

666.3/.7 C749c 94,1,2,3

IPEN-DOC-  
5205

## **OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE CÉRIO COM ALTA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA**

**Nelma E. F. K. Albanez e J. C. Bressiani**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros; CEP 05422-970  
São Paulo - SP

### **RESUMO**

As principais características para a utilização do pó de óxido de cério, em catalisadores de purificação de gases de exaustão, são: alta superfície específica e estabilidade térmica; mais precisamente, superfície específica em torno de 30 m<sup>2</sup>/g, após calcinação a 800°C. Neste trabalho, estudou-se a influência do tratamento com ácido nítrico, do hidróxido hidratado de cério, com o objetivo de se obter pó de óxido de cério com as características acima. As variáveis estudadas foram: concentração do ácido, teor de umidade da matéria prima e lavagem do precipitado. Os pós obtidos foram caracterizados por meio de medidas de área superficial específica.

### **ABSTRACT**

The main characteristics of cerium oxide powders for use as catalyst for the purification of exhaust gases are: high surface area and thermal stability. Precisely, a surface area of 30 m<sup>2</sup>/g after calcination as 800°C. In this paper, the influence of nitric acid treatment of hydrated cerium hydroxide on cerium oxide powder characteristics has been studied. The variables considered have been: acid concentration, humidity level in raw material and washing of the precipitate. The obtained powders were characterized by specific surface area measurement.

## INTRODUÇÃO

O óxido de cério ou céria,  $CeO_2$ , é um composto utilizado em vários campos tecnológicos, tais como: catalisadores automotivos, revestimentos protetivos, polimento de lentes, material refratário, etc<sup>[1,2]</sup>. Para alguns destes propósitos é desejável que o corpo cerâmico produzido com a céria seja denso, enquanto que para outras aplicações a céria é utilizada na forma de pó. Desta maneira, torna-se necessário o controle sobre o processamento do óxido, para que se consiga um produto final com as características adequadas ao tipo de aplicação.

As características mais importantes, para utilização do  $CeO_2$  em catalisadores, são: alta área superficial específica e estabilidade térmica. No entanto, sabe-se que a céria apresenta uma superfície específica que decresce rapidamente com a elevação da temperatura, notadamente para temperaturas superiores a  $500^\circ C$ <sup>[3]</sup>.

As características físicas, do pó, dependem tanto do método de obtenção quanto do método utilizado na remoção das moléculas de água, durante tratamento térmico<sup>[1]</sup>.

O método empregado na obtenção da céria é bem conhecido, sendo baseado na facilidade de oxidação do Ce III a Ce IV, mediante tratamentos térmicos ou químicos (agentes oxidantes) ou exposição ao ar.

Dentre as pesquisas que visavam a obtenção do óxido de cério com elevada superfície específica, pode-se citar os trabalhos de Le Loarer<sup>[3]</sup> que obteve  $CeO_2$  com superfície específica entre 100 e  $150\text{ m}^2/\text{g}$ , por autoclavagem do hidróxido de cério, seguida de calcinação a  $350^\circ C$  e  $450^\circ C$ , a qual diminui para  $15\text{ m}^2/\text{g}$  quando a temperatura de clacinação aumenta para  $900^\circ C$ . Powell e col.<sup>[4]</sup> obtiveram um produto, por spray dryer, que após calcinação a  $800^\circ C$  apresentou superfície específica de  $20\text{ m}^2/\text{g}$ . Alvero e col.<sup>[5]</sup> obtiveram  $CeO_2$  a partir da precipitação do nitrato de cério com amônia, seguida de calcinação a  $600^\circ C$ , com superfície específica de  $30\text{ m}^2/\text{g}$ . Gênova e col.<sup>[1]</sup> obtiveram  $CeO_2$  com superfície específica de  $23\text{ m}^2/\text{g}$ , quando o sulfato duplo de cério foi submetido a um tratamento por freeze dryer e calcinado a  $800^\circ C$  e superfície específica de  $22,5\text{ m}^2/\text{g}$  quando o mesmo sulfato foi submetido a um tratamento por spray dryer e calcinado a  $600^\circ C$ .

Para este trabalho o procedimento adotado foi o tratamento, do hidróxido de cério, com ácido nítrico, denominado por "Tratamento ácido". A vantagem deste método é que não há necessidade de se executar a etapa de precipitação, pois o precipitado já existe, isto é, o ácido utilizado não dissolve totalmente a matéria prima, apenas promove uma "lavagem" da parte sólida.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material de partida utilizado foi o hidróxido hidratado de cério, cedido pela Nuclemon.

O "Tratamento ácido", compreende a preparação de uma dispersão aquosa (hidróxido de cério e ácido nítrico), a qual é aquecida, sob agitação constante, e posteriormente é filtrada. O precipitado assim obtido é seco e submetido a tratamento térmico a várias

temperaturas. As superfícies específicas foram determinadas após cada tratamento térmico, pela técnica de adsorção gasosa (método BET).

As variáveis estudadas foram: A) teor de umidade do material de partida; B) concentração do ácido nítrico; C) lavagem do precipitado.

A) Teor de umidade:

a - material com cerca de 60% de umidade (como recebido) →  $Ce(OH)_4 \cdot nH_2O$ .

b - material com cerca de 20% de umidade (o material de partida foi submetido a um tratamento térmico a 90°C até atingir a umidade desejada) →  $CeO_2 \cdot xH_2O$ .

c - material isento de umidade (o material de partida foi submetido a um tratamento térmico a 500°C por 2 horas →  $CeO_2$ ).

B) Concentração do ácido nítrico ( $HNO_3$ ):

a - A primeira série de amostras foi preparada sem a utilização do ácido; as amostras foram desaglomeradas (em meio líquido) e submetidas a tratamento térmico - série I.

b - ácido nítrico diluído [1 M], sob aquecimento e agitação constante, série II

c - ácido nítrico diluído [1M] e peróxido de hidrogênio, sob aquecimento e agitação constante, série III

c - ácido nítrico diluído [1M] e peróxido de hidrogênio, sob aquecimento e agitação constantes. Neste caso filtrou-se, a dispersão, secou-se e o precipitado foi novamente submetido ao tratamento com ácido nítrico porém concentrado [16 M], também sob aquecimento e agitação constantes, série IV

d - ácido nítrico concentrado, sob aquecimento e agitação constante, série V

C) Lavagem:

A maioria das amostras foi lavada com água; uma [nº7- série V] foi lavada com álcool etílico e duas [nº5 - série IV e nº6 - série V] não foram submetidas à etapa de lavagem.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas I a IV apresentam os resultados de área superficial obtidos para as amostras referentes às séries I, II, III, IV e V.

A partir destes resultados pode-se observar que:

a) Todas as amostras submetidas ao tratamento ácido e secas ao ar ou a 100°C por 24hs [2.a, 4.a e b, 7, 8 e 9.a,b e c], independente da concentração do ácido ou do teor de umidade, apresentaram superfície específica menor que as amostras não tratadas com ácido - série V.

b) Todas as amostras submetidas ao tratamento ácido e calcinadas a 800°C por 2hs [2.c, 3.b, 4.c, 5, 6, 9.e], independente da concentração do ácido ou do teor de umidade, apresentaram superfície específica maior que as amostras não tratadas com ácido - série V.

c) a amostra 4.c, tratada com  $HNO_3$  diluído e calcinada a 800°C por 2 hs, apresentou resultado muito menor que as amostras 5 e 6, tratadas com  $HNO_3$  concentrado e também calcinadas a 800°C por 2 hs. Provavelmente, esta diferença esteja relacionada com a concentração do  $HNO_3$ .

d) a superfície específica variou fortemente com a variação da temperatura de calcinação. Esse comportamento fica bastante claro nas amostras 3.a e 9.d, calcinadas a 500°C por 2 hs, que apresentaram 70m<sup>2</sup>/g e as amostras 3.b e 9.e, calcinadas a 800°C por 2 horas, com 20m<sup>2</sup>/g. A variação foi a mesma independente da concentração do ácido.

Tab. I- Resultados das superfícies específicas das amostras referentes à série I [sem HNO<sub>3</sub>].

amostra	líquido de desaglomeração	tratamento térmico (°C/hs)	Sg (m <sup>2</sup> /g)
A	H <sub>2</sub> O	100/24	157
		800/2	6,0
B	álcool etílico	100/24	154
		800/2	6,0
C	acetona	100/24	157
		800/2	5,0
D	éter etílico	100/24	150
		800/2	7,0

Tab. II - Resultados das superfícies específicas das amostras referentes à série II (HNO<sub>3</sub> 1M)

amostra	material de partida	lavagem	tratamento térmico (°C)	Sg (m <sup>2</sup> /g)
1	Ce(OH) <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	100/24	*
2.a	CeO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	100/24	62
2.b		-	500/2	55
2.c		-	800/2	16
3.a	CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	500/2	70
3.b			800/2	20

obs.: \* medida em fase de execução

e) considerando os resultados das amostras da série I, parece que o tipo de lavagem não tem muita influência. Entretanto, quando se analisa os resultados das amostras 4.c (16m<sup>2</sup>/g -série III - lavada com água) e 5 (45m<sup>2</sup>/g - série IV - sem lavagem) e das amostras 6 (42m<sup>2</sup>/g -sem lavagem) e 9.e (20m<sup>2</sup>/g- lavada com água) todas tratadas a 800C por 2 hs, observa-se uma

diferença acentuada. As amostras que foram submetidas à etapa de lavagem, apresentaram resultados menores (cerca da metade), em relação as amostras não submetidas à lavagem. Estas amostras também tiveram outras variáveis como: concentração do ácido nítrico (amostras 4.c e 5) ou tratamento térmico (amostras 6 e 9.e). Assim sendo há necessidade de novos experimentos para se saber qual a real influência da lavagem nas características do pó.

Tab. III - Resultados das superfícies específicas das amostras referentes às séries III  
[HNO<sub>3</sub> - 1M e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e IV [HNO<sub>3</sub> - 1M e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> - 16M]

série	amostra	material de partida	lavagem	tratamento térmico (°C/hs)	Sg (m <sup>2</sup> /g)
III	4.a	CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	25/24	49
	4.b			100/24	48
	4.c			800/2	16
IV	5	**	-	800/2	45

obs.: \*\* para este tratamento tomou-se uma parte da amostra 4.a.

Tab. IV - Resultados das superfícies específicas das amostras referentes à série V  
[HNO<sub>3</sub> 16 M].

amostra	material de partida	lavagem	tratamento térmico (°C/hs)	Sg (m <sup>2</sup> /g)	
6	CeO <sub>2</sub>	-	800/2	42	
7	Ce(OH) <sub>4</sub> .nH <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100/24	50	
8	CeO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	100/24	62	
9.a	CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	100/24	59	
9.b				86	
9.c				86	
9.d				100/24→500/2	70
9.e				100/24→500/2→800/2	20

### CONCLUSÃO

Pelos resultados, já obtidos, pode-se concluir que o tratamento com ácido nítrico mostrou-se eficiente na obtenção de óxido de cério com elevada área superficial específica, após tratamento a 800°C por 2 horas. Esta variação foi bem mais acentuada quando se utilizou ácido nítrico concentrado.

#### **BIBLIOGRAFIA**

1. GENOVA, L. A. e COL. Obtenção de Óxido de Cério com elevada Superfície Específica. Anais do 9º CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P. dez. (1990), p.348-50.
2. WOODHEAD, J.,L. United States Patent 3 761 571. Production of Ceria, (1971).
3. LE LOARER, J.L. Patente Francesa 2 617 154. Procédé d'obtention d'oxyde cérique et oxyde cérique à nouvelles caractéristiques morphologiques, (1987).
4. POWELL, L B. R.; BLOINK, R.L. Preparation of cerium dioxide powders for catalyst supports. Comm. of the Am. Ceram. Soc., 71,(1988); c-104/6.
5. ALVERO, R. ODRIOZOLA, J.A. TRILLO. Lanthanides Oxides: Preparation and Aging. J. Chem. Soc. Trans.; 1; (1984); p.87-91.

#### **AGRADECIMENTOS:**

Os autores agradecem ao Dr. Jorge Tenório, do departamento de metalurgia da Escola Politécnica (EPUSP), pela colaboração na caracterização dos materiais.