amorfa ou muito pequeno, ou seja, bem disperso após ser confirmado com uma análise de mapeamento de pontos, por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX).

Figura 29: Difratoograma da amostra Cu/CZ

Fonte: Elaboração própria

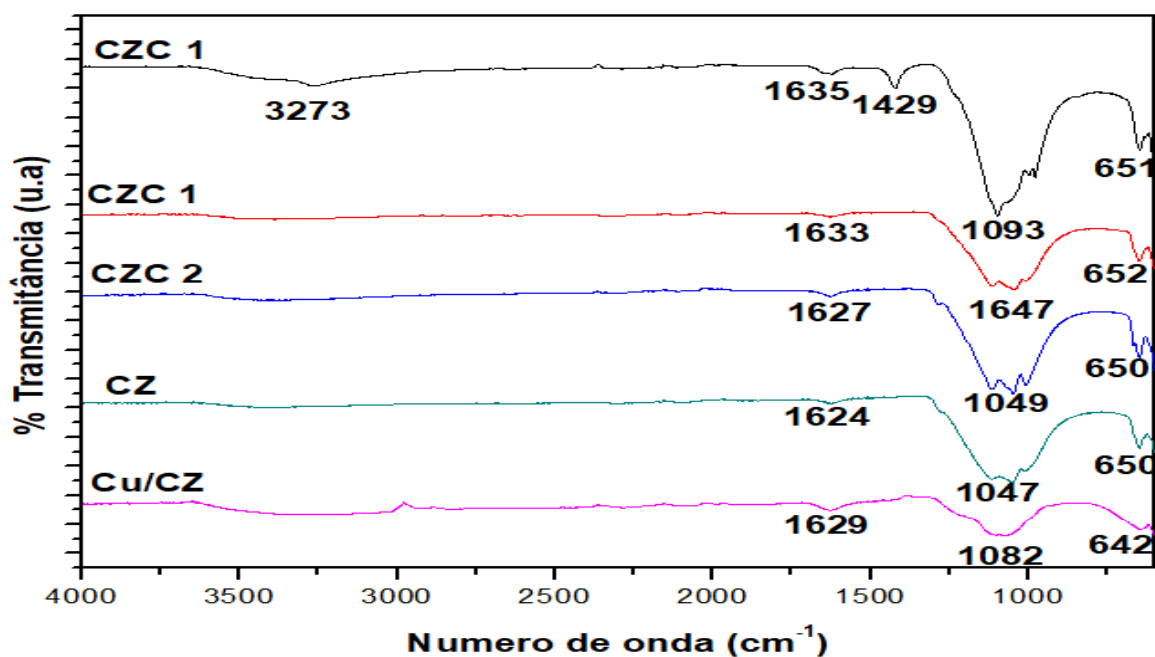
As reflexões características de cobre são relatadas no estudo realizado por Zhang *et al.*, [7] a respeito da caracterização de superfície de catalisadores CuO-CeO₂-ZrO₂ para redução catalítica seletiva de NO com NH₃ no qual faz uma comparação entre os métodos sol-gel, coprecipitação, hidrotermal e sonoquímico e destaca a presença de dois picos no intervalo de $2\theta = 34-40^\circ$ para os métodos sol-gel e de impregnação, destacando a presença do Cu de CuO monoclinico. Estes picos também aparecem no estudo de Moretti *et al.* [8] o qual relata a presença de pequenos picos em $2\theta = 35,5^\circ$ e $38,5^\circ$ referentes a CuO presente em óxidos mistos mássicos CeO₂-ZrO₂-CuO.

4.3.2 Espectroscopia Infravermelho

Nos espectros de infravermelho (FTIR) das amostras sintetizadas foram observadas absorções no intervalo de 4000 a 600 cm⁻¹ o qual compreende a região espectral de infravermelho médio sendo útil para compostos orgânicos. Como as amostras em questão são de óxidos mistos, o ideal é seria a faixa do infravermelho distante (abaixo de 650 cm⁻¹) [73], posto que a região média permite observar se há a presença de grupos químicos no material, os quais podem indicar que a temperatura de calcinação não foi satisfatória para eliminação total, como pode ser visualizado na figura

30 a qual mostra uma comparação entre os espectros de absorção no infravermelho das amostras CZC 1, CZC 2, CZ e Cu/CZ.

Figura 30 – Espectros de FTIR das amostras CZC calcinada a 350°C em preto (CZC 1) e 550°C em vermelho (CZC 1) obtidas por coprecipitação e também sonoquímico (CZC 2) e CZ e por impregnação (Cu/CZ).



Fonte: Elaboração própria

De acordo com Parvas, Haghghi e Allahyari [59] no estudo a respeito da caracterização físico-química e desempenho catalítico, na degradação de fenol via oxidação de ar úmido sobre nanocatalisador $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ com Cu em 0, 5, 10, 15 e 20% em peso a absorção em aproximadamente 1600 cm^{-1} é referente ao modo de vibração de deformação da água adsorvida, a absorção de 1429 cm^{-1} em CZC 1 (gráfico em preto) é atribuída à vibração de alongamento de H—O. No estudo realizado não aparece a absorção em 3450 cm^{-1} qual destacam que é indicativo de espécies O-H ligadas a hidrogênio, que pode ser atribuída a absorção em 3273 cm^{-1} para amostra CZC 1 (gráfico em preto) A absorção entre 642 a 652 cm^{-1} que aparecem nas 4 amostras podem ser referentes a cloreto, de acordo com Pavia *et al.*, [90] entre 785 a 540 cm^{-1} o que não são relatados no estudo de Parvas, Haghghi e Allahyari. [59] Quanto às absorções que aparecem entre 1047 a 1093 cm^{-1} não se tem relatos, o que pode indicar contaminação proveniente do precursor $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uma vez que em 1050 cm^{-1} é referente a sulfóxido [90].

5 CONCLUSÃO

A partir da revisão da literatura ficou evidente a importância dos óxidos mistos nanoestruturados, que por apresentarem propriedades redox, ácido-base, mobilidade de oxigênio, alta estabilidade térmica e química, além de resistência mecânica, podem ser utilizados como catalisadores, semicondutores, isolantes, sensores de umidade, material magnético, entre outros. Para sintetizá-los, os métodos mais empregados são os de coprecipitação, sol-gel, precipitação, hidrotérmico, sonoquímico e de impregnação.

Neste estudo, foi possível sintetizar amostras de óxidos mistos contendo metais Ce, Zr e Cu pelos métodos de coprecipitação, sonoquímico e impregnação, e caracterizá-los pelas técnicas de DRX e FTIR. Resultados de DRX apresentaram tendência para a formação dos óxidos mistos $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ) e $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Cu/CZ) uma vez que os difratogramas apresentaram reflexões características do padrão de reflexões do tipo da fase cúbica de CeO_2 , conforme relatado na literatura para óxidos contendo estes metais, tendo o Ce em maior quantidade. No entanto as amostras CZC calcinadas em 350 e 550°C e CZC 2 apresentaram outras reflexões além das características à fase cúbica da céria. A respeito dos espectros de absorção no infravermelho um padrão foi observado entre todas as amostras sintetizadas, com absorções nas mesmas frequências, porém não foi suficiente para comprovar a existência dos óxidos devido a faixa espectral ser de 4000 a 600 cm^{-1} . Ademais as amostras CZ e Cu/CZ necessitam de uma caracterização mais robusta pelas técnicas instrumentais ICP-AES, TGA/DTA, MEV e adsorção/dessorção de N_2 para comprovar a formação dos óxidos mistos.

REFERÊNCIAS

- [1] REDDY, B. M.; KHAN, A. Recent Advances on TiO₂-ZrO₂ Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 47, p. 257–296, 2005.
- [2] OSKAM, G. Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 37, p. 161–164. 2006.
- [3] VIVIER, L.; DUPREZ, D. Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry. **Chem. Sus.Chem.**, v. 3, p. 654–678; 2010.
- [4] WU, Z.; MANN, A. K. P.; LI, M.; OVERBURY, S. H. Spectroscopic Investigation of Surface-Dependent Acid-Base Property of Ceria Nanoshapes. **J. Phys. Chem. C.**, v. 119, p. 7340–7350. 2015.
- [5] LEE, K. J.; KIM, Y.; LEE, J. H.; CHO, S. J.; KWAK, J. H.; MOON, H. R. Facile Synthesis and Characterization of Nanostructured Transition Metal/Ceria Solid Solutions (TMxCe_{1-x}O_{2-δ}, TM = Mn, Ni, CO, or Fe) for CO Oxidation. **Chem. Mater.**, v. 29, p. 2874–2882, 2017.
- [6] Prasad, D. H.; Park, S. Y.; Ji, H.I.; Kim, H.R.; Son, J.W.; Kim, B.K.; Lee, J. H. Structural Characterization and Catalytic Activity of Ce_{0.65}Zr_{0.25}RE_{0.1}O_{2-δ} Nanocrystalline Powders Synthesized by the Glycine-Nitrate Process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116(5), p. 3467–3476. 2012.
- [7] ZHANG, Q.; XU, L.; NING, P.; GU, J.; GUAN, Q. Surface characterization studies of CuO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 955–961. 2014.
- [8] MORETTI, E.; STORARO, L.; TALON, A.; LENARDA, M.; RIELLO, P.; FRATTINI, R.; DE YUSO, M. D. V. M.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; TERNERO, F.; CABALLERO, A.; HOLGADO, J. P. Effect of Thermal Treatments on the Catalytic Behaviour in the CO Preferential Oxidation of a CuO-CeO₂-ZrO₂ Catalyst with a Flower-Like Morphology. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 102(3–4), p. 627–637. 2011.
- [9] Ratnasamy, P.; Srinivas, D.; Satyanarayana, C. V. V.; Manikandan, P.; Kumaran, R. S. S.; Sachin, M.; Shetti, V. N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO-CeO₂-ZrO₂ system. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 455–465, 2004.
- [10] THITSARTARN, W.; KAWI, S. An active and stable CaO-CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel. **Green Chemistry**, v. 13, p. 3423, 2011.
- [11] YU, X.; WEN, Z.; LI, H.; TU, S.T.; YAN, J. Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO-CeO₂ mixed oxides. **Fuel**, v. 90(5), p. 1868–1874. 2011.
- [12] HUSSAIN, S. T.; AHMED, W.; SAEED, M.; ALI, S. D.; ASMA, M. Fatty acid methyl ester production from waste cooking oil catalyzed by CuO-CeO₂/NiO mixed oxides. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5(2), 023104. 2013.

- [13] DEVAIAH, D.; REDDY, L. H.; PARK, S. E.; REDDY, B. M. Ceria–zirconia mixed oxides: Synthetic methods and applications. **Catalysis Reviews**, v. 60(2), p. 177–277, 2018.
- [14] GUILLÉN-HURTADO, N.; ATRIBAK, I.; BUENO-LÓPEZ, A.; GARCÍA-GARCÍA, A. Influence of the Cerium Precursor on the Physico-Chemical Features and NO to NO₂ Oxidation Activity of Ceria and Ceria-Zirconia Catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 323(1–2), p. 52–58, 2010
- [15] BRUENO, W; BOODTS, J. F. C; DEGRECE, L; LEONE, F. A. **Química Geral**. São Paulo: McGRAW-HILL do Brasil, 1978, 734p.
- [16] ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F.A. **Química Inorgânica**. 4ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- [17] BORTOLINI, B. L. **Síntese e caracterização de óxido de zinco nanoparticulado, preparado via método sol-gel, aplicado como catalisador na degradação de cloridrato de ciprofloxacino**. 2017. 56 p. Dissertação (Mestrado em ciências ambientais)- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.
- [18] BRAGATTO, J. **Síntese e caracterização do sistema CeO₂ – TiO₂ para aplicação em fotocatalise heterogênea na fotodegradação do corante azul de metileno**. 2016. 49 p. Monografia (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco.
- [19] BEZERRA, C. S. **Estudo Estrutural e Óptico do CaF₂, SrF₂ e LiCaAlF₆ Produzidos Pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas**. 2016. 89 p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
- [20] SCHMAL, M. **Catalise Heterogênea**. Rio de Janeiro. Synergia, 2012, 358p
- [21] DIEBOLD, U., LI, S.-C., SCHMID, M. Oxide Surface Science. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 61, n. 1, 129-148. 2010.
- [22] COUSIN, P.; ROSS, R. A. Preparation of Mixed Oxides: a Review. **Materials Science and Engineering**, v. A, n. 130 p. 119-125, 1990.
- [23] NASCIMENTO, L. A. **Preparação e caracterização de óxidos mistos contendo NiAl, NiTi, NiAlCe, e NiAlTi obtidos a partir de hidróxidos duplos lamelares**. 2019. 77 p. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- [24] GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAM, R. V. Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications inorganic synthesis. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2, p. 1113–1125, 2012.
- [25] MORAES, P. G. P.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Estudo das propriedades estruturais de aluminatos de cobalto não estequiométricos de estrutura tipo espinélio. **5º Congresso Iberoamericano de Cerâmica** 19 a 22 de maio de 2013, Natal-RN.
- [26] SANTOS, H.; SILVA, L. P. C.; PASSOS, F. B. Aplicação de Óxidos Mistos do Tipo Perovskita para Obtenção de Gás de Síntese a Partir da Conversão do Metano. **Rev.Virtual Quim.**, v. 7, n. 4, p. 1441-1468, 2015.
- [27] MARTINS, M. A; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Quim. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012
- [28] ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007
- [29] FECHINE, P. B. A. **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020. 300p.
- [30] PASCHOALINO, M. P; Glauciene P. S. MARCONE, G. P. S; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010

- [31] MONTINI, T.; MELCHIONNA, M.; MONAI, M.; FORNASIERO, P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-based Materials. **Chem. Rev.**, v. 116, p. 5987–6041, 2016.
- [32] OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de Ce_xZr_{1-x}O₂ (0,0 ≤ x ≤ 1,0) em combustão de fuligem de diesel e como suporte para H3PW12O40.** 2011. 164 p. Tese (Doutorado em Química)- Universidade de Brasília, Brasília,
- [33] GANGOPADHYAY, S., FROLOV, D. D., MASUNOV, A. E., SEAL, S. Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 584, p. 199–208. 2014
- [34] C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, **Energy Environ. Sci.** v. 5, p. 8475, 2012.
- [35] PANG, H.; WANG, J.; XIAO, X.; PAN, K.; LIU, Y.; WEI, S. The application of CeO₂-based materials in electrocatalysis. **Journal of Materials Chemistry A.** 2019.
- [36] MAMONTOV, E.; EGAMI, T.; BREZNY, R.; KORANNE, M.; TYAGI, S. Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 47, p. 11110–11116. 2000.
- [37] ANEGGI, E.; WIATER, D.; DE LEITENBURG, C.; LLORCA, J.; TROVARELLI, A. Shape-Dependent Activity of Ceria in Soot Combustion. **ACS Catal**, 4(1), p. 172–181. 2014
- [38] HUANG, YC.; WU, SH.; HSIAO, CH.; LEE, AT.; HUANG, M. H. Mild Synthesis of Size-Tunable CeO₂ Octahedra for Band Gap Variation **Chemistry of Materials** v. 32, n. 6, p. 2631-2638. 2020.
- [39] COELHO, S. M. **Síntese e aplicação de catalisadores à base de óxidos de cério, tungstênio e hzsm-5 para a produção do biodiesel.** 2016. 149p. Tese (Doutorado Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- [40] CLEMENTE, M. H. **Síntese, caracterização e aplicação do ácido 12- tungstosfórico suportado em óxido misto de céria-zircônia na conversão de etanol em etileno.** 2018. 97p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) Universidade de Brasília, Brasília.
- [41] PAIER, J.; PENSCHKE, C.; SAUER, J. Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment. **Chem. Rev.**, v. 113, p. 3949–3985. 2013.
- [42] CAPDEVILA-CORTADA, M VILÉ, G, TESCHNER, D, PÉREZ-RAMÍREZ, J; LÓPEZ, N. Reactivity descriptors for ceria in catalysis. **Catalysis B, Environmental**, 38p. 2016.
- [43] LAGUNA, O. H.; PÉREZ, A.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Synergy between Gold and Oxygen Vacancies in Gold Supported on Zr-Doped Ceria Catalysts for the CO Oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176–177, p. 385–395, 2015.
- [44] DEVAIAH, D.; REDDY, L. H.; KUNTAIAH, K.; REDDY, B. M. Design of Novel Ceria-Based Nano-Oxides for CO Oxidation and Other Catalytic Applications. **Indian J. Chem. Sect**, v. 51A(01–02), p. 186–195. 2012.
- [45] KANEKO, K.; INOKE, K.; FREITAG, B.; HUNGRIA, A. B.; MIDGLEY, P. A.; HANSEN, T. W.; ZHANG, J.; OHARA, S.; ADSCHIRI, T. Structural and Morphological Characterization of Cerium Oxide Nanocrystals Prepared by Hydrothermal Synthesis. **Nano Letters**, v. 7(2), p. 421–425, 2007.
- [46] WU, Z.; LI, M.; OVERBURY, S. H. On the Structure Dependence of CO Oxidation over CeO₂ Nanocrystals with Well-Defined Surface Planes. **J. Catal.**, v. 285(1), p. 61–73. 2012.

- [47] YUAN, Q.; DUAN, H.H.; LI, L.L.; LI, Z. X.; DUAN, W.T.; ZHANG, L. S.; SONG, W.-G.; YAN, C.-H. Homogeneously Dispersed Ceria Nanocatalyst Stabilized with Ordered Mesoporous Alumina. **Advanced Materials**, v. 22(13), p. 1475–1478, 2010
- [48] VENKATASWAMY, P.; JAMPALIAH, D.; RAO, K. N.; REDDY, B. M. Nanostructured $Ce_{0.7}Mn_{0.3}O_{2-\delta}$ and $Ce_{0.7}Fe_{0.3}O_{2-\delta}$ Solid Solutions for Diesel Soot Oxidation. **Appl.Catalysis A: Gen.**, v. 488, p. 1–10, 2014.
- [49] DEVAIAH, D.; JAMPALIAH, D.; SAIKIA, P.; REDDY, B. M. Structure Dependent Catalytic Activity of $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-\delta}$ and TiO_2 Supported $Ce_{0.8}Tb_{0.2}O_{2-\delta}$ Solid Solutions for CO Oxidation. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 20(2), p. 444–453. 2014
- [50] SOLSONA, B.; CONCEPCIÓN, P.; HERNÁNDEZ, S.; DEMICOL, B.; NIETO, J. M. L. Oxidative dehydrogenation of ethane over $NiO-CeO_2$ mixed oxides catalysts. **Catalysis Today**, v. 180, n.1, p. 51–58. 2012.
- [51] GUPTA, A.; WAGHMARE, U. V.; HEGDE, M. S. Correlation of Oxygen Storage Capacity and Structural Distortion in Transition-Metal-, Noble-Metal-, and Rare-Earth-Ion-Substituted CeO_2 from First Principles Calculation. **Chemistry of Materials**, v. 22, n.18, p. 5184–5198. 2010.
- [52] CIENFUEFOS, F. **Tabelas Químicas**. Rio de Janeiro. Interciência, p.81 2002.
- [53] EPIFANI, M.; ANDREU, T.; ABDOLLAHZADEH-GHOM, S.; ARBIOL, J.; MORANTE, J. R. Synthesis of Ceria-Zirconia Nanocrystals with Improved Microstructural Homogeneity and Oxygen Storage Capacity by Hydrolytic Sol-Gel Process in Coordinating Environment. **Advanced Functional Materials**, v. 22(13), p. 2867–2875, 2012.
- [54] YASHIMA, M. Invited Review: Some recent developments in the atomic-scale characterization of structural and transport properties of ceria-based catalysts and ionic conductors. **Catalysis Today**, v. 253, p. 3–19. 2015.
- [55] DONG, X.; ZOU, H.; & LIN, W. Effect of preparation conditions of $CuO-CeO_2-ZrO_2$ catalyst on CO removal from hydrogen-rich gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31(15), p. 2337–2344. 2006.
- [56] LIU, Y.; FU, Q.; STEPHANOPOULOS, M.F. Preferential oxidation of CO in H_2 over $CuO-CeO_2$ catalysts. **Catalysis Today**, v. 93–95, p. 241–246, 2004.
- [57] WONPARK, J.; HYEOKJEONG, J.; YOON, W.; KIM, C.; LEE, D., PARK, Y.; RHEE, Y. Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 2, p. 209–220. 2005.
- [58] HUBER, F.; VENVIK, H.; RONNING, M.; WALMSLEY, J.; HOLMEN, A. Preparation and characterization of nanocrystalline, high-surface area Cu Ce Zr mixed oxide catalysts from homogeneous co-precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 686–702, 2008.
- [59] PARVAS, M., HAGHIGHI, M., ALLAHYARI, S. Degradation of phenol via wet-air oxidation over CuO/CeO_2-ZrO_2 nanocatalyst synthesized employing ultrasound energy: physicochemical characterization and catalytic performance. **Environmental Technology**, v. 35, n. 9, p. 1140–1149, 2013.
- [60] Wongvitvichot, W.; Jampa, S.; Luengnaruemitchai, A.; Chaisuwan, T.; S. Wongkasemjit, S. Catalytic activity of Cu-CeO₂-ZrO₂ for biodiesel production. **Materials for Energy, Efficiency and Sustainability: TechConnect Briefs**, 2017
- [61] SCAPIM, L. C. M; BORGES, S. B; PAULA, J. N; FERREIRA, L. P; ALMEIDA III, P. R. Síntese e caracterização de nanomagnetita pelo processo de coprecipitação: **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n.8, p. 1182-1191, 2017.
- [62] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3(2), p. 91–112, 2016

- [63] BUJOR, O. C., CÉLÉRIER, S., BRUNET, S. New synthesis of pure $Ce_x Zr_{1-x} O_2$ mixed oxides ($0 \leq x \leq 1$) by an epoxide sol-gel method: **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54(2), p. 220–231, 2010.
- [64] DARR, J. A.; ZHANG, J.; MAKWANA, N. M.; WENG, X. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions. **Chem. Rev.**, v. 117 (17), p. 11125–11238, 2017
- [65] MOURÃO, H. A. J. L. Mendonça, V. R. nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica: **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009
- [66] Didati Control equipamentos didáticos: Reator de síntese hidrotérmica com Controle DCRC-1. Disponível em: <<https://didaticontrol.com/?course=reator-de-sintese-hidrotermica-com-controle-dcrc-1>>. Acesso em: 12/05/2022.
- [67] TSONCHEVA, T., IVANOVA, R., HENYCH, J., DIMITROV, M., KORMUNDA, M., KOVACHEVA, D., ŠTENGL, V.. Effect of preparation procedure on the formation of nanostructured ceria-zirconia mixed oxide catalysts for ethyl acetate oxidation: Homogeneous precipitation with urea vs template-assisted hydrothermal synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 418–432. 2015
- [68] CHEN, Y.-C., CHEN, K.-B., LEE, C.-S., LIN, M. C. (2009). Direct Synthesis of Zr-Doped Ceria Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.113. n.13, p. 5031–5034, 2009.
- [69] PRASAD, R.; RATTAN, G. Preparation Methods and Applications of CuO-CeO₂ Catalysts: A Short Review. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 7 – 30, 2010.
- [70] HUBER, F.; YU, Z.; WALMSLEY, J. C.; CHEN, D.; VENVIK, H. J.; HOLMEN, A. Nanocrystalline Cu-Ce-Zr mixed oxide catalysts for water-gas shift: Carbon nanofibers as dispersing agent for the mixed oxide particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 1-2, p. 7–15, 2007.
- [71] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987
- [72] SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. **A. Caracterização de materiais catalíticos**. 2008. 66p. Qualificação de Doutorado: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais- Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. São José dos Campos,
- [73] SMILGIES, D. M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. **Journal of Applied Crystallography**, 2009
- [74] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; trad. CARCELLI, I. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre. Bookman. p. 836, 2002.
- [75] ARAÚJO, P. C. C.; JÚNIOR; D.R. G., CARDOZO-FILHO; L.; MARQUES, J. J.; E. J. SANTOS, E. J. Uso de carvão ativado na remoção de CO₂ **Scientia Plena**, v. 14, v. 5, 2018
- [76] SILVA, K. S. **Estudo da eficiência adsortiva de materiais carbonáceos frente a um corante aniônico**. 2017. 58p. Dissertação (Pós-graduação em ciências dos materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
- [77] GAWANDE, M. B.; PANDEY, R. K.; JAYARAM, R. V. Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications inorganic synthesis. **Catal. Sci. Technol.**, v. 2, p. 1113–1125, 2012
- [78] GUSMÃO, K. B.; PERGHER, S. B. C.; SANTOS, E. N. UM PANORAMA DA CATÁLISE NO BRASIL NOS ÚLTIMOS 40 ANOS. **Quim. Nova**, v. 40, n. 6, p. 650-655, 2017.

- [79] TRIFIRO, F. The chemistry of oxidation catalysts based on mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 41, p. 21-35. 1998.
- [80] NOLLER, H.; LERCHER, J. A.; VINEK, H. Acidic and basic sites of main group mixed metal oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 18, p. 517-593, 1988.
- [81] TORRENTE-MURCIANO, L., GILBANK, A., PUERTOLAS, B., GARCIA, T., SOLSONA, B., CHADWICK, D.. Shape-dependency activity of nanostructured CeO₂ in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132-133, p. 116–122. 2013.
- [82] SREEJU, N.; RUFUS, A.; PHILIP, D. Studies on catalytic degradation of organic pollutants and anti-bacterial property using biosynthesized CuO nanostructures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 690–700. 2017.
- [83] SUSENO, S., MCCRORY, C. C. L., TRAN, R., GUL, S., YANO, J., & AGAPIE, T. Molecular Mixed-Metal Manganese Oxido Cubanes as Precursors to Heterogeneous Oxygen Evolution Catalysts. **Chemistry - A European Journal**, v. 21, n. 38, p. 13420–13430. 2015.
- [84] PAN, L.; WANG, Q.; LI, Y.; ZHANG, C. Amorphous cobalt-cerium binary metal oxides as high performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction. **Journal of Catalysis**, v. 384, p.14–21. 2020.
- [85] FOMINYKH, K.; CHERNEV, P.; ZAHARIEVA, I.; SICKLINGER, J.; STEFANIC, G.; DÖBLINGER, M.; MÜLLE, A.; POKHAREL, A.; BÖCKLEIN, S.; SCHEU, C.; BEIN, T.; FATTAKHOVA-ROHLFING, D. Iron-Doped Nickel Oxide Nanocrystals as Highly Efficient Electrocatalysts for Alkaline Water Splitting. **ACS Nano**, v. 9, n. 5, p., 5180–5188, 2015.
- [86] CALAND, L. B.; SANTOS, L. S. S.; DE MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Preparation and Study of Bimetallic Compounds Efficiency in the Synthesis of Biodiesel Fuel. **Catalysis Letters**, v. 128(3-4), p. 392–400. 2008.
- [87] YU, J. C.; ZHANG, L.; LIN, J. Direct sonochemical preparation of high-surface-area nanoporous ceria and ceria–zirconia solid solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260(1), p.240–243, 2003
- [88] MORETTI, E., LENARDA, M., RIELLO, P., STORARO, L., TALON, A., FRATTINI, R., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Influence of synthesis parameters on the performance of CeO₂–CuO and CeO₂–ZrO₂–CuO systems in the catalytic oxidation of CO in excess of hydrogen **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p. 556-565, 2013.
- [89] Oliveira, C. F., Garcia, F. A. C., Araújo, D. R., Macedo, J. L., Dias, S. C. L., & Dias, J. A. Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, p. 292–300. 2012
- [90] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4.ed. São Paulo, Cengage Learning, p. 716, 2010

APÊNDICE A

Cálculo das quantidades dos precursores $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para a formação do óxido $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CuO}$ (amostras CZC 1 e CZC 2) na razão molar Ce:Zr:Cu= 0,72: 0,19: 0,09 para uma solução total de 0,01054 mols e uma solução de ureia 0,09037 mols.

Para $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MM= 632,55 g/mol

%	Mol	Mol	g
1	0,01054	1	632,55
0,72	x	$7,5888 \cdot 10^{-3}$	y
x= $7,5888 \cdot 10^{-3}$ mols		y= 4,8003 g	

Para $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ MM=322,25 g/mol

%	Mol	Mol	g
1	0,01054	1	322,25
0,19	x	$2,0026 \cdot 10^{-3}$	y
x= $2,0026 \cdot 10^{-3}$ mols		y= 0,6453 g	

Para $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ MM= 241,60 g/mol

%	Mol	Mol	g
1	0,01054	1	241,60
0,09	x	$1,386 \cdot 10^{-3}$	y
x= $9,486 \cdot 10^{-3}$ mols		y= 0,2292 g	

Para Ureia MM= 60,06 g/mol

Mol	g
1	60,06
0,09097	x
x= 5,4637 g	

APÊNDICE B

Cálculo das quantidades dos precursores $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, para a formação do óxido $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ (amostras CZ) na razão molar Ce:Zr= 0,8: 0,2 para uma solução total de 0,0219 mols e uma solução de ureia 0,0438 mols.

Para $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ MM= 632,55 g/mol

%	Mol	Mol	g
1	0,0219	1	632,55
0,8	x	0,01752	y
x= 0,01752 mols		y= 11,0823 g	

Para $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ MM=322,25 g/mol

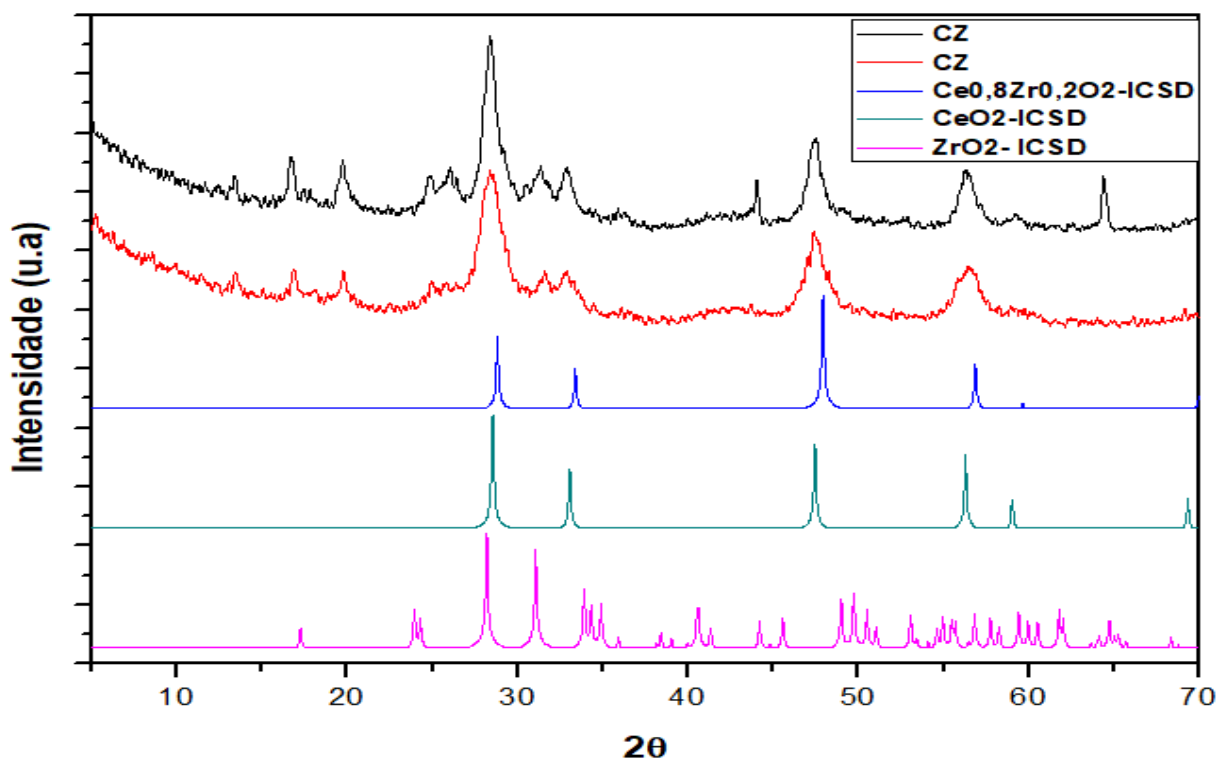
%	Mol	Mol	g
1	0,0219	1	322,25
0,2	x	$4,38 \cdot 10^{-3}$	y
x= $4,38 \cdot 10^{-3}$ mols		y= 1,4115 g	

Para Ureia MM= 60,06 g/mol

Mol	g
1	60,06
0,438	x
x= 26,3063 g	

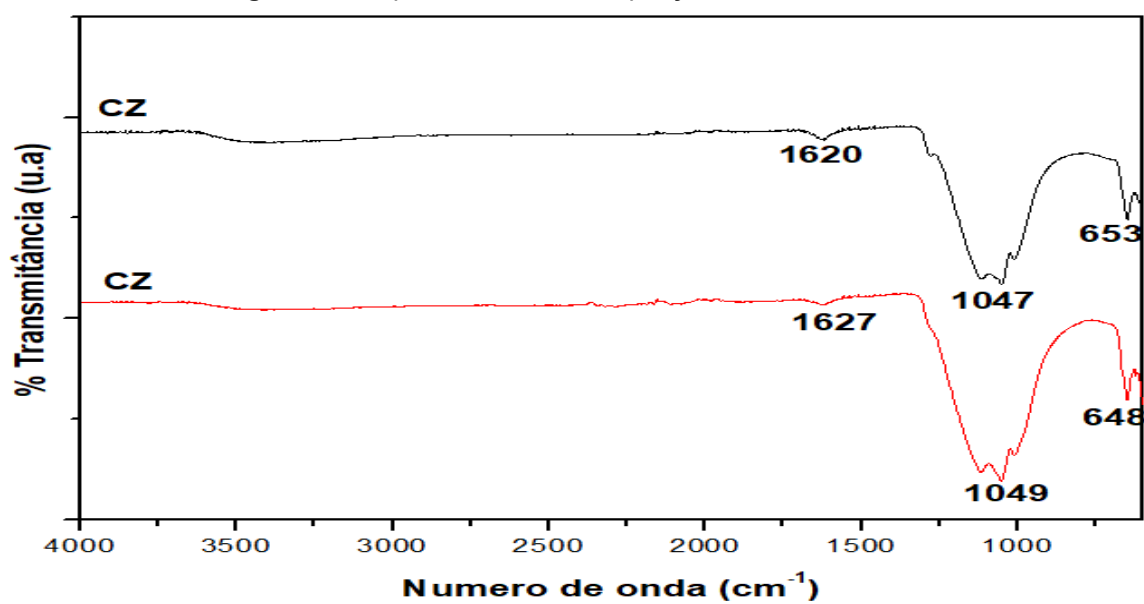
APÊNDICE C

Figura C1: Espectros de difração de raios-X de repetições das amostras CZ (em preto e vermelho) e demais padrões de DRX dos óxidos CeO_2 , ZrO_2 e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ da data base ICSD.



Fonte: Elaboração própria

Figura C2: Espectros FTIR das repetições das amostras CZ



Fonte: Elaboração própria