



XIV ENCANT

Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste

Catálise: Impulsionando a transição energética para um futuro mais sustentável
17-19 novembro 2024 • Fortaleza



ÁREA: Síntese e caracterização de catalisadores e adsorventes

Síntese e caracterização de óxidos mesoporosos de Níquel e Zircônio por meio da abordagem soft template

Jesyka Macêdo Guedes^{1*}, Miguel Martins dos Santos Neto¹, Anne Gabriella Dias Santos², Hércio Silva dos Santos^{1,3}

¹Laboratório de Química de Produtos Naturais. Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará.

²Laboratório de Catálise, Ambientes e Materiais, Curso de Licenciatura em Química, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

³ Departamento de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Vale do Acaraú.

* jesyka.mg@gmail.com

Resumo-Abstract

RESUMO - Este trabalho explora a síntese e caracterização dos óxidos de níquel (NiO) e zircônio (ZrO₂) mesoporosos obtidos através do método de soft template usando o copolímero tribloco Pluronic (P123). O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos óxidos obtidos. Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de DRX confirmou a formação de uma estrutura cúbica policristalina para NiO e uma estrutura tetragonal para ZrO₂. Além disso, o tamanho médio do cristalito foi determinado como 20,8 para NiO e 29,6 para ZrO₂. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio confirmaram a mesoporosidade de ambos os materiais, com NiO exibindo uma isoterma Tipo IV e ZrO₂ exibindo uma isoterma Tipo V. Os resultados evidenciam a eficácia do método de soft template na síntese de óxidos mesoporosos de níquel e zircônio.

Palavras-chave: Óxidos mesoporosos, NiO, ZrO₂, soft template.

ABSTRACT - This work explores the synthesis and characterization of mesoporous nickel oxides (NiO) and zirconium oxides (ZrO₂) obtained through the soft template method using the triblock copolymer Pluronic (P123). The aim of this study was to evaluate the structural, textural, and morphological properties of the synthesized oxides. The materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen adsorption/desorption, and scanning electron microscopy (SEM). XRD analysis confirmed the formation of a polycrystalline cubic structure for NiO and a tetragonal structure for ZrO₂. Additionally, the average crystallite size was determined to be 20.8 nm for NiO and 29.6 nm for ZrO₂. Nitrogen adsorption/desorption isotherms confirmed the mesoporosity of both materials, with NiO exhibiting a Type IV isotherm and ZrO₂ showing a Type V isotherm. The results demonstrate the effectiveness of the soft template method in synthesizing mesoporous nickel and zirconium oxides.

Keywords: Mesoporous oxides, NiO, ZrO₂, soft template.

Introdução

Óxidos metálicos mesoporosos têm atraído grande interesse recentemente, devido a suas propriedades únicas e ampla aplicabilidade. No campo da catálise, sua estrutura porosa contribui para uma maior eficiência das reações químicas, promovendo maior seletividade e estabilidade dos catalisadores [1]. Em relação ao meio ambiente, esses materiais são altamente eficazes na adsorção de poluentes [2]. Adicionalmente, eles são fundamentais em tecnologias de armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, já que a estrutura porosa facilita a difusão de íons [3]. Esses óxidos também têm sido explorados em contextos biomédicos, incluindo sistemas de liberação controlada de medicamentos [4]. Entre eles, óxidos de níquel e zircônio destacam-se por sua atuação como catalisadores e adsorventes em várias aplicações [5].

Entretanto, a síntese de óxidos mesoporosos requer controle preciso para produzir poros com diâmetros específicos, garantindo alta área superficial, resistência estrutural e cristalinidade [6]. Um método comum para criar essas estruturas mesoporosas é o método soft-template. Assim, este estudo tem como objetivo avaliar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos óxidos de níquel e zircônio obtidos por meio dessa técnica.

Experimental

Síntese por soft-template

Inicialmente, 2,5 g de P123 foram dissolvidos em 25 g de etanol e agitados por 30 minutos. Em seguida, o precursor metálico (3,56 g de NiCl₂ e 3,46 g de ZrO(NO₃)₂, em experimentos separados) foi adicionado à solução, mantendo-se a agitação constante. Após uma hora, a mistura foi transferida para placas de Petri e deixada em repouso à temperatura ambiente por 10 dias. O gel resultante foi então submetido a um tratamento térmico a 250°C por 12 horas, seguido de calcinação a 550°C por 6 horas, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min. O método de síntese para óxidos mesoporosos de níquel e zircônio descrito neste trabalho está atualmente em processo de revisão para proteção de patente, sob o registro número [BR 10 2023 021789 3].

Caracterização

A análise de difração de raios-X (DRX) foi conduzida com o equipamento Rigaku Mini Flex II, utilizando radiação CuK α , com voltagem de 30 kV e corrente de tubo de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de 5° a 80°, com incrementos de 0,01 a 1 segundo por passo. O tamanho médio do cristal foi determinado a partir do pico de XRD mais intenso, que ocorreu em 43,3° para o plano (200) de NiO e o plano (101) de ZrO₂, usando a análise de Scherrer (Equação 1).

$$\text{Equação 1: } D_{(hkl)} = K_{\lambda} / \beta_{(hkl)} \cdot \cos \theta_{(hkl)} \quad (1)$$

Para as análises espectrofotométricas, utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 1800. Espectros de infravermelho foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Nicolet iS5 da Thermo Scientific. A adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) foram realizadas com o Micromeritics ASAP 2020, abrangendo uma faixa de pressão de 0,05 a 0,98 p/p₀. A área de superfície específica foi determinada pelo método BET, enquanto o volume total de poros foi medido a uma pressão de 0,98 p/p₀. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi executada no microscópio eletrônico Quanta 450-FEG da FEI.

Resultados e Discussão

A Figura 1a mostra a estrutura cristalina do NiO. A análise indica que o NiO formado possui uma estrutura cúbica policristalina, exibindo picos de difração em ângulos de 2 θ de 37,0°, 43,3° e 63,0°, correspondentes aos planos de reflexão (111), (200) e (220), de acordo com os dados cristalográficos (JCPDS-75-0197). Já a Figura 1b mostra a distribuição dos picos de difração para o ZrO₂ tetragonal, com ângulos de 2 θ em 30,1°, 35,0°, 50,4°, 60,0° e 62,0°, que estão associados aos planos de reflexão (101), (200), (112), (211) e (302), conforme a referência cristalográfica (JCPDS-89-7710).

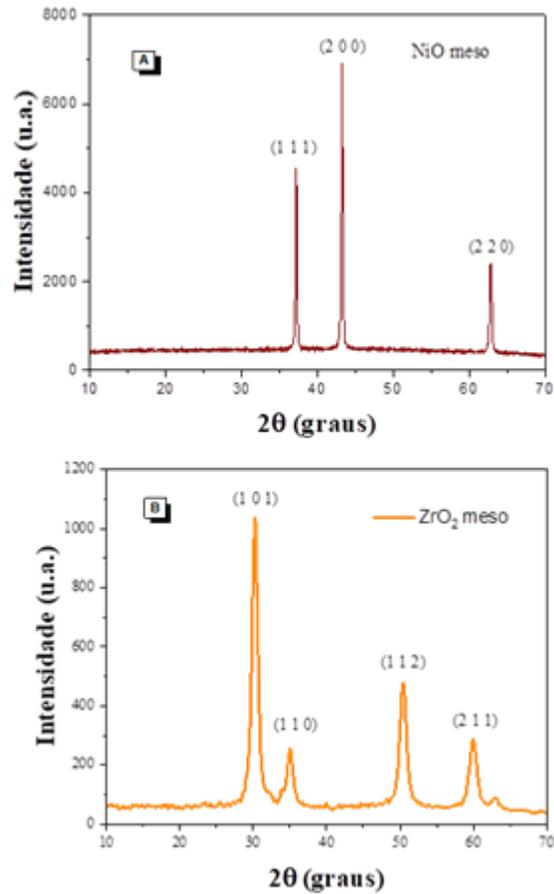


Figura 1. Difratoformas de Raios-X.

O espectro do NiO (Figura 2a) apresenta uma banda de transmitância em aproximadamente 462 cm^{-1} , atribuída à vibração de flexão da ligação Ni-O. A banda em torno de 1068 cm^{-1} indica a vibração de alongamento dessa mesma ligação. Em 1400 cm^{-1} , observa-se a vibração de flexão da ligação O-Ni-O, enquanto em 1630 cm^{-1} , a banda é associada à vibração de alongamento da ligação O-H [7]. Além disso, um amplo pico em torno de 3440 cm^{-1} está relacionado às vibrações de alongamento do grupo OH^- ou à umidade presente no material [8]. No espectro do ZrO_2 (Figura 2b), bandas de transmitância próximas a 615 cm^{-1} são características do ZrO_2 tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$). A banda em torno de 1400 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento da ligação O-Zr-O, enquanto a banda em 1630 cm^{-1} se refere à vibração de flexão da ligação O-Zr-O [9]. Já as vibrações em aproximadamente 3400 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento e flexão O-H das moléculas de água adsorvidas.

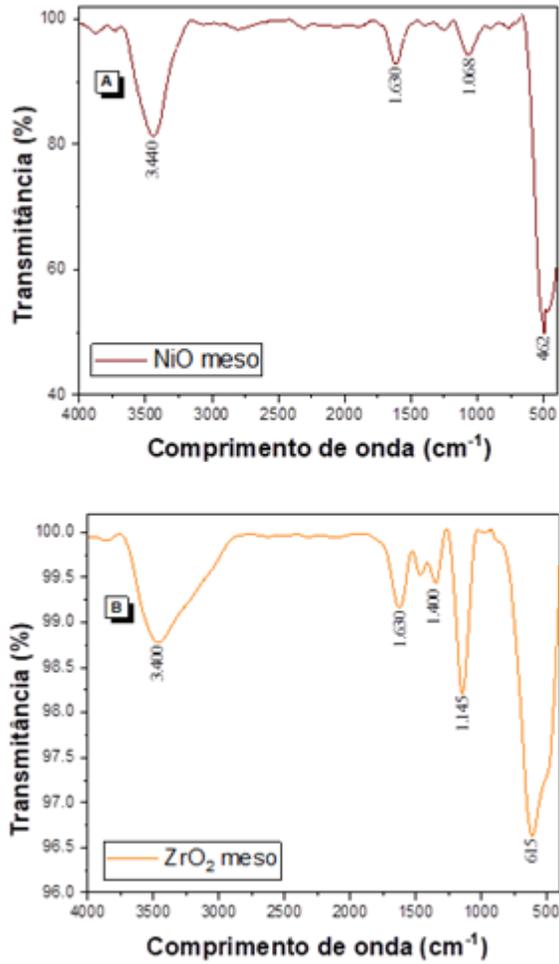


Figura 2. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

As curvas termogravimétricas (TG) indicam uma excelente estabilidade térmica dos catalisadores (Figura 3). A quantificação dos eventos de perda de massa está apresentada na Tabela 1.

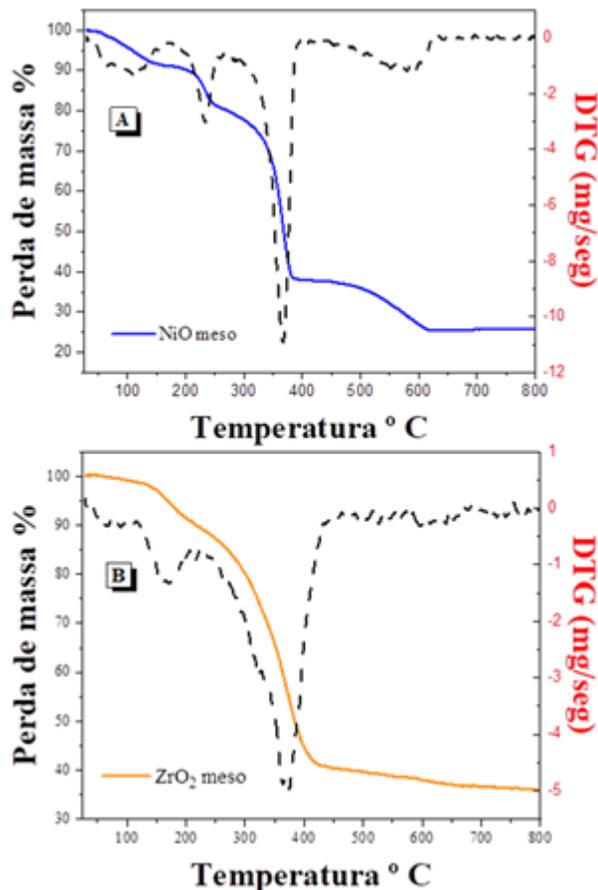


Figura 3. Resultados de TG/DTG das amostras a) NiO meso e b) ZrO₂ meso.

Tabela 1. Quantificação das etapas de perdas de massa dos óxidos mesoporosos

Amostras	Faixa de temperatura (°C)			Perda de massa (%)			
	I	II	III	I	II	III	Resíduo
NiO meso	25-173	173-265	265-421	8	12	43	37
ZrO ₂ meso	25-225	225-445	445-520	11	38	19	32

O primeiro evento de perda de massa para o NiO ocorre em temperaturas abaixo de 173 °C, esse evento é atribuído à dessorção de água fisicamente adsorvida. O segundo evento, entre 173-265 °C, pode estar relacionado à liberação de água quimicamente coordenada e de cloretos coordenados, seguido do terceiro evento, que corresponde à formação de óxido de níquel, ocorrendo em torno de 421 °C. Esses valores estão em conformidade com a literatura [10]. Todos esses eventos ocorrem em temperaturas abaixo de 550 °C.

O ZrO₂ mesoporoso apresentou três eventos de perda de massa. A perda em temperaturas inferiores a 225 °C é atribuída à remoção de moléculas de água fisicamente adsorvidas. A segunda perda de massa, que se estende até 445 °C, corresponde à decomposição dos componentes orgânicos residuais do surfactante utilizado na síntese. Acima de 500 °C, a curva torna-se constante, com mudanças de peso mínimas. Em geral, os óxidos mesoporosos mostraram uma excelente estabilidade em ambientes oxidantes.

O NiO apresenta uma isoterma de adsorção/dessorção de N₂ do Tipo IV (Figura 4), característica de materiais mesoporosos, com um loop de histerese H4 que indica a presença de dois tipos de mesoporos: mesoporos e micromesoporos. O ZrO₂ mesoporoso exibe uma isoterma do Tipo V, sugerindo a existência de poros de tamanho intermediário, comuns em materiais mesoporosos, e com um loop de histerese Tipo H2 (b). A condensação capilar é observada apenas em altos valores

de P/P_0 , sugerindo poros de menor tamanho e a influência da porosidade interpartícula [11]. Esses comportamentos isotérmicos confirmam a mesoporosidade dos óxidos.

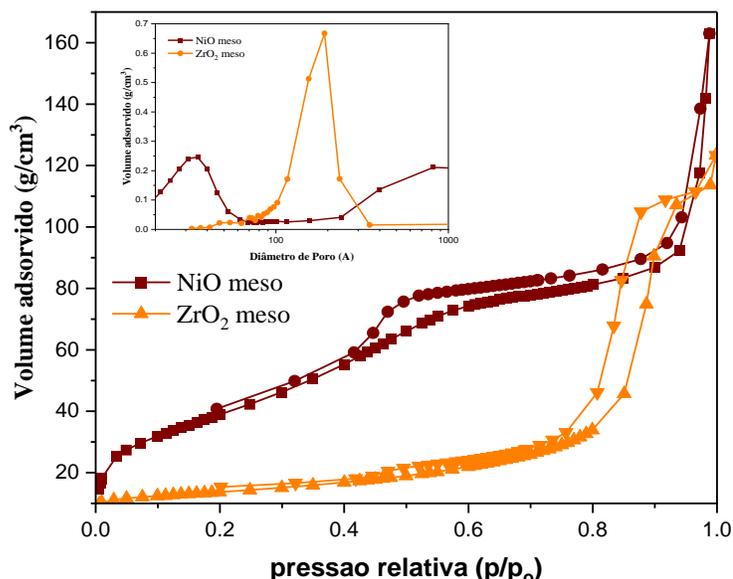


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e Diâmetro de poro dos óxidos mesoporosos.

As propriedades texturais dos materiais estão descritas na Tabela 2. A análise indicou a ausência de microporos em ambos os óxidos. O ZrO_2 mesoporoso apresentou o maior diâmetro médio de poros, enquanto o NiO exibiu o menor valor, possivelmente devido à porosidade interpartícula [12]. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado a partir dos picos de difração mais intensos, utilizando a equação de Scherrer (Equação 1), com base nos picos em $43,3^\circ$ (200) para o NiO e $30,1^\circ$ (101) para o ZrO_2 . Os óxidos mesoporosos apresentaram um tamanho médio de cristalito considerável, o que é fundamental para garantir alta resistência estrutural [13].

Tabela 2. Propriedades texturais, valores de espaçamento interplanar e parâmetro de rede dos óxidos mesoporosos

Amostra	S_{BET} (m^2/g) ^a	V_T (cm^3/g) ^b	d_p (nm) ^c	$D_{(hkl)}$	a_0 (nm)
NiO meso	125	0.25	3.3	20.8	41.6
ZrO_2 meso	49	0.19	19	29.6	41.8

^a S_{BET} = Área de superfície específica calculada pelo método BET; ^b V_T = Volume total de poros calculado pelo método BHJ em $p/p_0 = 0,98$; ^c d_p = Diâmetro dos poros calculado pelo método BHJ.

As imagens do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Fig. 5) descrevem a estrutura morfológica das superfícies de óxidos mesoporosos. O NiO mesoporoso exibe uma estrutura complexa que consiste em estruturas aglomeradas semelhantes a fibras finas e uma distribuição uniforme de partículas [14]. Por outro lado, as partículas mesoporosas de ZrO_2 exibem morfologias assimétricas, desordenadas e não esféricas. O formato varia de uma superfície relativamente lisa e uniforme a uma microestrutura discreta.

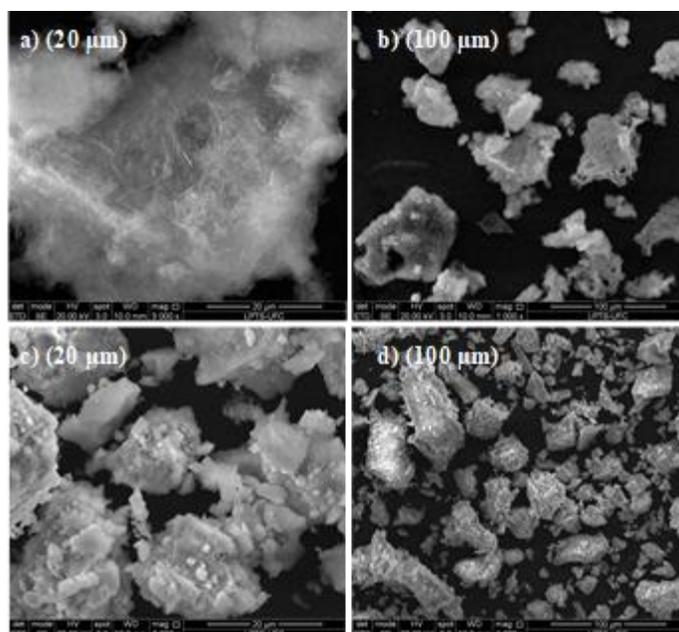


Figura 5. Imagens de MEV (a) NiO meso (20 μm) (b) NiO meso (100 μm) (c) ZrO₂ meso (20 μm) (d) ZrO₂ meso (100 μm).

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que a síntese dos óxidos de níquel e zircônio foi bem-sucedida. Ambos os óxidos mesoporosos apresentaram um tamanho médio de cristalito elevado, o que é fundamental para alcançar uma alta resistência estrutural. As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio confirmaram a mesoporosidade dos catalisadores, com características distintas para cada material. Essas descobertas são valiosas para orientar o uso e o desenvolvimento desses óxidos em diversas aplicações científicas e tecnológicas.

Referências

- [1] L. Kong, D. Li, J. Bi, X. Fan, Z. Xie, X. Xiao, Z. Zhao, **Template-induced mesoporous Ni–Al oxide catalysts with tuned physico–chemical properties for the oxidative dehydrogenation of ethane**, Chem. Eng. J. 452 (2023) 139247.
- [2] M.E. Peralta, D.O. Mártire, M.S. Moreno, M.E. Parolo, L. Carlos, **Versatile nanoadsorbents based on magnetic mesostructured silica nanoparticles with tailored surface properties for organic pollutants removal**, J. Environ. Chem. Eng. 9 (2021).
- [3] V.V. Palem, **Ultrasonic-assisted, rapid preparation of mesoporous MnCO₃ for electrochemical supercapacitor applications: A novel approach**, J. Electroanal. Chem. 942 (2023) 117571.
- [4] Y. Qasim almajidi, R.H. Althomali, K. Gandla, H. Uinarni, N. Sharma, B.M. Hussien, M.S. Alhassan, R. Mireya Romero-Parra, Y. Singh Bisht, **Multifunctional immunosensors based on mesoporous silica nanomaterials as efficient sensing platforms in biomedical and food safety analysis: A review of current status and emerging applications**, Microchem. J. 191 (2023) 108901.
- [5] R. Bacani, L.M. Toscani, T.S. Martins, M.C.A. Fantini, D.G. Lamas, S.A. Larrondo, **Synthesis and characterization of mesoporous NiO₂/ZrO₂-CeO₂ catalysts for total methane conversion**, Ceram. Int. 43 (2017) 7851–7860.
- [6] X. Cao, L. Li, Y. Shitao, S. Liu, Y. Hailong, W. Qiong, A.J. Ragauskas, **Catalytic conversion of waste cooking oils for the production of liquid hydrocarbon biofuels using in-situ coating metal oxide on SBA-15 as heterogeneous catalyst**, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 138 (2019) 137–144.
- [7] K. Drozdowska, T. Welearegay, L. Österlund, J. Smulko, **Combined chemoresistive and in situ FTIR spectroscopy study of nanoporous NiO films for light-activated nitrogen dioxide and acetone gas sensing**, Sensors Actuators B Chem. 353 (2022).
- [8] R. Sakthivel, J.H. He, R.J. Chung, **Self-templating hydrothermal synthesis of carbon-confined double-shelled Ni/NiO hollow microspheres for diphenylamine detection in fruit samples**, J. Hazard. Mater. 424 (2022) 127378.

- [9] A.I. Paksoy, B.S. Caglayan, A.E. Aksoylu, **An in situ FTIR-DRIFTS study on CDRM over Co–Ce/ZrO₂: Active surfaces and mechanistic features**, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 12822–12834.
- [10] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**, Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069.
- [11] BARAKAT, A. et al. **One step synthesis of NiO nanoparticles via solid-state thermal decomposition at low-temperature of novel aqua(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline) NiCl₂ complex**. International Journal of Molecular Sciences, v. 14, n. 12 (2013) 23941–23954.
- [12] R. Bacani, T.S. Martins, M.C.A. Fantini, D.G. Lamas, **Structural studies of mesoporous ZrO₂-CeO₂ and ZrO₂-CeO₂/SiO₂ mixed oxides for catalytical applications**, J. Alloys Compd. 671 (2016) 396–402.
- [13] H. Qutaish, S. Tanaka, Y.V. Kaneti, J. Lin, Y. Bando, A.A. Alshehri, S.I. Yusa, Y. Yamauchi, M.S.A. Hossain, J. Kim, **Soft-templated synthesis of mesoporous nickel oxide using poly(styrene-block-acrylic acid-block-ethylene glycol) block copolymers**, Microporous Mesoporous Mater. 271 (2018) 16–22, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.015>.
- [14] W. Dridi, K. Jouini, M. Daoudi, F. Hosni, G. Bignan, **Neutron reactor dosimetry monitoring by optical, nanostructural, and morphological changes of NiO thin films**, Radiat. Phys. Chem. 203 (2023) 110639.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Analítico-UFC (financiado pela Finep-CT-INFRA, CAPES-Pró-Equipamentos e MCTI-CNPq-SisNano2.0) pelas medidas de microscopia, à Universidade Estadual do Ceará (UECE), à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e ao CNPq pelo apoio financeiro (Processo 306008/2022-0).