

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA MgO-CeO_2 OBTIDO POR INTERMÉDIO DO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

C. S. PINTO¹, E. A. V. FERRI¹

¹ Universidade tecnológica Federal do Paraná, Curso de Bacharelado em Química
E-mail para contato: cristian_sp.15@hotmail.com; eferri@utfpr.edu.br

RESUMO – O sistema MgO-CeO_2 foi sintetizado por intermédio do método dos precursores poliméricos e as propriedades desta mistura de óxidos investigadas. Resultados de análise térmica mostraram atmosfera de ar sintético ser favorável a decomposição da matéria orgânica provinda do método e formação do sistema devido a sua ação oxidativa sobre o material. Sobreposições de fichas cristalográficas JCPDS no difratograma de raios X do produto obtido comprovam a presença de MgO e CeO_2 . Os difratogramas em todas as temperaturas mostram a evolução da cristalinidade com o aumento da temperatura de calcinação. Análises de fotoluminescência do material mostraram elevada atividade nas calcinações em 300 e 1000°C devido a ordem, desordem e alta cristalinidade intrínseca do material. Microscopia Eletrônica de varredura feita nas amostras de 700 e 1000°C mostraram aglomeração das partículas, policristalinidade e aumento do tamanho de grão com a elevação da temperatura de calcinação.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades de materiais funcionais muitas vezes são decorrentes da forma como são sintetizados. Sendo assim, é possível desenvolver métodos para se controlar certas características desejadas destes materiais para diversas aplicações [1-2].

Um dos métodos utilizados em grande escala para a produção de materiais nanométricos é o método de Pechini ou método dos precursores poliméricos [3-5].

O cério é um dos elementos utilizados para síntese de óxidos destinados a variadas aplicações decorrentes de suas propriedades. Algumas aplicações interessantes de materiais contendo óxido de cério (CeO_2) são na área da catálise [6-7], na produção de energia limpa como produção de H_2 [8] e ainda como agente de efeito na síntese de outros materiais [9].

Este elemento, o cério, é da família dos lantanídeos e pertencente a uma classe de elementos denominados terras raras. Destes, o cério é um dos mais utilizados devido as suas aplicabilidades antes citadas.

O presente estudo tem como objetivo a síntese do sistema MgO-CeO_2 por intermédio do método dos precursores poliméricos e o estudo das características do material obtido através de variadas técnicas de caracterização.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da Resina Polimérica

Para a preparação da resina polimérica precursora, dissolveu-se o ácido cítrico em água destilada a uma temperatura de 50°C sob constante agitação. Em seguida, adicionou-se o nitrato de cério a esta solução para permitir a reação de quelatação entre o ácido e os íons cério (IV). A relação estequiométrica utilizada foi de um mol de nitrato de cério para três mols de ácido cítrico a fim de garantir a completa quelatação dos cátions pelo ácido. Este sistema foi mantido a uma temperatura em torno de 60°C e sob agitação constante até que fosse observada uma solução transparente.

Na sequência, quantidades estequiométricas de acetato de magnésio foram dissolvidas na solução do citrato de cério juntamente com mais ácido cítrico a fim de se manter a relação molar. Após a completa homogeneização, adicionou-se o etilenoglicol na proporção 60/40 em massa com o ácido cítrico e a temperatura foi elevada para 75°C de modo a promover a reação de poliesterificação.

2.2. Preparação dos Pós Cerâmicos, Etapas de Calcinação e Caracterização

Para a obtenção dos pós cerâmicos, a resina polimérica foi submetida a uma pré-calcinação em forno convencional a 300°C durante duas horas, com o objetivo de promover a pirólise da mesma, processo no qual o polímero pirolisado corresponde a um produto rico em matéria orgânica, denominado “puff”. Após a obtenção do “puff”, este foi desaglomerado manualmente em almofariz e pistilo. Em seguida, estes pós foram calcinados em diferentes temperaturas (de 400 até 1000°C) durante duas horas com taxa de aquecimento de $7^\circ\text{C}/\text{min}$ e levados para a caracterização.

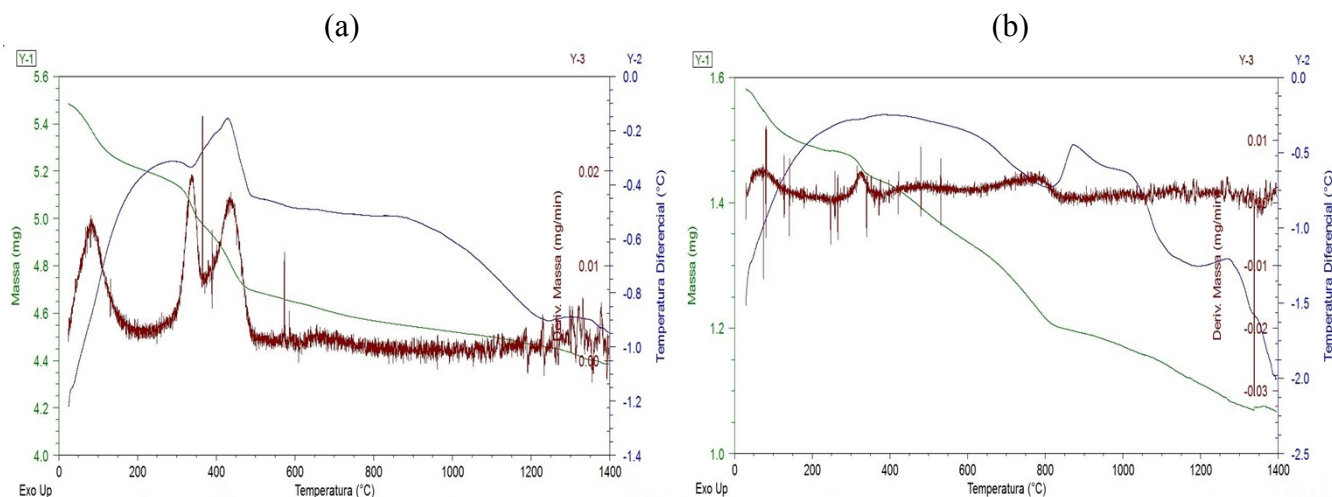
As técnicas utilizadas para caracterizar os pós precursores obtidos foram: Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria Diferencial (DTG), Difractometria de Raios-X (DRX), Análise de Fotoluminescência (PL) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Térmica

A Figura 1 ilustra o comportamento térmico do pó precursor calcinado a 300°C durante duas horas (“puff”) que foi estudado por meio de medidas de TG-DTG-DTA.

Figura 1 - Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG) do pó precursor obtido a 300°C, em atmosfera de ar Sintético (a) e atmosfera de Nitrogênio (b).



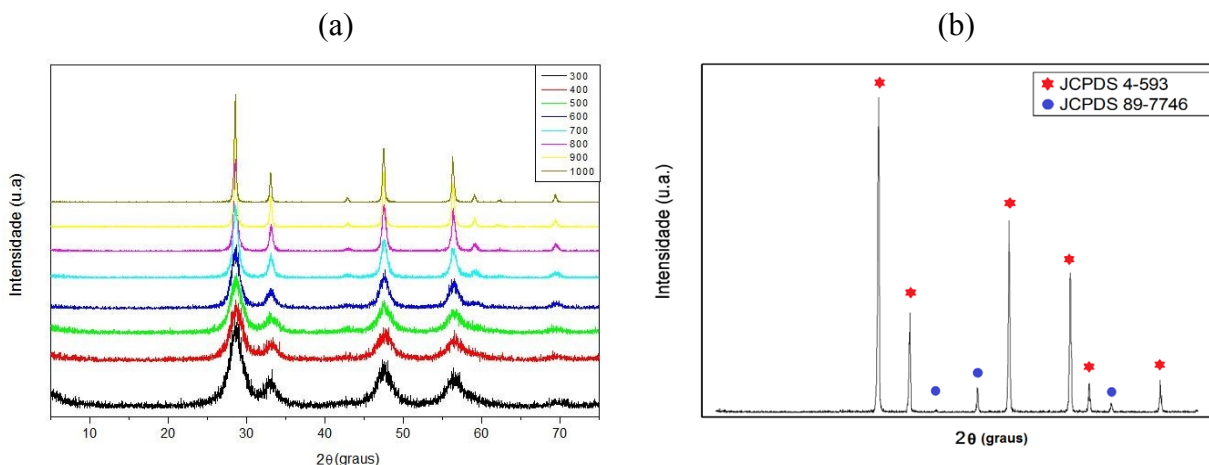
Observando-se o comportamento térmico da amostra em ar sintético na figura 2, pode-se verificar pela curva DTG (vermelho) três etapas de perda de massa bem evidentes. Nota-se que, para a primeira perda de massa, a curva DTA apresenta um comportamento endotérmico devido a isso e à temperatura à qual esse evento de perda de massa ocorre (aproximadamente 100). Pode-se associar essa etapa à eliminação de água decorrente de umidade presente na amostra. As duas perdas posteriores em aproximadamente 350 e 450°C correspondem a dois eventos consecutivos e/ou simultâneos devido à proximidade e comportamento da curva. Através da curva DTA (azul) sobre as perdas mostradas no DTG em 350 e 450°C, observa-se que tratam-se de eventos exotérmicos, o que nos permite associar estas perdas à degradação oxidativa de matéria carbonácea e oxidação dos metais presentes pela atmosfera oxidativa.

Para o comportamento térmico do material em atmosfera de nitrogênio mostrado na figura 2, pode-se observar por intermédio das curvas TG (verde) e DTG que a perda de massa ocorreu muito mais lentamente e ao longo de toda a faixa de temperatura da análise, isto é decorrente da atmosfera não ser oxidativa e, assim, não permitir a eliminação do material carbonáceo mais rapidamente. Através da curva DTA, observam-se eventos endotérmicos associados às pequenas perdas de massa, o que caracteriza, possivelmente, volatilização deste material orgânico, processo que ocorre lentamente, como observado pela curva TG.

3.2. Difractometria de Raios X

A Figura 2 mostra o difratograma de raios X obtido para as amostras tratadas termicamente de 300 a 1000°C e o difratograma com as sobreposições das fichas cristalográficas JCPDS. Como podem ser observadas na figura, as amostras tratadas em temperaturas de 300 a 500°C apresentam ordem-desordem estrutural devido à transformação de fases, ou seja, nestas condições de tratamento térmico, ainda não alcançaram completa organização estrutural em longas distâncias.

Figura 2 - (a) Difratoograma de Raios-X (DRX) dos pós precursores obtidos em cada temperatura de calcinação e (b) Difratoograma da amostra calcinada a 1000 com as respectivas fichas cristalográficas dos óxidos.

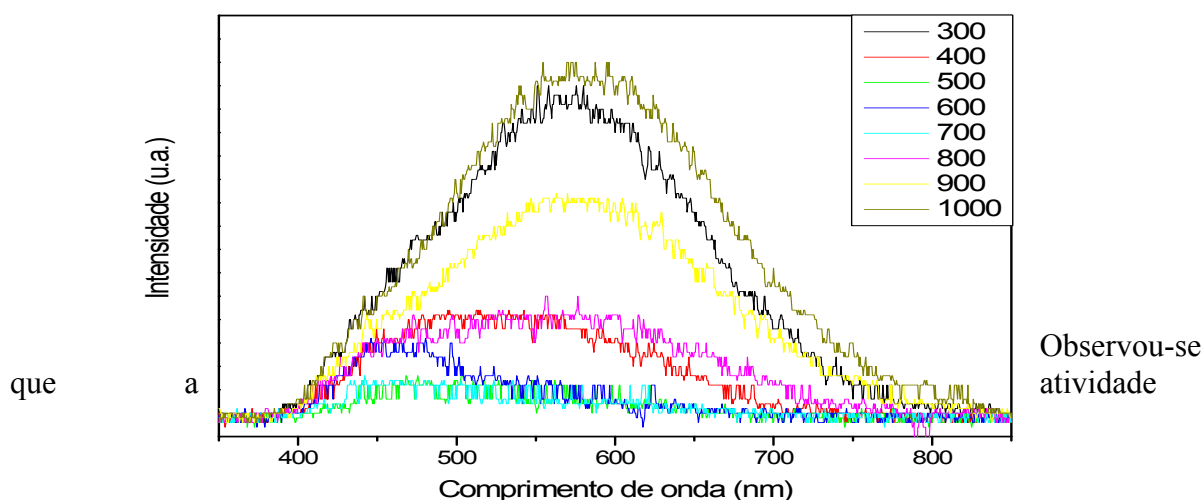


Pode-se observar que nas temperaturas de calcinação 300 a 600°C, as amostras apresentam ordem-desordem estrutural devido à transformação de fases, ou seja, nestas condições de tratamento térmico ainda não alcançaram completa organização estrutural em longas distâncias. O início da cristalização das fases do sistema é na temperatura de 700°C, em que se observa o aparecimento dos picos de difração melhores definidos, indicando que, acima desta temperatura, as amostras estão organizadas a longas distancias. As fases podem ser indexadas como uma estrutura cúbica com grupo espacial Fm-3m segundo as fichas JCPDS n° 4-593 e 89-7746. Pode-se observar que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os picos de difração tornam-se mais finos, indicando o aumento no tamanho das partículas.

3.3. Fotoluminescência

A figura 3 mostra a atividade fotoluminescente dos pós precursores de cada temperatura de calcinação.

Figura 3 - Atividade Fotoluminescência para cada temperatura de calcinação dos pós precursores obtidos.



fotoluminescente foi maior nos extremos das temperaturas, ou seja, nas temperaturas de 300°C e 1000°C, podem-se observar os maiores picos de atividade. Já em temperaturas que entornam os 500°C essa atividade foi extremamente baixa e isso está associado à cristalinidade das amostras e ao grau de ordem e desordem intrínseca do material que proporciona atividade fotoluminescente quando estas duas características tornam-se evidentes.

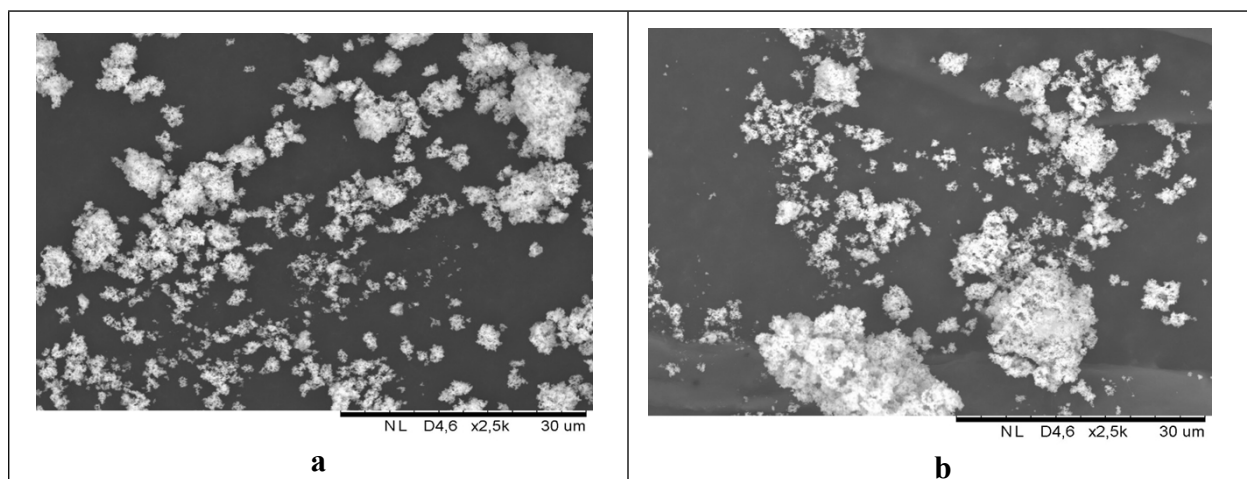
Para a amostra calcinada a 300°C, tem-se material com pouca cristalinidade e muito desordenado, o qual nesta temperatura já apresenta traços de fase formada pelos picos evidenciados no difratograma de raios-X da amostra, mas ainda apresentando característica pouco cristalina e pela alta presença de material orgânico provindo da síntese.

Já para o material tratado termicamente em 1000°C, observa-se características de alta cristalinidade, como pode se observar no difratograma de raios X da amostra, apresentando uma elevada atividade fotoluminescente em relação às demais devido ao seu alto grau de ordenação estrutural. Nas temperaturas em torno dos 500°C, tem-se o material iniciando sua ordenação e, devido a isso, apresenta ordem e desordem baixas resultando em pouca atividade fotoluminescente.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A figura 4 traz imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós sintetizados nas temperaturas de 700 e 1000°C respectivamente, ambas com ampliação de 2500 vezes.

Figura 4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras calcinadas a 700°C (a) e 1000°C (b), ambas com aproximação de 2500 vezes.



Comparando-se as imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de varredura das calcinações em 700 e 1000°C, pode-se observar que, em ambas as imagens, as partículas encontram-se aglomeradas e policristalinas. Em relação à influência da temperatura sobre a morfologia do material, pode-se afirmar que o tamanho das partículas aumenta com o aumento da temperatura devido ao efeito de coalescência.

4. CONCLUSÃO

Através da análise térmica, pode-se verificar que a atmosfera oxidativa auxilia na formação do sistema e decomposição da matéria orgânica adjacente em uma menor temperatura. Os resultados de DRX mostraram que o produto final das calcinações é o sistema MgO-CeO_2 e que, mesmo nas temperaturas mais baixas, os picos de difração já evidenciavam a presença deste material em fase com ordem e desordem e que, com o aumento da temperatura, a cristalinidade aumenta juntamente com a organização estrutural. As análises de fotoluminescência mostraram que os pós precursores que apresentaram a maior atividade deste fenômeno foram os calcinados a 300 e 1000°C e baixa atividade para os calcinados em temperaturas de 500, 600 e 700°C devido à cristalinidade e ao grau de ordem e desordem apresentados pelos pós sintetizados. As imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram que o material encontra-se policristalino e aglomerado quando calcinado em temperaturas mais baixas e que possuem uma não homogeneidade no tamanho dos grãos quando submetidos a calcinações em temperatura mais elevadas.

5. REFERÊNCIAS

- [1] HUANG, C.; WANG, S.; CHEN, Y.; LI, B.; LIN, Y., Investigation of the electrical properties of metaleoxide-metal structures formed from RF magnetron sputtering deposited MgTiO_3 films, *Current Applied Physics*, v. 12, p. 935-939, 2012.
- [2] KSIAZEK, M., The experimental investigations of propriety and applies in the building special coating – Sulfur polymer composite as the industrial waste material, *Composites: Part B*, v. 58, p. 378–385, 2014.
- [3] HERNANDEZ, M.T.; GONZALEZ M., Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating, *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, p. 2861-2868, 2002.
- [4] NOBRE M.A.L.; LANFREDI S., Dielectric properties of $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramics at high temperature, *Materials Letters*, v. 47, p. 362–366, 2001.
- [5] LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGOA E. & C. A. Paskocimasa, Influence of Polymerization on the Synthesis of SrLiO : Part II. Particle and Agglomerate Morphologies, *Ceramics International*, v. 21, p. 153-158, 1995.
- [6] SATO, S., KOIZUMI, K., NOZAKI, F. Ortho-Selective Methylation of Phenol Catalyzed by $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ Prepared by Citrate Process, *Journal of Catalysis*, v. 178, p.264-274, 1998.
- [7] SINISSE, C.A.L. Obtenção de estruturas celulares de óxido de Cério a partir de Solução coloidal e caracterização de sua microestrutura e atividade catalítica na combustão do metano, Tese de mestrado, UFRGS, 2012.
- [8] SHI, Q., LIU, C., CHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Ni/MgO-CeO_2 catalyst at low temperature, Institute of Applied Chemistry, *Journal of Rare Earths*, v. 27, p.948, 2009.
- [9] WANG, R., DONG, Z., LUO, J., CHEN, W., ZHENG, W., GUZONAS, D. Stability of MgO- , $\text{CeO}_2\text{-}$ and $\text{SiO}_2\text{-}$ doped Cr_2O_3 ceramics in high-temperature supercritical water, v. 82, P.339-346, 2014.