



## Síntese e caracterização da mistura de óxidos MgO-CeO<sub>2</sub>

Crislaine Fabiana Bertoldi<sup>1</sup> Elídia Aparecida Vetter Ferri<sup>2</sup> Leandro Zatta<sup>3</sup>

07 abr. 2015

Resumo – Uma rota alternativa e eficaz para o desenvolvimento de materiais nanométricos é o método a partir de precursores poliméricos. Embora a obtenção da fase desejada ocorra pelo processo de calcinação por meio de reações no estado sólido, o procedimento escolhido para a síntese tem grande influência nas características do material final. Neste contexto, este trabalho tem como propósito obter um material nanométrico pela síntese de óxidos mistos MgO-CeO<sub>2</sub> por intermédio do método dos precursores poliméricos utilizando-se o sulfato de cério como precursor. Após a obtenção, o material foi caracterizado por difratometria de raios X (DRX), fotoluminescência (FL), análise térmica diferencial (TGA/DTG/DSC). O material obtido foi testado quanto a sua atividade catalítica na esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de tungue bruto. Com a caracterização do material verificou-se, pela técnica de DRX, a formação de fases cristalinas de óxidos de cério e magnésio a partir da calcinação do precursor em temperaturas acima de 400 °C. Com a técnica de FL observou-se resultados interessantes como a propriedade de fotoluminescência no material e pelo teste para catálise em meio heterogêneo observou-se atividade catalítica nas condições estudadas.

Palavras-chave: óxidos nanoestruturados. óxidos mistos. catálise heterogênea. óleo de tungue.

### 1. INTRODUÇÃO

Inúmeros são os procedimentos experimentais fundamentados na literatura para a síntese de pós cerâmicos tais como processamento sol-gel (DOROFTEI; POPA; IACOMI, 2012) métodos de precipitação (ZOREL JR et al., 2000), reação no estado sólido (CERNEA, et al., 2013) e co-precipitação, porém a utilização destes métodos de síntese podem resultar em materiais pouco

homogêneos com grande número de fases agregadas bem como a perda de estequiometria (LIMA, 2008). Neste contexto, o avanço das pesquisas para desenvolver métodos químicos de síntese e preparação destes materiais visa não apenas sua produção com alta pureza, mas também a composição química controlada em relação ao tamanho e forma de partícula. Estas propriedades são importantes principalmente pelo aumento da demanda no setor tecnológico (FURTADO, 2006).

1 cris.bertoldi@hotmail.com, UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

2 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

3 UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.



Dentre as inúmeras metodologias descritas na literatura para a obtenção destes materiais, o método dos precursores poliméricos se destaca, pois, entre os diversos métodos relatados na bibliografia este apresenta vantagens de permitir a utilização de diferentes temperaturas no processo e proporções definidas de ácido cítrico e cátions metálicos, possibilitando assim a obtenção de partículas com tamanho controlado e homogeneidade composicional, dentre outras (FAROU; MIYAHARA, 2011). De modo geral, o processo envolve duas reações básicas: a formação de um complexo quelato que consiste em um ácido carboxílico, um agente quelante de matriz metálica, e em seguida sua poliesterificação com um excesso de poliálcool (RIBEIRO, 2013).

No procedimento, tanto o álcool como o ácido utilizados na síntese são polifuncionais. Sendo assim, como resultado obtém-se uma resina polimérica, a qual pode ser pirolizada para a obtenção do “puff” (BRITO; GOUVÊA, 2010; RIBEIRO, 2013) onde este, por sua vez, é calcinado em temperaturas que variam entre 500 a 900 °C produzindo um material nanométrico (RIBEIRO, 2011).

Dentre os materiais obtidos por este método encontram-se os óxidos mistos que apresentam uma pequena porção de toda a família de compostos inorgânicos utilizados no âmbito tecnológico. São amplamente utilizados na indústria de eletrônicos por possuírem propriedades fotoluminescentes atrativas para aplicação (PRINCE, 2014), além de serem resistentes ao calor e quimicamente inertes. No geral, óxidos mistos são o resultado de combinações de altas temperaturas que contém apenas cátions de metais e ânions oxigênio (COUSIN; ROSS, 1990).

O cério sendo o composto mais utilizado da família de terras, possui diversas aplicações em inúmeros campos da ciência, na forma de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>). Um dos principais usos deste material está relacionado à sua capacidade de promover a exaustão automotiva, diminuindo a emissão de gases poluentes para a atmosfera como o CO<sub>2</sub> (PEVERARI et al., 2005).

Alguns trabalhos da literatura relatam que a atividade catalítica do óxido de cério está diretamente relacionada com o número de vacâncias no cristal em sítios que deveriam ser ocupados pelo oxigênio. A presença destas vacâncias podem ser determinadas usando a técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raio-X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy-XPS*), onde se compara a proporção entre Ce<sub>3</sub><sup>+</sup>/Ce<sub>4</sub><sup>+</sup> no cristal e, conseqüentemente, o aumento da concentração de defeitos estruturais do óxido de cério que leva ao aumento da atividade catalítica (COP, 2014).

O óxido de magnésio também é utilizado como catalisador além de possuir diversas aplicações comerciais tais como a produção de materiais refratários (AMARAL, 2007), entre outros.

Este trabalho tem como objetivo produzir uma mistura dos óxidos de cério e magnésio a partir da calcinação de um precursor polimérico dos dois metais. O precursor e o material obtido pela calcinação, sob diferentes condições de temperatura, foram caracterizados com o objetivo de verificar as melhores condições na tentativa de se obter a fase MgO-CeO<sub>2</sub>. Foram avaliadas propriedades estruturais e morfológicas do material calcinado e em seguida foi realizada a aplicação do sistema na reação de esterificação metílica dos ácidos graxos livres presentes no óleo de tungue bruto para verificar sua atividade catalítica.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O material foi preparado pelo método dos precursores poliméricos. Os reagentes precursores utilizados para a obtenção da resina precursora do material desejado estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 01 – Reagentes utilizados na síntese da resina.

Reagentes	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%)
Sulfato de cério- Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	404,30	99,0
Ácido cítrico - C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> . H <sub>2</sub> O	210,14	99,9
Acetato de magnésio - Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	214,46	98,0
Etilenoglicol - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62,06	99,0



Para o preparo da resina polimérica dissolveu-se inicialmente o ácido cítrico (29,674 g) em água à 60 °C sob agitação constante. Em seguida adicionou-se o sulfato de cério tetra hidratado (19,30 g), mantendo a relação estequiométrica de 1 mol de cério para 3 mols de ácido cítrico, para garantir a total quelatação dos cátions pelo ácido. Vale ressaltar que inicialmente a solução encontrava-se com uma coloração amarelada e com a adição do sulfato de cério ocorreu a precipitação do meio seguida por sua solubilização.

O passo seguinte foi a adição do acetato de magnésio (10,10 g) ao meio sob temperatura de 60 °C obedecendo-se a mesma proporção molar (1 mol de magnésio para 3 mols de ácido cítrico), obtendo-se uma solução alaranjada sem a presença de precipitado. Após a solubilização, adicionou-se o etilenoglicol (98,02 g) (60/40 em massa com o ácido cítrico) para promover a poliesterificação.

Para a obtenção dos pós cerâmicos, a resina polimérica formada foi submetida a uma pré-calcinação em mufla 300 °C durante 2 horas (amostra MgCe-300) com o objetivo de promover a pirólise da parte orgânica do material obtido (resina polimérica – “puff”) e após este processo o material resultante foi desaglomerado manualmente.

Alíquotas do material foram calcinados em diferentes temperaturas nas quais foram verificados patamares na curva de TGA, ou seja, temperaturas de 400; 500; 600; 700; 800, 900 e 1000°C durante 2 horas com taxa de aquecimento de 7 °C/min e em seguida o material foi encaminhado para a caracterização.

## 2.1. Caracterização dos Pós Cerâmicos

### **Análises Termogravimétricas**

A amostra MgCe-300 foi submetida às análises térmicas, Termogravimetria (TG) e Análise Termodiferencial (DTG), utilizado um equipamento *TA instrument SDT-Q 600*, com fluxo de oxigênio de 50 cm<sup>3</sup>/min em cadinho de alumina com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

### **Difratometria de Raios X**

Utilizou-se um difratômetro Rigaku com ânodo rotatório, modelo DMax/2500PC, com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) sob tensão de 40 kV e corrente de 150 mA, em um intervalo de 20 a 120° no modo 2 $\theta$  com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, passo de 0,02° com acumulação de 1 s / ponto. As fases foram indexadas por comparação com fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*).

### **Espectroscopia de Fotoluminescência**

O comprimento de onda de excitação foi provido por meio de um laser com íons de kriptônio (*Coherent Innova*). A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200  $\mu$ m. Utilizou-se um monocromador *Thermal Jarrel–Ash Monospec 27* e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR-530 controlado por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Câmpus de São Carlos.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Hitachi modelo TM3000).

## 2.2. Teste da atividade catalítica

Para a determinação da atividade catalítica do material, o sistema MgO-CeO<sub>2</sub> foi aplicado na reação de esterificação do óleo de tungue bruto, fornecido pela empresa *General Iron Fittings*.

Inicialmente escolheu-se as proporções de álcool e óleo de tungue (20:1 respectivamente) e de MgO-CeO<sub>2</sub> (4% em relação a massa do óleo). A reação foi desenvolvida em sistema de refluxo utilizando-se um condensador e um balão de fundo chato. A reação ocorreu sob temperatura de 64 °C, a qual correspondeu a temperatura de refluxo do metanol



nas condições experimentais empregadas. O tempo de reação foi de 1 h 30 min. Após a reação o material foi separado em funil de decantação.

Para verificar a atividade catalítica do material, o óleo de tungue bruto e o produto da reação de esterificação foram caracterizados quanto ao teor de acidez pelo método de titulação. O procedimento consistiu na pesagem de 2 g do material graxo esterificado ou do óleo de tungue em Erlenmeyer, onde estes foram solubilizados em solução de éter etílico e metanol na proporção 2:1. Em seguida foi realizada a titulação com hidróxido de potássio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e indicador fenolftaleína.

A diminuição da acidez foi determinada comparando-se a acidez do óleo bruto inicial com a acidez final, após o processo de esterificação, o qual foi determinado com o auxílio da equação 1.

$$\text{valor da acidez} = \frac{M \times A \times F \times C}{S} \quad (1)$$

Onde M indica a massa molar do KOH ( $\text{g mol}^{-1}$ ), A o volume utilizado de solução padronizada na titulação, F o fator de correção KOH, C a concentração molar da solução padrão e S a massa da amostra (ZATTA, 2013).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material previamente tratado a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  foi caracterizado em relação ao comportamento térmico e as curvas de TG/DSC/DTA são mostradas na Figura 1.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 1 é possível observar a ocorrência de cinco eventos térmicos evidenciados pelos picos da curva de DSC e pelos patamares da curva DTA.

Pelas curvas de DTA o primeiro evento térmico se deve à perda de água e os outros eventos observados se devem, possivelmente, as transições de fase em consequência da reestruturação do material nas temperaturas de  $400$ ;  $550$ ;  $730$  e  $930 \text{ }^\circ\text{C}$ . A

temperatura próxima de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  se destaca pelo fato de não ter sido observado outros eventos térmicos a partir desta, onde se acredita ter ocorrido a formação de uma fase termicamente estável.

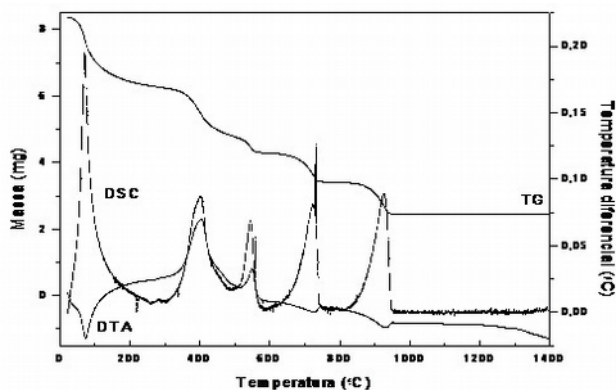


Figura 01 – Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), da amostra MgCe-300 em atmosfera de oxigênio.

A partir dos resultados supracitados foram estabelecidas temperaturas para tratamentos térmicos do precursor MgCe-300. Os materiais obtidos pela calcinação do precursor nas temperaturas de  $400$ ;  $500$ ;  $600$ ;  $700$ ;  $800$ ,  $900$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  foram caracterizados pela técnica de DRX, demonstrados na Figura 2.

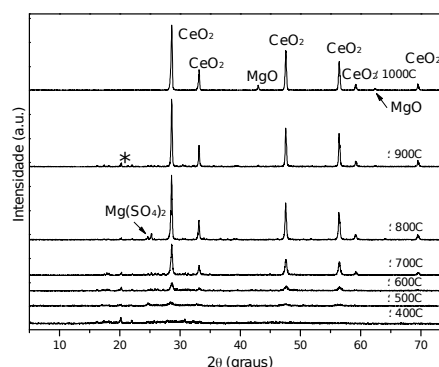


Figura 02 – DRX obtido da amostra MgCe-300 calcinada a  $400$ ;  $500$ ;  $600$ ;  $700$ ;  $800$ ;  $900$  e  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As fases formadas devido a calcinações em diferentes temperaturas do material MgCe-300 foram identificadas pela comparação com as fichas cristalográficas JCPDS n° 4-593 e JCPDS n° 4-593 para a formação dos óxidos de cério e magnésio, respectivamente.

Verifica-se, pelos difratogramas de raios X, que a fase



CeO<sub>2</sub> em 28,5° (2θ) começa a ser formada a partir da temperatura de 500 °C, onde este pico torna-se mais fino e intenso conforme se aumenta a temperatura de calcinação, indicando a formação de uma fase com alta cristalinidade. Outros picos característicos que atestam esta observação são encontrados em 33,3; 47,7; 56,3; 59,24 e 69,5° (2θ). A formação da fase MgO é observada a partir da temperatura de 900 °C onde observa-se picos de baixa intensidade em 42,6 e 62,4° (2θ) nos difratograma das amostras calcinadas em 900 e 1000 °C. Para o difratograma da amostra calcinada a 800 °C observa-se a presença do composto Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pela comparação com a ficha cristalográfica JCPDS n° 21-546, isso se deve possivelmente a utilização do sulfato de cério como precursor para a preparação da resina polimérica.

É observado no difratograma da amostra calcinada a 900 °C um pico de baixa intensidade indicado por (\*), o qual se deve provavelmente a formação de uma fase distinta das descritas anteriormente. Esta fase pode ser atribuída à formação de um sistema de óxidos mistos de magnésio e cério nesta temperatura.

As amostras calcinadas sob diferentes temperaturas foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de fotoluminescência (PL) mostrado na Figura 3.

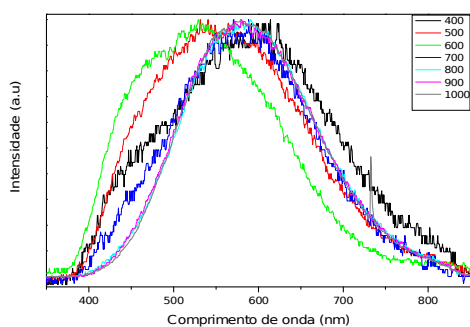


Figura 03 – Análise de fotoluminescência dos pós precursores calcinados nas temperaturas de 400; 500; 600; 700; 800; 900 e 1000 °C.

A caracterização deste material por fotoluminescência demonstrou que o mesmo possui um espectro de emissão intensa na região do visível, de 400 a aproximadamente 800 nm, ilustrado na Figura 3. Este comportamento sugere uma estrutura de gap não

uniforme na estrutura do material explicado possivelmente pela teoria de banda larga (LEITE et al., 2000).

Como observado no espectro de fotoluminescência, a amostra calcinada a 400 °C possui uma emissão de luminescência emitida na banda de 580 nm do espectro visível, o qual é possivelmente explicado pela desordem estrutural inicial do sistema. Em seguida este material começa a sofrer transformações e organizar sua estrutura a partir de 500 °C, como descrito pelas análises de DRX, ocasionando uma banda de emissão deslocada em maiores comprimentos de onda, ou seja, na região do azul no espectro visível. As emissões luminescentes do material calcinado a 700; 800; 900 e 1000 °C eventualmente estão relacionados a defeitos intrínsecos deste material.

O material calcinado a 800 °C foi submetido ao teste em relação a sua atividade catalítica na reação de esterificação do óleo de tungue bruto. Este material foi escolhido devido à presença de sulfato magnésio, como identificado pela técnica de DRX, onde se acredita que esta espécie cristalina possa contribuir para a acidez do material.

A reação de esterificação foi realizada respeitando as condições de razão molar (20:1) metanol:óleo e teor de catalisador de 4%. O material apresentou como resultado a diminuição de 15% no teor de acidez do óleo de tungue, em condições brandas de reação, indicando que o material pode ser aplicado neste processo. Estudos futuros irão avaliar o efeito de variações na razão molar, teor de catalisador e temperatura, com o objetivo de melhorar a conversão dos ácidos graxos livres a ésteres metílicos.

#### 4. CONCLUSÃO

Em relação às propriedades e características investigadas do material baseado na mistura de fases MgO-CeO<sub>2</sub> obtido por intermédio do método dos precursores poliméricos, evidenciou que o material apresentou uma estrutura altamente cristalina indicando que o método escolhido para a síntese foi



eficiente.

Na caracterização do material, quanto a técnica de fotoluminescência, apresentou resultados satisfatórios e interessantes, o qual sugere explorar o material para compreender seu comportamento frente a esta análise.

O estudo revelou ainda que a utilização do sulfato de cério como precursor ocasionou a formação de fases secundárias na estrutura.

Ao teste para catálise heterogênea, a fim de esterificar o óleo de tungue, o material demonstrou possuir atividade catalítica diminuindo a acidez inicial da matriz graxa.

## Synthesis and characterization of mixed oxides MgO-CeO<sub>2</sub>

Abstract – An alternative route and effectively to the development of Nanoscale Materials is the method from polymeric precursors. Although obtaining the desired stage calcination process occurs through reactions in the solid state, the procedure chosen for the synthesis has great influence on the characteristics of the final material. In this context, this paper aims to obtain a material synthesis of nanometer MgO-CeO<sub>2</sub> mixed oxides by means of polymeric precursors method using ammonium ceric sulfate as a precursor. After obtaining the material was characterized by x-ray diffractometry of x-rays (DRX), photoluminescence (FL), differential thermal analysis (TGA/DTG/DSC). Material obtained has been tested as their catalytic activity in esterification of free fatty acids from raw Tung oil. With the characterization of the material was found by DRX, the formation of crystalline phases of cerium oxide and magnesium from the calcination of the precursor at temperatures above 400 °C. With the technique of FL showed interesting results as the property of photoluminescence in material and the test for catalysis in heterogeneous catalytic activity was observed under the conditions studied.

Keywords: nanostructured oxides. mixed oxides. heterogeneous catalysis. tung oil.

### REFERÊNCIAS

- AMARAL L. F. et al. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. *Cerâmica*. v. 53 n. 328. São Paulo, out./dez. 2007.
- BRITO S. L. M.; GOUVÊA D. Caracterização superficial de nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> preparado pelo método dos precursores poliméricos. *Cerâmica*. v. 56, p. 228–236, 2010.
- CERNEA, M.; et al. Preparation by sol-gel and solid state reaction methods and properties investigation of double perovskite Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 33, n. 13-14, p. 2483–2490, 2013.
- COP Cerium Oxid powder (CeO<sub>2</sub>). Disponível em: <<http://www.reade.com/products/35-oxides-metallic-powders/113-cerium-iv-oxide-ceo2-ceric-oxide-ceria-cerium-oxide-cerium-dioxide-a-1-a-1ceria-cerium4-oxide-ceriumiv-oxide-ceriumiv-dioxide-molycomp-5310-needlal-needlal-u15-needlal-w10-01-needlal-w15-nidor-al-opaline-cas1306383>> Acesso em: 21 de junho de 2014.
- COUSIN, P; ROSS, R. A. Preparation of Mixed Oxides: a Review Materials. *Science and Engineering*, A, v. 130, p. 119–125, 1990.
- DOROFTEI, C.; POPA, P. D.; IACOMI, F. Synthesis of nanocrystalline La–Pb–Fe–O perovskite and methanol-sensing characteristics. *Sensors and Actuators B: Chemical*. v. 161, n. 1, p. 977–981, jan. 2012.
- FAROU, M. H. El; MIYAHARA, R. Y. **Método pechini para preparação de nanopartículas**. Departamento de Física da UNICENTRO, IX Semana de Estudos de Física, 2011.
- FURTADO, J. G. M.; NÓBREGA, M. C. S. A influência do tipo de ânion sobre a sinterabilidade e as características elétricas de cerâmicas varistoras obtidas a partir de soluções coloidais. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, p. 243–251, 2006.
- LEITE E. R. et al. Amorphous lead titanate: a new wideband gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. *Advanced Materials for Optics and Electronics adv. Mater. Opt. Electron*. v. 10, p. 235–240, 2000.
- LIMA, R. K. C. de. **Perovskitas contendo lantânio, ferro e cobalto: melhoramento de propriedades texturais via síntese por nanomoldagem e avaliação como catalisadores na redução de NO com CO**. 2008. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.



PEVERARI C.; PIRES A. M.; GONÇALVES R. R.; SERRA O. A. Synthesis, structural and morphological characterization of CeO<sub>2</sub> – ZnO nanosized powder systems from Pechini´s method. **Eclética Química**, v. 30, n. 1, 2005.

PRINCE J. et al Photocatalytic degradation of phenol by semiconducting mixed oxides derived from Zn(Ga)Al layered double hydroxides. Elsevier. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 352–360, 2014.

RIBEIRO J. P., et al. Síntese e estudo microestrutural de perovsquitas tipo LaO, 8CaO, 2MO<sub>3</sub> (M: Co e Mn) para aplicação

em catálise automotiva. **Cerâmica**, v. 57, p. 348–351, 2011.

RIBEIRO, P. C. et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub> by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red. **Mat. Res.** [online]. v. 16, n. 2, p. 468–472, 2013.

ZATTA L. **Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos**. Tese [Doutorado] de pós-graduação em Química. Curitiba, 2013.

ZOREL JR., H. E.; et al. SrTiO<sub>3</sub> preparation through coprecipitation methods. **Materials Letters**. v. 42, n. 1-2, p. 16–20, jan. 2000.

Correspondência:

Crislaine Fabiana Bertoldi

cris.bertoldi@hotmail.com, UTFPR Câmpus Pato Branco, Pato Branco, Brasil.

Recebido: 30/07/2014

Aprovado: 07/04/2015

Como citar: BERTOLDI, Crislaine Fabiana; FERRI, Elídia Aparecida Vetter; ZATTA, Leandro. Síntese e caracterização da mistura de óxidos MgO-CeO<sub>2</sub>. **Syn. Scy. UTFPR**, Pato Branco, v. 10, n. 1, p. 116–122, jan./mar. 2015. ISSN 2316-4689 (Eletrônico). Artigos convidados da SIMTEQ 2014, Pato Branco-PR. Disponível em: <<https://periodicos.utfpr.edu.br/synscy>>. Acesso em: DD mmm. AAAA.

DOI: “em processo de registro”

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.