

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE ZIRCÔNIO

Catarina S. Gonçalves¹, Sergio A. V. Morales², William L. Anjos², Gustavo P. Valença³.

1. Graduanda da Faculdade de Engenharia Química - FEQUINICAMP; *catarinassvgoncalves@gmail.com

2. Doutorando da Faculdade de Engenharia Química - LEPAC/FEQ /UNICAMP;

3. Professor Doutor da Faculdade de Engenharia Química - LEPAC/FEQ /UNICAMP.

Palavras Chave: óxidos mistos, zircônio, síntese.

Introdução

Óxidos contendo dois ou mais cátions metálicos diferentes são conhecidos como óxidos mistos. Os óxidos mistos de zircônio apresentam diferentes propriedades conforme ao óxido metálico agregado a sua estrutura e ao seu método de preparação¹, alterando seu desempenho catalítico. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da adição dos íons Mg⁺² e Al⁺³ ao óxido de zircônio e da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais, texturais e de acidez superficial dos óxido de zircônio-alumínio, zircônio-magnésio e zircônio-alumínio-magnésio.

Resultados e Discussão

Os difratogramas de raios X (Figura 1) demonstram que com a incorporação do Al₂O₃ à zircônia promoveu a formação do óxido misto amorfo, enquanto o MgO facilitou a formação de cristais². Além disso, a temperatura de calcinação de 873 K promoveu bandas mais estreitas e intensas do que há 673 K, já que fornece maior energia para a cristalização dos óxidos.

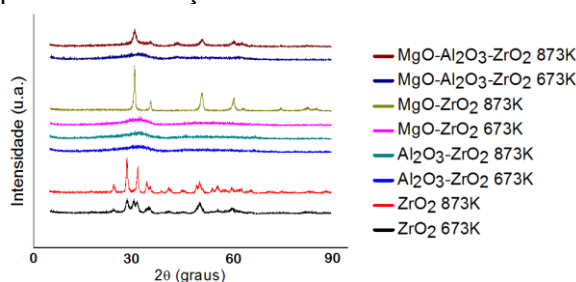


Figura 1. Difratogramas de raios X dos óxidos.

Em relação às isotermas de sorção (Figura 2), todas são do tipo IV, logo os cristais são mesoporosos³ e possuem capilaridade em poros com esgotamento. Pelo método B.E.T. obteve-se que o óxido misto Al₂O₃-ZrO₂ tem a maior área superficial entre os óxidos, seguido pelo Al₂O₃-MgO-ZrO₂, enquanto o MgO-ZrO₂ possui uma área superficial menor do que a zircônia pura (Tabela 1).

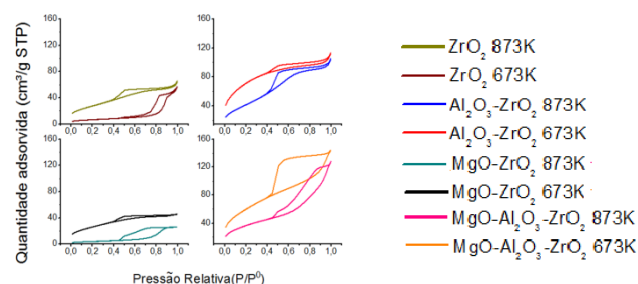


Figura 2. Isotermas de adsorção-desorção dos óxidos.

Como o Al₂O₃ aumenta a área superficial, há formação de mais sítios ácidos, o que reflete na maior adsorção de NH₃ (Tabela 1). Para a adição do MgO, tem-se o efeito inverso.

Tabela 1. Dados da área superficial (A_s), volume (V) e diâmetro de poro (d_p) dos óxidos.

Amostra	T (K)	A _s (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	d _p (nm)	Adsorção de NH ₃ (mmol g ⁻¹)
ZrO ₂	673	101	0,09	3,85	2,06
	873	24	0,08	10,08	0,48
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	673	257	0,14	3,30	3,29
	873	154	0,15	3,69	1,20
MgO-ZrO ₂	673	96	0,07	3,35	1,80
	873	15	0,04	4,07	0,30
Al ₂ O ₃ -MgO-ZrO ₂	673	219	0,22	3,72	4,27
	873	133	0,19	5,82	1,32

Com o aumento da temperatura de calcinação de 673 K para 873 K tem-se a diminuição da acidez dos óxidos mistos, pois a estrutura amorfa permite a formação de mais sítios ácidos do que a estrutura cristalina (Tabela 1). Além disso, a calcinação a 673 K favorece o aparecimento de dois tipos de sítios ácidos (Figura 3).

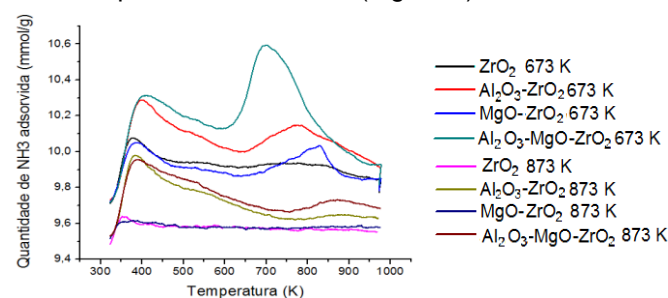


Figura 3. Perfis de desorção de NH₃ dos óxidos.

Conclusões

Na síntese de óxidos mistos de ZrO₂ a adição do Al₂O₃ dificulta a cristalização e aumenta a área e a acidez superficial. A adição do MgO facilita a cristalização e diminui a área e a acidez superficial. Com a adição dos dois óxidos, percebe-se a prevalência das propriedades do alumínio sobre o magnésio. Finalmente, a calcinação a 873 K favorece a formação de estruturas mais cristalinas e menores áreas superficiais do que a 673 K. Por fim, o óxido com maior acidez superficial obtido foi o zircônio-alumínio-magnésio (Al₂O₃-MgO-ZrO₂) calcinado a 673 K.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Serviço de Apoio ao Estudante (SAE/UNICAMP) pelo apoio financeiro.

¹Aramendía, M. A., Bora, V., Marinas, M. Synthesis and Characterization of ZrO₂ as an Acid-Base Catalyst Dehydration-Dehydrogenation of Propan-2-ol. J. Chem. Society, Faraday Trans., **1997**, 93, 1431-1438.

²Móran, M. P., Castillo, S. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Reduction of NO by CO on Alumina-Zirconia Sol-Gel Derived Mixed Oxides. Appl. Catal. B., **1999**, 21, 79-88.

³Liu, S., Zhang, X., Li, J. Preparation and Application of Stabilized Mesoporous MgO-ZrO₂ Solid Base. Catal. Commun., **2008**, 9, 1527.