

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ÁCIDO NÍTRICO NA OBTENÇÃO DE CeO₂ COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

NELMA KUNRATH ALBANEZ; JOSÉ CARLOS BRESSIANI
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Travessa R, 400, Cidade Universitária - 05508-900; São Paulo/SP

RESUMO

As principais características para que o óxido de cério (CeO₂) possa ser utilizado em catalisadores de purificação de gases de exaustão são: uma alta área superficial específica (ASE) e boa estabilidade térmica, mais precisamente, área superficial específica em torno de 30m²/g após calcinação a 800°C/2hs. O pó de CeO₂ obtido por rotas convencionais, como precipitação, e tratado a altas temperaturas (800°C) apresenta ASE relativamente baixa. Neste trabalho estudou-se a influência do ácido nítrico (HNO₃) na variação da área superficial específica (ASE) do CeO₂. As variáveis estudadas foram concentração do ácido nítrico, teor de umidade da matéria-prima, repolpamento após lixívia, adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e área superficial específica do material de partida. Por este processo conseguiu-se obter pós com área superficial específica maior que 40m²/g, após tratamento à temperatura de 800°C por duas horas.

Palavras-chave: óxido de cério, área superficial específica, catalisadores

INTRODUÇÃO

Os catalisadores empregados nos sistemas de combustão interna são do tipo três-vias porque removem, simultaneamente, três tipos de impurezas liberadas durante a combustão da gasolina, que são, os hidrocarbonetos (C_nH_n), o monóxido de carbono (CO) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). Os metais utilizados como catalisadores são, a platina (Pt) e o paládio (Pd), que promovem a oxidação do CO e dos C_nH_n, e o ródio (Rh), cuja função é a redução dos NO_x. Entre os compostos que atuam como promotores catalíticos, o óxido de cério (CeO₂) é o mais utilizado^(1,2,3,4).

O benefício da presença do CeO₂ já foi bem comprovado, porém sua função exata ainda está em discussão. A tese mais aceita é que o alto poder de oxidação/redução permite que este óxido atue como "Regulador de Oxigênio" mantendo o sistema com a quantidade necessária de oxigênio para que ocorra a oxidação ou a redução^(2,4,5,6). Na incorporação do

ABSTRACT

The cerium oxide (CeO₂) main characteristics for use as catalysts in an exhaust gases purification system are: high specific surface area (approximately 30 m²/g after calcination at 800°C/2hs), and thermal stability. The CeO₂ powders obtained by conventional route, i.e. precipitation, and submitted high temperature (800°C) heat treatments, showed low specific surface area. In this work nitric acid effects on the CeO₂ surface area values were investigated. The variables studied were nitric acid concentration, humidity content in the raw material, repulp after leaching, addition of hydrogen peroxide (H₂O₂) and starting material specific surface area. By this process, it was possible to obtain powders with specific surface area larger than 40 m²/g, after treatment at 800°C during two hours.

Key words: cerium oxide, specific surface, catalysts

CeO₂ no catalisador, a relação CeO₂/catalisador varia de acordo com a especificação deste dispositivo. Independente disto, para que a presença do CeO₂ seja efetiva, é necessário que este apresente alta área superficial específica (ASE) e boa estabilidade térmica. A importância deste requisito está baseada no fato de que a catálise depende essencialmente da área ativa disponível^(1,3,6,7). A ASE requerida, neste caso, é superior a 30m²/g após tratamento térmico a 800°C, por pelo menos 2 horas, pois é a temperatura utilizada no processo de fabricação dos catalisadores.

O CeO₂ obtido pelas vias convencionais, como precipitação, apresentam área superficial específica muito baixa, daí a opção de se testar uma rota diferente. Para isto utilizou-se uma técnica, aqui denominada por **tratamento ácido**, a qual consiste no tratamento do hidróxido de cério com **ácido nítrico**, e posterior tratamento térmico para obtenção do óxido de cério^(1,4). O ácido escolhido foi o nítrico pois, conforme literatura, o ácido clorídrico reage com o Ce

IV liberando Cloro e o ácido fluorídrico reage com o Ce IV resultando em compostos insolúveis. O ácido sulfúrico, além de dissolver as outras terras-raras não apresenta efeito significativo no grau de desagregação das partículas^(1,4,8).

A vantagem do tratamento ácido é que não há necessidade de se executar a etapa de precipitação pois o material sólido já existe, isto é, o ácido utilizado não dissolve totalmente a matéria-prima, apenas promove uma lixívia da parte sólida. Os resultados mostraram que esta rota é bastante promissora.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A matéria-prima utilizada foi o hidróxido ou óxido hidratado de cério fornecido pela firma NUCLEMON, com pureza superior a 90%. Os demais reagentes, tais como, ácido nítrico (HNO_3), e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram grau analítico.

Para o tratamento ácido, misturou-se a matéria-prima (MP) com água destilada e/ou HNO_3 , em alguns casos adicionou-se H_2O_2 , sob aquecimento e agitação. Deixou-se sedimentar e separou-se as duas fases. O material sólido, em alguns casos, foi repolpado com água destilada ou HNO_3 , 3 molar (M). A parte sólida foi submetida ao tratamento térmico.

Algumas amostras foram secas a 100°C por 24 horas e, posteriormente tratadas a temperaturas maiores, 500°C ou 800°C por 2 horas. Outras foram submetidas ao tratamento térmico a 800°C por 2 horas, ainda úmidas. Nestes experimentos variou-se os seguintes parâmetros: a) concentração do ácido nítrico - 16 M, 8M e 1M, b) teor de umidade da MP - 70%, 30% H_2O ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e MP isenta de água (CeO_2); c) repolpamento após lixívia: com água destilada ou ácido nítrico, 3M, e sem repolpamento; d) adição de H_2O_2 e, e) ASE da MP - $150 \text{ m}^2/\text{g}$, $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e $5 \text{ m}^2/\text{g}$. A tabela I mostra a maneira como estes parâmetros foram variados para cada série de amostras.

Para o controle do teor de umidade da MP utilizou-se a análise termogravimétrica. Para se obter a MP com ASE diferentes, calcinou-se o hidróxido de cério a diferentes temperaturas. Quando a MP foi submetida a tratamento térmico de 500°C por duas horas (série NCO) a ASE obtida foi de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Entretanto quando a MP foi submetida a 800°C por duas horas (série BNCO-A) a ASE foi dez vezes menor ($5 \text{ m}^2/\text{g}$).

A área superficial específica dos pós foi medida pela técnica de adsorção de gases, método BET.

Tabela I - Nomenclatura das amostras e resumo das condições experimentais referentes ao tratamento da matéria-prima com ácido nítrico diluído (8M e 1M) e concentrado (16M).

matéria -prima (MP)		sem repolpamento		com repolpamento		H_2O_2
teor umidade	ASE (m^2/g)	8M	16M	8M	16M	1M
$\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 70% H_2O	150	ND	NC	ND-A	NC-A	-
$\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 30% H_2O	150	NDS	NCS	NDS-A	NCS-A	NDS-H
CeO_2	50	NDO	NCO; NCO-H*	NDO-A	NCO-A	NDO-H
CeO_2	5	-	-	-	BNCO-A**	-

N = ácido nítrico; D = diluído; C = concentrado; S = MP com teor de umidade igual a 30%, isto é o hidróxido de cério foi submetido a uma etapa de secagem antes de seu tratamento com o ácido nítrico; O = MP isenta de água, isto é, o hidróxido foi submetido a uma etapa de calcinação antes de seu tratamento com o ácido nítrico; H = peróxido de hidrogênio e A = repolpamento

* esta amostra foi obtida pelo tratamento do CeO_2 com HNO_3 por duas vezes. Na primeira utilizou-se HNO_3 diluído (1M) e adição de H_2O_2 e, na segunda somente o HNO_3 concentrado (16M).

** esta amostra foi repolpada com HNO_3 - 3M, enquanto que as outras foram repolpadas com H_2O destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 são apresentados os resultados das medidas de ASE dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da MP (teores de umidade diferentes) com ácido nítrico 8M e repolpadas com água destilada.

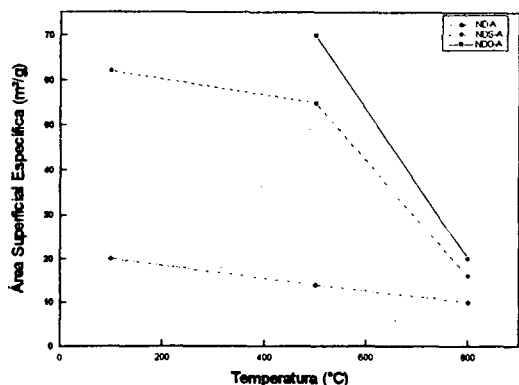


Figura 1 - ASE em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da MP com HNO_3 - 8M e repolpado com água destilada: a) série ND-A (MP 70% H_2O); b) série NDS-A (MP 30% H_2O); c) série NDO-A (MP isenta de H_2O)

Comparando-se os valores da ASE apresentados nesta figura, observa-se que: i) a amostra ND-A (MP com 70% de água) apresentou valores de ASE menores que as outras amostras, independente da temperatura; ii) a série NDO-A (MP isenta de água) apresentou valores de ASE maiores que as amostras ND-A e NDS-A, independente da temperatura de calcinação.

Os resultados das ASE dos pós de óxido de cério obtidos pelo tratamento da MP (70%, 30% e isenta de água) com HNO_3 - 16M e repolpamento com água destilada são mostrados na figura 2.

Por meio destes resultados, pode-se observar que: as amostras NC-A (MP 70% de água) apresentaram resultados inferiores aos das amostras NCS-A (MP 30% H_2O) e NCO-A (MP isenta de H_2O) e, as amostras NCO-A apresentaram valores próximos aos das amostras NDO-A, para as temperaturas de 500 e 800°C; mostrado na figura 1.

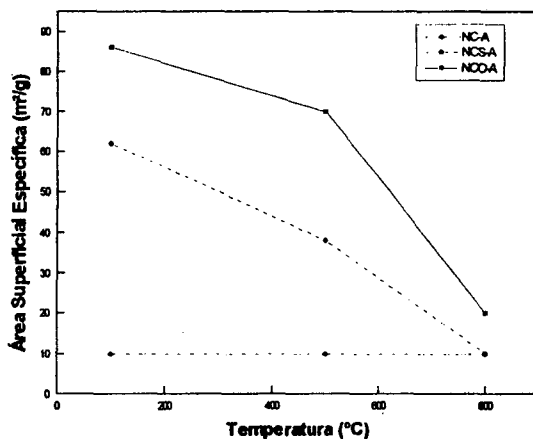


Figura 2 - ASE em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento da MP com HNO_3 - 16M, e repolpadas com água destilada: a) amostra NC-A (MP 70% H_2O); b) amostra NCS-A (MP 30% H_2O); c) amostra NCO-A (MP isenta de H_2O).

Os valores da ASE dos pós de CeO_2 referentes as amostras NDS-H, NDO-H e NCO-H são mostrados na figura 3. Nestas amostras houve a adição de H_2O_2 durante o tratamento com HNO_3 - 1M.

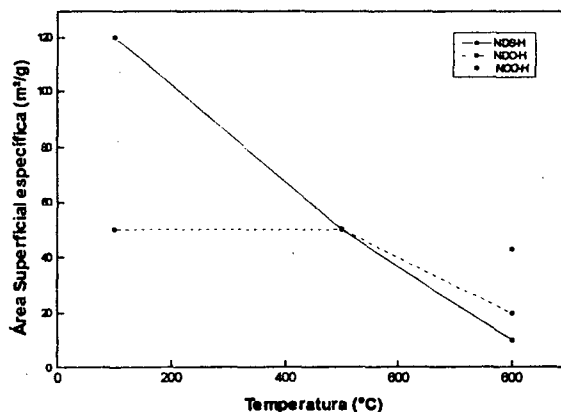


Figura 3 - ASE em função da temperatura de calcinação dos pós de CeO_2 obtidos pelo tratamento ácido com adição de H_2O_2 .

Entre as amostras em que houve adição de H_2O_2 , a que apresentou maior valor de ASE foi a NCO-H ($45\text{ m}^2/\text{g}$, após calcinação a $800^\circ\text{C}/2\text{hs}$). Deve-se salientar que esta amostra foi lixiviada com HNO_3 por duas vezes. Na primeira utilizou-se HNO_3 diluído, 1M, e na segunda o HNO_3 concentrado, 16M. O resultado de ASE deste pó de CeO_2 foi bastante próximo ao obtido para a amostra NCO, que foi obtida pelo tratamento do CeO_2 com HNO_3 - 16 M.

A ASE da amostra NCO foi de $45\text{ m}^2/\text{g}$ a $800^\circ\text{C}/2\text{hs}$, enquanto que a ASE da amostra BNCO-A foi de $4,5\text{ m}^2/\text{g}$ a $800^\circ\text{C}/2\text{hs}$. O material de partida utilizado para a série BNCO-A apresentava uma ASE de $5\text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que o utilizado para a série NCO apresentava $50\text{ m}^2/\text{g}$. Por estes resultados pode-se observar que a ASE do produto final (CeO_2) depende fundamentalmente da ASE do material de partida.

Como já foi exposto, anteriormente, o valor de ASE obtido para a amostra NCO é bastante próximo ao da amostra NCO-H, mostrado na figura 3. Praticamente, a única diferença no tratamento das duas amostras foi a adição do H_2O_2 na série NCO-H. Conclui-se daí que a adição deste agente oxidante não é relevante para a obtenção do CeO_2 com alta área superficial específica.

Com o objetivo de se verificar a estabilidade das ASE dos pós de CeO_2 , mediu-se estas novamente após um determinado intervalo de tempo. Estes pós foram submetidos a novos tratamentos térmicos onde se manteve a temperatura e o tempo ou se manteve a temperatura e se aumentou o tempo do tratamento térmico em relação ao inicial. Os resultados, de ASE, permaneceram praticamente inalterados.

Constatou-se, experimentalmente, que o tratamento do hidróxido ou do óxido de cério com ácido nítrico apresenta como produto final um composto (óxido de cério) com ASE bastante elevada. Entretanto, o mecanismo envolvido no processo não ficou claro. Acredita-se que o ácido nítrico pode estar modificando o volume e a estrutura de poros assim como agindo no aumento da rugosidade superficial das partículas do óxido de cério.

CONCLUSÕES

A obtenção de óxido de cério com alta ASE é possível pelo tratamento proposto neste trabalho ($ASE > 40\text{ m}^2/\text{g}$). Para isto é necessário que a matéria-prima tenha uma ASE relativamente grande. A quantidade de água durante o tratamento ácido deve ser mínima, ou seja, o teor de umidade, tanto da MP quanto do HNO_3 , deve ser o menor possível.

Os pós de CeO_2 obtidos por tratamento com ácido nítrico apresentam ASE relativamente estável em relação ao tempo e a temperatura.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq/RHAE, pela bolsa; ao IPEN e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/EPUSP.

REFERÊNCIAS

- (1) ALBANEZ, N.E.F.K.; BRESSIANI, J.C. Obtenção de CeO_2 com alta área superficial específica. In: ANAIS DO 38º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. Blumemau, SC. Junho 18-21, 1994. Associação Brasileira de Cerâmica. V. 1, p. 452.
- (2) HEGEDUS, L.L. Catalyst design. progress and perspectives. NY, John Wiley & Sons, 1987.
- (3) SAUVION, G.N.; DUCROS, P. Catalysis: A Growing market for rare earths. J. Less-Common Metals, V. 111, p. 23-35, 1985.
- (4) ALBANEZ, N.E.F.K. Obtenção de CeO_2 com alta área superficial específica. Dissertação de mestrado. 1996. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP.
- (5) SILVESTON, P.L. Automotive Exhaust Catalysis under periodic operation. Catalysis Today, V. 25, p. 175-195, 1995.
- (6) KILBOURN, B. T. The Role of the lanthanides in applied catalysis. J Less-Common Metals, V. 128, p. 101-106, 1986.
- (7) GENOVA, L.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C.; MARTINELLI, J.R.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R.; SANTOS, W.R.; ASSIS, G.; LAMEIRAS, F.S. Obtenção de óxido de cério com alta área superficial específica. In: ANAIS DO 9º CBECIMAT. dez. 1990, Águas de São Pedro, SP, p. 348-350.
- (8) UKEAE HEADQUARTERS; J. L. Woodhead. Improvements in or relatings to dispersions. UK Patent Document n° 1 603 794/A/ Int. Cl. C01F17/00; B01j13/00, B12,B23, Sp. nov. 25, 1981.