

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AMALIA LUZ COSTA PEREIRA

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO SULFATADO CONTENDO FERRO

Salvador 2004

AMALIA LUZ COSTA PEREIRA

EFEITO DAS CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO SULFATADO CONTENDO FERRO

Dissertação apresentada ao Programa de Pósgraduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel

Salvador 2004



A minha família de sangue e a minha família da vida, por fazer a distância entre nós parecer menor, por compreender minha ausência, pelo apoio e amor recebido.



AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora por as graças concedidas durante esta jornada

À Professora Doutora Maria do Carmo Rangel, por receber-me no seu grupo de pesquisa, o GECCAT, pela oportunidade de realizar o Mestrado, por seus ensinamentos e pela paciência de Jó na redação deste trabalho.

Aos meus colegas do GECCAT, que colaboraram de forma direta ou indiretamente na realização deste trabalho. Em especial, a Rubens, Genira, Luciene, Alcinéia, Nilo, Renato, Antônia, Luis, Soraia, Robert, Peterson, Manuela, Joselito, Rodrigo, Dino, Márcia, Adriana Caíres, Lucimar, Paulo Sérgio, Karla, André, Sérgio, a meu "filho" Nilson Alves.

À todos os meus amigos do IVIC, em especial Mamá-Mary, Mano e Eu, por sua ajuda incondicional ao longo do tempo, por responder a meus e-mails de S.O.S. com a maior rapidez possível, pelas análises realizadas e por fazer questão de continuar presentes na minha vida. A José Luis por sua grande colaboração e simpatia.

Ao professor Patrício Reyes e Marcelo Oportus pelas medidas de acidez na Univerdad de Concepción (Chile), em especial a Marcelo por ser uma pessoa tão prestativa.

À Oxiteno pela determinação de enxofre.

Aos professores do Instituto de Química, por compartilharem seu conhecimento e experiência.

Ao pessoal da biblioteca do Instituto de Química, por sua grande colaboração e simpatia, em especial à Alice.

Às pessoas do Instituto de Química que facilitaram meu trabalho, em especial àqueles que humanizam o I.Q., a Titio, Bandeira e Reis. À Cristóvão e Paulo por toda a colaboração recebida.

À FAPESB pela bolsa concedida para a realização do mestrado.

À Lívia Sodré, por me emprestar o seu computador, entender a bagunça dos meus papéis e tentar levar do melhor jeito o meu estresse.

Aos meus grandes amigos Ana Paula, Guigui, Gussy e Hoque, por tantos bons momentos, companhia e inestimável amizade.



Não existe uma fórmula para o sucesso Mas para o fracasso, há uma infalível Tentar agradar a todo mundo.

Herbet Bayard Swope

RESUMO

Catalisadores baseados em óxidos sulfatados possuem diversas aplicações industriais, principalmente em reações que demandam sítios ácidos fortes. Visando a desenvolver métodos para obter óxidos ácidos, neste trabalho se estudou o efeito dos métodos de preparação nas propriedades dos óxidos de zircônio dopado com ferro.

Os precursores foram preparados por método sol-gel a partir do nitrato de ferro e oxicloreto de zircônio à temperatura ambiente. Os sólidos secos foram impregnados com uma solução aquosa de ácido sulfúrico (0,25 e 0,5mol.L-1) e calcinados a 500 e 550°C. Foram preparadas amostras com razões molares Fe/Zr=0,2; 0,4 e 0,8, além dos óxidos puros de ferro e zircônio. Os sólidos foram caracterizados por análise química, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, análise térmica (DTA e TG), medida da área superficial específica, redução termoprogramada, medidas de acidez (TPD de amônia) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Observou-se a formação das fases tetragonal e monoclínica nas amostras à base de óxido de zircônio, enquanto a hematita foi encontrada nas amostras à base de óxido de ferro. Após a sulfatação dos sólidos, a fase monoclínica desapareceu enquanto a fase tetragonal foi estabilizada. Por outro lado, a hematita não foi afetada pelos íons sulfatos. A presença de ferro no óxido de zircônio também estabilizou a fase tetragonal, independente da presença de sulfato. Nas amostras com razão Fe/Zr=0,8, a hematita foi segregada, co-existindo com a fase tetragonal da zircônia. As áreas superficiais específicas dos sólidos aumentaram pela adição de ferro e foram afetadas pelos íons sulfato, mas nenhuma tendência regular foi observada em função das condições de preparação. O óxido de zircônio mostrou maior capacidade em aceitar e estabilizar íons sulfato na estrutura do que o óxido de ferro. O óxido de zircônio puro foi estável em condições redutoras na faixa de 25-1000°C, mas depois da sulfatação os sólidos perderam espécies sulfatos a 500°C. Os óxidos de ferro, entretanto sofreram redução próxima de 350°C independentemente da presença de íons sulfato. A zircônia pura foi mais ácida do que a hematita pura. A adição de ferro na zircônia não afetou significativamente o número de sítios ácidos, exceto no caso da amostra Fe/Zr(molar)=0,2 calcinada 500°C e tratada com solução 0,25mol.L-1 de ácido sulfúrico. Em geral, os sólidos mais ácidos foram produzidos usando-se estas condições. A zircônia sulfatado possui somente sítios ácidos fortes. Entretanto, a adição de ferro gerou sítios de acidez moderada e este efeito aumentou com a quantidade de ferro nos sólidos. O óxido de ferro produziu sítios de diferentes forças ácidas. A composição superficial também variou com a natureza do sólido e com o método de preparação. Os teores de ferro e enxofre foram mais baixos na superfície do que no volume. Observou-se também que o teor de ferro na superfície dos sólidos diminuiu devido à sulfatação. Entretanto, os sólidos com teores mais elevados de ferro foram capazes de reter mais enxofre na superfície. A melhor condição para se obter sólido ácidos à base de zircônio é preparar preparado pela impregnação do hidróxido de zircônio dopado com ferro (Fe/Zr=0,2), tratado com solução 0,25mol.L-1 de ácido sulfúrico seguido da calcinação a 500°C. Este material possui elevada área superficial $(223m^2/g)$, sendo promissor para aplicações catalíticas.

Palavra-chave: óxido de zircônio dopado com ferro, óxido de ferro, óxido sulfatado, sólido sulfatado.

ABSTRACT

Sulfated oxide-based catalysts have found several industrial applications mainly in reactions which demand for strong acid sites. In order to develop methods to get acidic oxides, the effect of the preparation methods on the properties of iron-doped zirconia oxides was studied in this work.

The precursors were prepared by process sol-gel from iron nitrate and zirconium oxychloride at room temperature. After drying, the solids were impregnated with aqueous solutions of sulfuric acid (0.25 and 0.5mol.L⁻¹), followed by calcination at 500 and 550 °C. Samples with Fe/Zr= 0.2; 0.4 and 0.8 molar ratio were produced besides pure iron oxide and zirconia. The solids were characterized by chemical analysis, Fourier transformer infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis (DTA, TG), specific surface area measurements, temperature programmed reduction, acidity measurements (ammonia TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy.

Both tetragonal and monoclinic phases were produced in the zirconium-based samples whereas hematite was found in the iron oxide-based samples. By sulfating the solids, however, the monoclinic phase disappeared while the tetragonal phase was stabilized. On the other hand, hematite was not affected by the sulfate ions. The presence of iron in zirconia also stabilized the tetragonal phase regardless the presence of sulfate species. When the amount of iron in solids reached Fe/Zr=0.8, hematite segregated and co-existed with the tetragonal phase. The specific surface areas of zirconia increased by the addition of iron and were affected by the sulfate ions but no regular tendency was noted as a function of the preparation variables. Zirconia showed a higher ability in accepting and stabilizing the sulfate ions in its structure as compared to iron oxide. The zirconia was stable in reducing conditions in the range of 25-1000°C but after sulfating the solids lost sulfate species above 500°C. Iron oxides, however, underwent reduction above 350°C regardless the presence of sulfate ions. Pure zirconia was more acidic than pure hematite. The addition of iron to zirconia did not significantly affect the number of active sites, except in the sample with Fe/Zr(molar)= 0.2 calcined at 500°C and treated with a 0.25mol.L⁻¹ sulfuric acid solution. As a whole, the most acidic solids area were produced by using these conditions. By sulfating zirconia one gets only strong acidic sites. However, the addition of iron generates moderate acidic sites and this effect increased with the amount of iron in solids. On the other hand, iron oxide itself produced acidic sites with different strengths. The superficial composition also changed with the kind of solid and with the preparation method. In general the iron and sulfur contents were lower on the surface than in the bulk. It was also noted that the amount of iron on the solid surface decreased due to sulfation. However, solids with higher amounts of iron were able to retain more sulfur on the surface. The best condition to get acidic zirconia-based solids is to prepare iron-doped zirconium hydroxide (Fe/Zr=0.2), followed by impregnation with a 0.25mol.L⁻¹ sulfuric acid solution and calcination at 500°C. This material has high specific surface area (223 m².g⁻¹) being promising for catalytic applications.

Keywords: iron-doped zirconia, sulfated irom oxide, sulfated oxide, sulfated solid.



Lista de Figuras

básico.8Figura 2 Diagrama dos possíveis produtos obtidos através do processo sol-gel13Figura 3 - Estrutura do cristal fluorita.16Figura 4 - Regiões de estabilidade das fases do óxido de zircônio em função da17Figura 5 - Força ácida de líquidos e sólidos superácidos.20Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condições37Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 8 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.30com a razão molar Fe/Zr=0,2.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar44Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo44Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo44Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo47Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo47Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.51Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.51Figura 17 - Difratogramas de raios	Figura 1 Crescimento do polímero e gelificação de sistemas catalisados em meio	
Figura 2 Diagrama dos possíveis produtos obtidos através do processo sol-gel13Figura 3 - Estrutura do cristal fluorita.16Figura 3 - Estrutura do cristal fluorita.17Figura 4 - Regiões de estabilidade das fases do óxido de zircônio em função da temperatura.17Figura 5 - Força ácida de líquidos e sólidos superácidos.20Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condições de sulfatação e calcinação.37Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro. com a razão molar Fe/Zr=0,2.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).41Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).41Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).41Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.42Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.48Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo ferro com fazão molar Fe/Zr=0,80.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).51Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).51	básico.	8
Figura 3 - Estrutura do cristal fluorita.166Figura 4 - Regiões de estabilidade das fases do óxido de zircônio em função da177Figura 5 - Força ácida de líquidos e sólidos superácidos.200Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condições377de sulfatação e calcinação.37Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.388Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.39Figura 10 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro com razão40Figura 11 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).41Figura 12 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo44Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de óxidos de zircônio contendo44Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de óxidos de zircônio contendo44Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxidos de zircônio contendo44Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar44Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 17 -	Figura 2 Diagrama dos possíveis produtos obtidos através do processo sol-gel	13
Figura 4 - Regiões de estabilidade das fases do óxido de zircônio em função datemperatura.17Figura 5 - Força ácida de líquidos e sólidos superácidos.20Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condições37de sulfatação e calcinação.37Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 8 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.39e 50°C.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.40com a razão molar Fe/Zr=0,2.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).41Figura 11 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com48Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Ouras de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).54 <t< td=""><td>Figura 3 - Estrutura do cristal fluorita.</td><td>16</td></t<>	Figura 3 - Estrutura do cristal fluorita.	16
temperatura.17Figura 5 - Força ácida de líquidos e sólidos superácidos.20Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condiços37de sulfatação e calcinação.37Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 8 -Espectros de FTIR dos precursores de zircônio contendos calcinados a 5009e 550°C.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo44Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar44Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos contendo ferro com48Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos contendo ferro com49Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.41Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.41Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.41Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.41Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de sólido de ferro.51Figura 19 - Difratogramas de raios X das amostras de sólido de fer	Figura 4 - Regiões de estabilidade das fases do óxido de zircônio em função da	
Figura 5 - Força ácida de líquidos e sólidos superácidos.20Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condição:37fegura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 8 -Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo sa 50°39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo44Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo ferro com48Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar Fe/Zr=0,20.48Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.49Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.49Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.41Figura 19 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de ferro.51Figura 19 - Difratogramas de raios X das amostras de sólido sou não.	temperatura.	17
Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condiçõesde sulfatação e calcinação.37Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 8 -Espectros de FTIR dos óxidos zircônio, puros e sulfatados calcinados a 5006 550°C.e 550°C.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41Figura 11 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar Fe/Zr=0,40.46Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio contendo49Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Ourvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).54	Figura 5 - Força ácida de líquidos e sólidos superácidos.	20
de sulfatação e calcinação.37Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 8 -Espectros de FTIR dos óxidos zircônio, puros e sulfatados calcinados a 5009e 550°C.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro com razão40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo ferro com46Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com47Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com47Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxidos de zircônio contendo ferro com49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).51Figura 19 - Curvas de D	Figura 6 - Teor de enxofre das amostras sulfatadas obtidas sob diferentes condiçõe	es
Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.38Figura 8 -Espectros de FTIR dos óxidos zircônio, puros e sulfatados calcinados a 500950°C.e 550°C.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41Figura 11 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.48Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,80.41Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).51Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).51	de sulfatação e calcinação.	37
Figura 8 -Espectros de FTIR dos óxidos zircônio, puros e sulfatados calcinados a 50039e 550°C.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão40Figura 10 - Espectros de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não.54	Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de zircônio.	38
e 550°C.39Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41Figura 10 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).43Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).44Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 8 -Espectros de FTIR dos óxidos zircônio, puros e sulfatados calcinados a 50	00
Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro.40com a razão molar Fe/Zr=0,2.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro.41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	e 550°C.	39
com a razão molar Fe/Zr=0,2.40Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41molar Fe/Zr=0,2 puros e sulfatados.41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com48Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferr	0,
Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão41molar Fe/Zr=0,2 puros e sulfatados.41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).54	com a razão molar Fe/Zr=0,2.	40
molar Fe/Zr=0,2 puros e sulfatados.41Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo48Figura 15 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos de zircônio contendo49Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,80.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.54Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).54	Figura 10 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razá	ão
Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).42Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo46Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.49Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	molar Fe/Zr=0,2 puros e sulfatados.	41
Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).43Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Fe/Zr=0,20.46Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores óxidos de ferro (sem calcinar).	42
Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.44Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Fe/Zr=0,20.46Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo48ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 12 - Espectros de FTIR dos óxidos de ferro (calcinados).	43
Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar46Fe/Zr=0,20.46Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo48ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49razão molar Fe/Zr=0,80.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro.	44
Fe/Zr=0,20.46Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo48ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49razão molar Fe/Zr=0,80.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras de sólidos com razão molar	
Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo48ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49razão molar Fe/Zr=0,80.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Fe/Zr=0,20.	46
ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.48Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49razão molar Fe/Zr=0,80.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 15 - Difratogramas de raios X de sólidos de óxidos de zircônio contendo	
Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com49razão molar Fe/Zr=0,80.51Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	ferro com razão molar Fe/Zr=0,40.	48
razão molar Fe/Zr=0,80.49Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro com	
Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.51Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	razão molar Fe/Zr=0,80.	49
Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.54Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).57	Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro.	51
Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar). 57	Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não.	54
	Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores sulfatados ou não (sem calcinar).	57



Figura 20: Gráficos dos resultados de área superficial específica obtida para os	
diversos materiais sintetizados.	60
Figura 21 - Perfis de TPR dos sólidos à base de óxido de zircônio.	61
Figura 22 - Perfis de TPR dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar	
Fe/Zr=0,2.	62
Figura 23 - Perfis de TPR dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar	
Fe/Zr=0,4.	63
Figura 24 - Perfis de TPR dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar	
Fe/Zr=0,8	64
Figura 25 - Perfis de TPR dos sólidos à base óxido de ferro.	65
Figura 26 - Número de moléculas de amônia adsorvidas por grama de sólido dos	
materiais obtidos.	68
Figura 27 - Perfis de TPD dos sólidos à base de zircônio.	69
Figura 28 - Perfis de TPD dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar	
Fe/Zr=0,2.	70
Figura 29 - Perfis de TPD dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar	
Fe/Zr=0.4.	71
Figura 30 - Perfis de TPD dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar	
Fe/Zr=0.8.	71
Figura 31 - Perfis de TPD dos sólidos à base de óxido de ferro.	72
Figura 32 - Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio.	73
Figura 33 - Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio contendo ferro co	m a
razão molar Fe/Zr=0,2.	76
Figura 34 - Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio contendo ferro c	com
a razão molar Fe/Zr=0,4.	77
Figura 35 - Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio contendo ferro co	om
a razão molar Fe/Zr=0,8.	78
Figura 36 - Espectros de XPS das amostras de óxido de ferro.	79
Figura 37 - Razão superficial Fe/Zr obtida por XPS dos óxidos de zircônio conten	ıdo
ferro versus as condições de sulfatação e calcinação.	81

Figura 38 - Razão superficial S/Zr obtida por XPS dos óxidos de zircônio contene	do
ferro versus as condições de sulfatação e calcinação.	81
Figura 39 - Razão superficial S/Fe obtida por XPS dos óxidos de zircônio contene	lo
ferro versus as condições de sulfatação e calcinação.	82
Figura 40 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo	
ferro,com a razão molar Fe/Zr=0,4, não calcinados.	103
Figura 41 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com raz	ão
molar Fe/Zr=0,4 puros e sulfatados, calcinados.	104
Figura 42 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo	
ferro,com a razão molar Fe/Zr=0,8, não calcinados.	105
Figura 42 - Espectros de FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razã	ío
molar Fe/Zr=0,8 puros e sulfatados, calcinados.	106



Lista de Tabelas

Tabela 1 - Código das amostras preparadas, razão molar, concentração de H ₂ SO ₄	
utilizado na etapa de sulfatação e temperatura de calcinação	28
Tabela 2 - Resultados da análise química por ICP-OES das amostras de óxidos de zircônio e ferro	34
Tabela 3 - Resultados da análise química por ICP-OES das amostras de zircônio contendo ferro	35
Tabela 4 - Teor de enxofre determinado das amostras sulfatadas	36
Tabela 5 - Distâncias interplanares (d) das amostras de compostos de zircônio pur sulfatados	os e 45
Tabela 6 - Distâncias interplanares (d) das amostras de óxido de zircônio contendo ferro (Fe/Zr=0,20) sulfatados ou não	9 47
Tabela 7 - Distâncias interplanares (d) obtidas para os compostos de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,40 sulfatados ou não	48
Tabela 8 - Distâncias interplanares (d) das amostras de zircônio contendo ferro (Fe/Zr=0,8) sulfatados ou não	50
Tabela 9 - Distâncias interplanares (d) das amostras de óxido de ferro puros e sulfatados	52
Tabela 10 - Primeira perda de massa calculada a partir dos termogramas de TG	55
Tabela 11 - Segunda perda de massa calculada a partir dos termogramas de TG	56
Tabela 12 - Valores de área superficial específica dos materiais obtidos	59
Tabela 13 - Quantidade de moléculas de amônia adsorvidas por grama de sólido	67
Tabela 14 - Resultados da composição superficial dos materiais obtidos	74

SUMÁRIO

1
5
7
14
14
16
16
18
23
23
23
23
24
24
24
25
26
27
27
29
29
30
30
30
31
31
32



3.3.8. Dessorção à temperatura programada (TPD)	32
3.3.9. Termogravimetria e análise térmica diferencial	
(TG / DTA)	33
4. Capitulo IV. Resultados	34
4.1. Análise química	34
4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier	
(FTIR)	38
4.3. Difração de raios X (DRX)	43
4.4. Análise térmica (TG) dos precursores	53
4.5. Análises térmica diferencial (DTA)	56
4.6. Medida da área superficial específica (B.E.T.)	58
4.7. Redução à temperatura programada (TPR)	61
4.8. Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH3)	66
4.9. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	73
5. Capitulo V. Discussão de Resultados	83
6. Capitulo VI. Conclusões	90
7. Capitulo VII. Perspectivas	93
8. Capitulo VIII. Referências Bibliográficas	94
9. Capitulo IX. Anexos	103



CAPITULO I

INTRODUÇÃO

A indústria petroquímica gerou a necessidade de desenvolver novos materiais com características ácidas, para seu emprego como catalisadores. Dessa forma, atualmente, é empregada uma grande quantidade de sólidos ácidos como catalisadores em diversas reações orgânicas a nível industrial. Entre estas reações pode-se mencionar a isomerização, a acilação, a transalquilação, a polimerização e a esterificação, entre outras [1].

O emprego de sólidos ácidos, como catalisadores, tem trazido algumas vantagens aos processos industriais, uma vez que facilitam a separação do catalisador dos produtos, permitindo a sua regeneração e reutilização, diminuem a corrosão dos reatores, evitam o descarte de lodos ácidos no meio ambiente e diminuem o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos [2]. Por essas razões, a substituição de ácidos líquidos por sólidos ácidos tem sido uma política ambientalmente correta adotada pelo setor industrial, em atendimento a um controle ambiental cada vez mais severo, nos últimos tempos. Para ser possível o emprego de sólidos ácidos como catalisadores, em processos comerciais, é necessário que eles apresentem estabilidade nas condições operacionais, resistência térmica e mecânica, alta área superficial específica e elevada atividade e seletividade [3]. Por esse motivo, se encontram na literatura inúmeros trabalhos abordando a otimização de diversos materiais, já amplamente empregados na industrias como as zeólitas.

desses materiais, assim como a desenvolver novos sólidos que possam ser empregados como catalisadores.

Por outro lado, atualmente existe um forte movimento para substituir o éter metílico terc-butílico (MTBE) como aditivo oxigenado das gasolinas reformuladas (RFG). O emprego deste composto, como aditivo, foi proposto na década de 70 [4] como uma solução tecnológica alternativa ao uso do chumbo tetraetílico. Esses aditivos atuam como agente antidetonante, causando uma queima mais limpa da gasolina em motores de combustão interna reduzindo, assim, a produção de fumaça nos grandes centros urbanos. O uso do MTBE se expandiu mundialmente depois da década de 80 quando a EPA (Agência Norte-americana para a Proteção Ambiental) legalizou seu uso como agente oxigenado nas gasolinas. O Brasil não adotou o uso deste composto, na composição da gasolina nacional, mas o MTBE passou a ser produzido na indústria petroquímica nacional visando à exportação. A Copene Petroquímica do Nordeste S.A., Camaçari, Ba (atual Braskem Química), por exemplo, produziu 147mil ton em 2001, visando à exportação.

A toxicidade do MTBE vem sendo discutida há alguns anos, mas atualmente se aceita que é cancerígeno para animais e um possível cancerígeno para seres humanos [5]. Esse composto é altamente solúvel em água e pouco adsorvido por sedimentos, infiltrando-se no solo até os lençóis freáticos e contaminando, assim, as reservas subterrâneas de água potável. Os Estados Unidos da América constatou a contaminação de lençóis freáticos com MTBE, que se estendeu a diversos sistemas de água potável [6], existindo o relato de problemas similares em outros países , como por exemplo a Alemanha [7]. Em 1999, a EPA decidiu proibir o uso do MTBE nas gasolinas dos Estados Unidos da América e, hoje, muitos outros países têm formulado normas contra o uso do MTBE como aditivo [8].

Esta tendência mundial de proibição do uso do MTBE tem gerado uma grande expectativa tecnológica pela busca de um aditivo que apresente um elevado índice de octanas, baixa pressão de vapor e que seja ambientalmente aceitável. Nos países



produtores do MTBE se pretende que, na produção deste novo aditivo, preferencialmente se empregue uma tecnologia similar àquela do MTBE. Por exemplo, é desejável que se empregue a mesma corrente de alimentação e as instalações que eram destinadas à obtenção do MTBE [8,9,10]. Considerando esses aspectos, Marchionna e colaboradores [8] propuseram a dimerização do corte C₄ rico em isobuteno (empregado na obtenção do MTBE), para originar compostos C₈ de cadeias C-C ramificadas com um alto índice de octanas. Eles também propuseram a dimerização de compostos C₃ e C₅, sobre catalisadores ácidos e outra alternativa proposta foi a alquilação de olefinas leves para produzir compostos alquilados com um alto índice de octanos. Entretanto, os principais catalisadores usados são o ácido fluorídrico e o sulfúrico [1,2].

A necessidade imediata de substituir o MTBE como aditivo da gasolina tem reforçado a corrida tecnológica, no sentido de desenvolver catalisadores sólidos ácidos [2] menos agressivos ao meio ambiente, com uma acidez igual ou maior que aquela dos ácidos líquidos. Dessa forma, no presente trabalho, foram desenvolvidos sólidos à base de óxidos metálicos sulfatados, que são denominados na literatura de sólidos superácidos [11-13]. Estes sistemas possuem uma acidez maior que 100% de ácido sulfúrico e apresentam um grande potencial para serem testados como catalisadores, tanto na dimerização de olefinas leves como na alquilação.

1.2. <u>Objetivo Geral</u>

Obter sólidos ácidos à base de óxido de zircônio e ferro, através da sulfatação dos hidróxidos metálicos puros e dos hidróxidos zircônio dopados com ferro, visando ao desenvolvimento de catalisadores ácidos.

1.2.1. Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar sólidos à base de óxido de zircônio dopado com ferro com diferentes composições.

Avaliar o efeito do íon sulfato nas propriedades texturais dos óxidos de ferro e de zircônio de diferentes composições.

- Avaliar o efeito da concentração do ácido sulfúrico e da temperatura de calcinação na geração de sólidos ácidos à base de óxidos de ferro e de zircônio.



CAPITULO II

REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Os óxidos de metais de transição são amplamente usados em processos catalíticos, tanto em aplicações industriais como ambientais. Esses compostos são empregados como óxidos puros ou modificados com uma pequena quantidade de outro óxido metálico ou dopante. Em quaisquer desses casos, esses materiais podem ser constituintes de catalisadores mássicos ou suportados. No primeiro caso, toda a massa do sólido constitui a fase ativa em uma determinada reação [14].

Entre os óxidos inorgânicos empregados como catalisadores mássicos, pode-se citar, como exemplo, os óxidos de ferro usados na síntese da amônia [15] e na reação de deslocamento demonóxido de carbono com vapor d'água a altas temperaturas (*High Temperature Shift*, HTS) [16,17], assim como os óxidos mistos de silício e alumínio, empregados em reações de craqueamento [3]. Outros óxidos metálicos são empregados em processos catalíticos como suportes, cuja função é dispersar e estabilizar a fase ativa, e conferir resistência mecânica ao catalisador, evitando a perda de atividade pela sinterização da fase ativa. Os óxidos inorgânicos, comumente empregados como suporte catalítico, são alumina e sílica; nos últimos anos, também começou-se a utilizar o óxido de zircônio [18]. Existem sistemas catalíticos nos quais o suporte participa do processo catalítico como, por exemplo, na catálise bifuncional na qual a reação só ocorre em presença de um sítio metálico e de

um sitio ácido. Um exemplo deste catalisador é o sistema constituído por platina suportada em γ -Al₂O₃ [19] no qual a platina fornece o sitio metálico e a alumina o sitio ácido para as reações de reforma de nafta [1].

Ao longo dos anos, os óxidos metálicos vêm adquirindo uma crescente importância científica e tecnológica. Os processos industriais estão em constante evolução, o que incentiva a comunidade científica à busca por catalisadores industriais otimizados ou ao desenvolvimento de novos catalisadores com propriedades otimizadas. Estas propriedades incluem vida útil prolongada, uma maior resistência a processos de envenenamento (particularmente a enxofre e nitrogênio), maior resistência à formação de coque, maior estabilidade térmica (para evitar a perda de área superficial específica por sinterização) e atividade e seletividade catalíticas mais elevadas. Este interesse é refletido pelo grande número de publicações científicas geradas nestes temas. Uma ampla variedade de estudos, envolvendo diferentes aspectos da catálise, vem sendo realizados, por exemplo, com o objetivo de desenvolver novos suportes a partir de modificações de óxidos metálicos. Neste caso, os óxidos metálicos são dopados com distintos elementos, visando a estabilizar uma determinada fase, aumentar a área superficial específica [20], modificar as propriedades ácidas de um suporte [1] ou produzir sólidos de elevada acidez [8]. A grande maioria destes novos materiais é obtida por novas rotas de síntese dos óxidos mistos ou puros ou por novas possibilidades de dopagem.

Os óxidos metálicos, empregados como catalisadores heterogêneos, podem ser obtidos por vários métodos, tais como precipitação, co-precipitação, tratamentos hidrotérmicos ou processo sol-gel [14], sendo este último o mais utilizado, nos últimos anos [21]. Este método apresenta a vantagem de empregar baixas temperaturas, e permite a obtenção de sólidos, com propriedades pré-determinadas, tais como alta área superficial específica e elevada homogeneidade no tamanho de partícula, propriedades difíceis de serem controladas pelos métodos convencionais de mistura de óxidos metálicos.



2.1. <u>Processo sol-gel</u>

Os primeiros trabalhos publicados sobre o ao processo Sol-Gel datam de 1939, com uma publicação de Geffeken e Berger [21,22], mas seu emprego industrial demorou duas décadas. O primeiro processo industrial envolvia a fabricação de espelhos retrovisores para automóveis, constituídos por óxidos de titânio e silício.

O processo sol-gel só adquiriu importância científica e tecnológica, depois que Dislich e Hinz [23], em 1971, relataram alguns detalhes da preparação de óxidos multicomponentes, empregando esse método. Este fato abriu a possibilidade de preparar qualquer tipo de óxido multicomponente, a partir de alcóxidos de vários elementos [21]. A partir desta data, este método vem sendo amplamente empregado para sínteses de vidros, cerâmicas e catalisadores [24,25], permitindo um grande avanço tecnológico e ampliando o emprego do método em diferentes campos de aplicação.

No processo sol-gel, se parte de precursores moleculares, permitindo a formação de uma rede macromolecular (gel) através de reações de hidrólises e condensação [26]. O processo se inicia com formação de partículas coloidais muito pequenas (3 a 4nm) formadas pela hidrólise do metal; este sistema é conhecido como sol. O sol é definido como uma dispersão de partículas sólidas (1-500nm) num meio líquido. Em condições adequadas, as partículas coloidais se ligam em cadeias, formando redes tridimensionais preenchidas com a fase líquida, formando um gel. O processo de transformação de um sol em um gel, é denominado gelificação [21,27]. A Figura 1 ilustra o processo de gelificação.

A transformação de um sol em um gel ocorre através de três meios:

- Adição de um excesso de eletrólito ao sol.

- Remoção de água do sistema (gelitificação por desidratação)
- Variação do pH



Existem várias classificações para os géis, de acordo ao critério utilizado. Quando se considera o tipo de solvente, o gel se classifica em:

- a) Hidrogel: quando o solvente é a água;
- b) Alcolgel: quando o solvente é o álcool.



Figura 1 - Crescimento do polímero e gelificação de sistemas catalisados em meio básico [28].

Quando o critério considerado for a forma de evaporação, o gel pode ser:

- a) Xerogel: quando o líquido é removido por evaporação simples;
- b) Aerogel: quando o líquido é removido sob pressão e/ou temperaturas críticas [27].

No processo sol-gel pode-se empregar alcóxidos ou sais inorgânicos como precursores. Estes últimos são mais empregados devido ao seu baixo custo, e devido à baixa disponibilidade comercial de alguns alcóxidos, assim como à dificuldade da obtenção destes compostos no laboratório [26,29,30,31,32]. Duas vias são usualmente definidas, dependendo da natureza química do precursor empregado. Uma via aquosa, quando se emprega um sal inorgânico dissolvido em água, e uma via organometálica quando se usa um alcóxido como precursor, dissolvido em um solvente orgânico [26].

Na via inorgânica, o sal sofre hidrólise e, em seguida, polimerização num meio aquoso. A polimerização pode ser dividida em duas etapas:

 i) Hidroxilação, na qual a espécie se liga ao átomo metálico, através da solvatação, mostrada na Equação (1):

$$M^{+3} + 3H_2O \implies M(OH)_3 + 3H^+$$
 (1)

A solvatação do cátion M⁺z, ocorre segundo a Equação:

$$M^{+z} + :OH_2 \rightarrow [M_{--}OH_2]^{+z}$$
 (2)

Forma-se a ligação $M - OH_2$ devido à transferência de elétrons, do orbital ligante σ ocupado da água, para o orbital de menor energia do cátion metálico. Conseqüentemente, a ligação OH enfraquece, favorecendo as reações mostradas na Equação (3):



$$M^{+z} - OH_2 \rightarrow M^{(z-1)+} - OH + H^+ \rightarrow M^{(x-z)+} = O + 2H^+$$
 (3)

ii) Condensação, em que os grupos M(OH) reagem entre si liberando uma molécula de água:

$$MOH + MOH \rightarrow MOM + H_2O$$
 (4)

Em meio aquoso, existem três tipos de ligantes: aquo (OH₂); hidroxo (–OH) e oxo (=O), que originam vários tipos de condensação.

A condensação pode ocorrer via olação ou via oxolação:

1)<u>*Via olação*</u>: ocorre com precursores do tipo $[M(OH)_x(OH_2)^{n-x}]^{(z-x)}$, em que x<n, pela formação de pontes hidroxo entreos metais, ou seja, M–OH–M. Existe, neste caso, uma substituição nucleofílica, em que a espécie M–OH é o nucleófilo e a molécula da água o grupo de saída [31]. O mecanismo é descrito pelas Equações (5) a (7).

$$\overset{\delta^+}{M} \overset{\delta^-}{OH} \overset{\delta^+}{M} \overset{\delta^-}{\longrightarrow} \overset{H}{M} \overset{H}{- \overset{I}{O}} \overset{H}{- M} \overset{H}{H_2O} (5)$$

 $\overset{\delta^{+}}{\underset{M}{\overset{\delta^{+}}{\longrightarrow}}} \overset{\delta^{-}}{\underset{M}{\overset{\delta^{+}}{\longrightarrow}}} \overset{\delta^{-}}{\underset{M}{\overset{\delta^{-}}{\longrightarrow}}} \overset{M}{\underset{M}{\overset{OH}{\longrightarrow}}} \overset{OH}{\underset{M}{\overset{H}{\longrightarrow}}} \overset{(6)}{\underset{M}{\overset{(6)}{\longrightarrow}}}$



2)*Via oxolação*: ocorre pela formação de pontes oxo entre dois cátions metálicos, principalmente quando não há ligantes aquo disponíveis na esfera de



coordenação dos metais. A condensação via oxolação ocorre tipicamente com precursores oxo-hidroxo[$MO_x(OH)_{n-x}$], em que x<n [29,30]. A oxolação pode ocorrer através de dois mecanismos e o que determina a ocorrência de um ou outro é o grau de saturação da esfera de coordenação do metal.

I)*Adição nucleofílica*: ocorre quando a esfera de coordenação do metal não está completamente saturada, como mostra Equação (8).



II)Substituição nucleofílica: ocorre quando a esfera de coordenação do metal está saturada. Neste caso, a espécie M—OH atua como nucleófilo e os grupos OH⁻ e H₂O atuam como grupos de saída, como mostra a Equação (9).

$$M \longrightarrow OH + M \longrightarrow MOM \longrightarrow OH (9)$$

seguindo-se por uma eliminação β , com saída de uma molécula de água, como mostrado na Equação (10).



A eliminação β é catalisada por um ácido, enquanto a etapa de adição nucleofílica é catalisada por uma base [33].

Quando o processo sol-gel ocorre pela via organometálica, ele envolve duas etapas [29]:



i) Hidrólise:

 $MOR + H_2O \rightarrow MOH + HOR$ (11)

ii) Condensação:

 $MOH + MOH \rightarrow MOM + H_2O$ (12)

em que, M é um metal ou silício e R um radical alquila.

Na etapa de gelificação, a partir de soluções coloidais (via inorgânica), os fatores mais importantes a serem controlados são: pH do meio e presença de catalisadores. Quando se parte de alcóxidos (via organometálica), os parâmetros a considerar são: natureza química do alcóxido e reagente, razão água/alcóxido, pH do meio, presença de catalisadores, temperatura e concentração dos reagentes [21].

O processo sol-gel tem sido principalmente empregado para sintetizar materiais cerâmicos e vítreos. A Figura 2 apresenta um esquema em que se mostra a versatilidade do processo sol-gel [34]. Através dele é possível obter uma diversidade de materiais, com aplicação em diferentes áreas tecnológicas. Como exemplos podem ser citados a produção de cerâmicas e sólidos com alta área superficial específica (aerogel), que são promissores na área de catálise, a obtenção de filmes densos aplicados em catálise (*Coating*) [35].

A síntese pelo processo sol-gel é altamente versátil para a obtenção de materiais com controle da textura, da composição, das propriedades estruturais, assim como a produção de um sólido altamente homogêneo [24,25]. Quatro passos podem ser identificados no processo sol-gel, após identificar o precursor adequado: formação do hidrogel, envelhecimento, remoção do solvente e tratamento térmico. O hidrogel é formado quando as partículas coloidais, geradas pela hidrólise do metal, se unem para formar redes tridimensionais preenchidas com a fase líquida ou o gel. O envelhecimento é uma etapa na qual se produzem modificações nas propriedades



texturais do gel (tamanho de poro, porosidade e área superficial). Estas modificações ocorrem porque o precipitado é gerado com grande velocidade, dando origem a partículas que não estão em equilíbrio físico-químico com a solução. A etapa de secagem consiste na remoção do solvente dos poros do sólido, sem que haja o colapso da estrutura. Para isto, deve-se ter um controle das condições de temperaturas a fim de evitar a perda de área superficial e volume de poros. O tratamento térmico é uma etapa posterior à secagem, que consiste no aquecimento programado do hidróxido em atmosfera controlada. Esta etapa pode envolver processos de perda de água, decomposição, modificação textural e estrutural, geração de fase ativa e estabilização das propriedades mecânicas.







2.2. <u>A Química do ferro</u>

O ferro é um elemento de transição, cuja configuração eletrônica é [Ar]3d⁶4s², sendo o sexto elemento mais abundante da crosta terrestre. Os principais minérios de ferro são a hematita (α -Fe₂O₃), a magnetita (γ -Fe₃O₄), a limonite (2Fe₂O₃.3H₂O) e a siderita (FeCO₃). Os compostos de ferro mais comuns na natureza são a pirita (FeS₂) e a ilmenita (FeO.TiO₂), mas eles não são adequados para a extração do metal. Os maiores depósitos deste metal situam-se nos Estados Unidos da América, na região fronteiriça Franco-Germânica, na Grã-Bretanha, na Áustria, na Suécia, e na Rússia. Outros importantes produtores de ferro são o Brasil, o Chile, Cuba, a Venezuela e o Canadá [36]. Este elemento aparece ainda como constituinte de quase todas as rochas, bem como nos seres vivos, vegetais e animais [36]. Os estados de oxidação mais comum do ferro são o Fe (II) e o Fe (III). O metal apresenta uma alta reatividade gerando haletos, carbonatos, sulfetos e óxidos, entre outros compostos. O ferro forma óxidos não estequiométricos com estruturas semelhantes, mas possui diferentes redes cúbicas, com relação à localização dos íons Fe (II) e Fe (III), sejam em interstícios octaédricos ou tetraédricos.

2.2.1. As Fases cristalinas dos óxidos de ferro

Os óxidos de ferro podem ser obtidos nas formas hidratadas ou anidras. As características estruturais dos principais óxidos de ferro e suas formas hidratadas são descritas a seguir [30,32,37,38]:

Akaganeita, **β-FeOOH:** possui uma estrutura hexagonal compacta, com os íons Fe⁺³ ocupando sítios octaédricos e tetraédricos. Este composto se desidrata formando maghemita, a temperaturas superiores a 150°C.

Goetita, α -FeOOH: é a forma hidratada da hematita. Possui estrutura ortorrômbica, com os íons Fe⁺³ ocupando os sítios octaédricos, num arranjo hexagonal compacto.

Hematita, α -Fe₂O₃: apresenta uma estrutura romboédrica, onde os íons O⁻² formam um reticulo hexagonal compacto com dois terços dos interstícios ocupados pelos íons Fe⁺³, em camadas alternadas.

Iozita, FeO: possui uma estrutura de longo alcance semelhante à do cloreto de sódio e apresenta vacâncias catiônicas (cada uma compensada pela oxidação de dois íons próximos, formando Fe⁺³). Apresenta desvio na estrutura, quando se compara à estrutura do cloreto de sódio.

Lepidrocita, γ-FeOOH: é a forma hidratada da maghemita. Apresenta uma estrutura ortorrômbica, com íons Fe³⁺ ocupando sítios octaédricos.

Limonita, 2Fe₂O₃.3H₂O: é a forma hidratada da goetita contendo cerca de 60% de ferro; possui índice de refração elevado.

Maghemita, γ -Fe₂O₃: apresenta estrutura semelhante à da magnetita, com os íons Fe³⁺ ocupando sítios octaédricos e tetraédricos. É um óxido estável e transformase em hematita de modo irreversível, quando se aquece a temperaturas superiores a 300°C.

Magnetita, Fe₃O₄ ou FeO.Fe₂O₃ (γ **-Fe₂O₃):** é um óxido misto, que apresenta os estados de oxidação +2 e +3, um terço no estado de oxidação +2 e 2/3 no estado de oxidação +3. Possui estrutura do espinélio invertido, com íons O²⁻ formando um arranjo cúbico de face centrada.

Os óxidos de ferro possuem uma grande relevância industrial, devido ao seu baixo custo e às suas propriedades químicas. Eles são empregados como catalisadores em uma grande variedade de reações químicas, entre elas a síntese de amônia, a desidrogenação do etilbenzeno, a reação de Fisher Tropsch e a conversão de monóxido a dióxido de carbono [1,17,30,38].



2.3. <u>A Química do zircônio</u>

O zircônio é um elemento de transição cuja configuração eletrônica é [Kr]4d²5s, forma parte da família do titânio. Seus estados de oxidação mais comuns do zircônio são o Zr(II) e Zr (IV). A química do zircônio e háfnio são praticamente idênticas, porque devido à contração lantanídica (preenchimento do nível quântico 4f), seus raios iônicos e atômicos são muito próximos [37].

Na natureza, o zircônio encontra-se na forma de zircão (ortosilicato de zircônio) em depósitos aluviais, nas praias oceânicas e no leito de lagos antigos. Normalmente, o zircônio é obtido como produto secundário na extração do rútilo, na Austrália e da ilmenita na Flórida. Existem cerca de trinta e cinco minerais de zircônio, embora a maior parte não tenha interesse comercial. A badeleíta (dióxido de zircônio) é outro minério importante desse elemento, que se encontra sobretudo no Brasil.

2.3.1. Óxido de zircônio

O óxido de zircônio (ZrO₂) possui uma estrutura similar à da fluorita [39], como mostra a Figura 3. Este composto apresenta um alto ponto de fusão (2700°C), baixa condutividade térmica e iônica, elevada resistência à corrosão, assim como excelentes propriedades mecânicas.



Figura 3 - Estrutura do cristal fluorita [39].

O óxido de zircônio é resistente ao ataque de ácidos e bases em virtude da formação de um filme protetor de óxido. Porém, se dissolve lentamente sob aquecimento em ácido sulfúrico concentrado e/ou água régia [40].

O óxido de zircônio, ZrO₂, apresenta polimorfismo exibindo as fases, monoclínica, tetragonal e cúbica [40]. A forma normal da badeleíta é a monoclínica, que apresenta mudança de fase, a cerca de 1100°C, para a fase tetragonal e a cerca de 2300°C para a fase cúbica (estrutura da florita). A transição de fase que ocorre a 1100°C restringe o uso do dióxido de zircônio como material refratário, pois a continuidade do ciclo de aquecimento leva ao craqueamento e desintegração. Entretanto, o óxido de zircônio tetragonal pode existir a baixas temperaturas, se for obtido por precipitação ou pela calcinação de sais a baixas temperaturas. Aparentemente, esta fase pode ser estabilizada pela alta energia superficial, originária da formação de pequenas partículas. Isto foi observado com partículas menores de 300Å [40]. Na Figura 4 é apresentado um diagrama de fase do óxido de zircônio, ilustrando as regiões de equilíbrio de cada fase.



Figura 4 - Regiões de estabilidade das fases do óxido de zircônio em função da temperatura [41].

As propriedades do óxido de zircônio permitem seu uso como um suporte em uma grande variedade de sistemas catalíticos, pois este composto apresenta uma



grande inércia química ao ser comparado com os suportes clássicos, como alumina e sílica. O óxido de zircônio é considerado como um sustentador eficiente, que permite um só tipo de interação entre a fase ativa e o suporte, o que se vê refletido no desempenho catalítico (efeito sobre a seletividade e atividade). Por isso seu uso na catálise é atrativo. Entretanto, este composto possui baixa estabilidade térmica e sofre uma grande perda de área superficial específica com o aumento da temperatura de calcinação. Este fato tem gerado um grande número de estudos, visando a melhorar sua estabilidade térmica, mas não tem impedido seu emprego em catálise [41].

A mais recente aplicação do óxido de zircônio como catalisador refere-se aos sólidos superácidos, baseados na impregnação do hidróxido de zircônio com oxoânions, principalmente o íon sulfato [11,13].

2.4. <u>Sólidos superácidos</u>

O termo superácido foi pela primeira vez relatado na literatura química em 1927, num estudo realizado por Connat e Hall, se referindo à capacidade de protonar bases orgânicas fracas, aldeídos e cetonas, com uma mistura de ácido sulfúrico, ácido perclórico e ácido acético. Entretanto, nos últimos trinta anos, se desenvolveram estudos sobre esses sistemas [42] e, atualmente, já se obtém sólidos superácidos com acidez 10¹⁵ vezes maior que a do ácido sulfúrico. Em 1994, George Olah recebeu o Prêmio Nobel de Química por seu trabalho envolvendo sistemas superácidos.

A definição de superácido foi estabelecida de forma arbitrária por Gillespie, segundo a qual um superácido é qualquer sistema ácido mais forte que o ácido sulfúrico 100%, o que corresponde a um valor na função de acidez de Hammett, $H_0 \leq -12$.

A força ácida de um sólido é definida como a capacidade de sua superfície em converter uma base neutra adsorvida em seu ácido conjugado [13]. Hammett e Deyrup, em 1932, foram os primeiros a utilizar o método para medir a acidez, através da medida do grau de protonação de uma base fraca, usada como indicador. O equilíbrio entre a base fraca e o seu ácido conjugado, em meio ácido, pode ser escrito como mostra a Equação (13).

A constante de dissociação do ácido conjugado BH⁺ pode calculada pela Equação (14).

$$K_{BH^+} = a_{H^+} (f_B/F_{BH^+}) = a_{H^+} (c_B/c_{BH^+}) (f_B/f_{BH^+})$$
 (14)

Em que **a**, **é** a atividade, **c é** a concentração molar e **f é**o coeficiente de atividade. A função de acidez de Hammett e Dyrup (H_0) foi definida como mostra a Equação (15),

$$H_O = -\log a_{H^+} (f_B/F_{BH^+}) = -\log K_{BH^+} + \log (c_B/c_{BH^+})$$
 (15)

que se apresenta em sua forma mais usual como na Equação (16).

$$H_O = pK_{BH}^{+} + \log (c_{BH}^{+}/c_B)$$
 (16)

A função de acidez de Hammett é válida exclusivamente para uma série de indicadores para os quais a variação do log c_{BH^+}/c_B em função de H_O seja linear, com uma inclinação unitária, o que significa que a relação de atividade f_B/F_{BH^+} deve ser constante em uma série de indicadores.

Os sólidos superácidos podem ser obtidos de duas formas: aumentando a acidez intrínseca de um sólido ácido, adicionando um outro ácido ou suportando um líquido superácido no sólido. Nas últimas décadas, vários tipos de sólidos superácidos foram desenvolvidos, para serem usados em reações catalíticas. Entre os sólidos superácidos usados como catalisadores tem-se [12]:

- ácidos líquidos suportados,

- combinação de sais inorgânicos (tais como AlCl₃-CuCl₂, AlCl₃-CuSO₄),

- óxidos metálicos promovidos por íons sulfatos,

- metais promovidos por superácidos e
- zeólitas.

Na Figura 5 é apresentado um esquema comparativo entre a força ácida dos diferentes sistemas superácidos publicados na literatura. O óxido de zircônio sulfatado possui uma acidez H₀ próxima a -16, sendo maior que a acidez do óxido de titânio promovido por íon sulfato (H₀=-14,5). Ambos sistemas possuem uma acidez mais elevada que as do ácido fluorídrico e ácido sulfúrico, e o valor mais elevado, na escala de misturas de ácidos líquidos, é o apresentado pela mistura de ácido fluorídrico e pentafluoreto de antimônio (HF-SbF₅) [42].



Figura 5 - Força ácida de diversos líquidos e sólidos superácidos [43].

Entre os óxidos de metais promovidos pelo íon sulfato, que têm sido estudados como catalisadores superácidos, encontram-se: óxidos de zircônio, de ferro, de titânio, de bismuto, de estanho, de silício e de alumínio, sendo o óxido de zircônio o mais estudado [44,45], possivelmente por ser o óxido sulfatado que apresenta acidez mais elevada.

As propriedades catalíticas dos sólidos superácidos dependem significativamente do método pelo qual são obtidos e do tratamento térmico ao qual são submetidos. Existem dois métodos de preparação de óxidos promovidos por íon sulfato. No primeiro método, emprega-se a técnica sol-gel em uma única etapa [46,47], misturando-se o precursor de íon sulfato com um alcóxido de zircônio e dissolvendo-o em um álcool. Desta forma, durante a secagem do aerogel, o íon sulfato fica retido no volume do aerogel. A fonte de sulfato mais empregada é o ácido sulfúrico. O segundo método de preparação, que envolve duas etapas, é o mais amplamente empregado e consiste em preparar o óxido hidratado, seguindo-se a sulfatação. Neste processo, utiliza-se uma solução aquosa do precursor do íon sulfato [48-51]. Alguns estudos comprovam que as propriedades catalíticas destes sólidos dependem do tipo de hidróxido, do agente sulfatante escolhido e do tratamento térmico [44].

Os sólidos superácidos são materiais de grande interesse para aplicações catalíticas, já que são capazes de promover, à temperatura ambiente, reações que precisam de sítios fortemente ácidos, como no caso de isomerização de parafinas [52]. É um dos sistemas mais estudados entre os sólidos sulfatados. Atualmente, diversos trabalhos estão sendo desenvolvidos para usar a zircônia sulfatada como suporte catalítico, existindo estudos nos quais a platina ou o níquel são impregnados sobre o óxido de zircônio sulfatado, diminuindo a atividade de craqueamento do sólido superácido [47,53]. Outros estudos estão sendo desenvolvidos visando melhorar a estabilidade do óxido de zircônio sulfatado. Com este fim, se tem empregado ferro, manganês, níquel, alumínio e cobre como dopantes, observando-se que o alumínio estabiliza a fase tetragonal do óxido de zircônio, enquanto o níquel causa um efeito contrário [54]. O óxido de ferro sulfatado também apresenta propriedades

superácidas, mas tem sido menos estudado que o óxido de zircônio sulfatado. Sua acidez faz com que seja considerado um catalisador adequado para reações de isomerização de alcanos, alquilação e craqueamento [42].

Atualmente, sabe-se que os materiais sulfatados, por suas propriedades, poderão ser usados como substitutos dos ácidos líquidos empregados na indústria. Para isso, diversos estudos estão sendo desenvolvidos, visando a gerar sólidos com propriedades superácidas, de alta área superficial específica e que possuam uma boa estabilidade (longa vida útil e resistência ao envenenamento). Com este fim, recentemente, se tem direcionado a pesquisa dos sólidos sulfatados para os óxidos mistos. Todavia, existem poucas publicações sobre este tema. Um dos poucos exemplos, são estudos sobre óxidos mistos de titânio e zircônio [55,56] e de titânio e silício [57]. No presente trabalho serão enfocados os óxidos de zircônio contendo ferro.



CAPITULO III

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. <u>Materiais utilizados</u>

3.1.1. Compostos inorgânicos

- Oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) (Merck, 99,0%)

- Nitrato férrico nonahidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O) (Merck 99,0%)

- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (Synth, 65,0%)

- Ácido clorídrico (HCl) (Synth, 37%)

- Hidróxido de amônio (NH₄OH)(Synth, 25%)

- Sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O) (Reagen, 99%)

- Nitrato de prata (AgNO₃) (Baker Analyzed Reagent, 99,8%)

- Brometo de potássio (KBr) (Merck , para espectroscopia)
3.1.2. Gases

- Ar sintético, usado como atmosfera de calcinação (White Martins, 99,997%)

- Nitrogênio (N_2), usado no pré-tratamento das amostras para as análises de BET e TPR (White Martins, 99,996%)

- Mistura gasosa, usada nas medidas de área superficial específica (White Martins, 30,1% de nitrogênio e hélio como balanço)

- Mistura gasosa, usada nas análises de temperatura termoprogramada (White Martins, 5,00% de hidrogênio e nitrogênio como balanço)

3.2. <u>Preparação das amostras</u>

3.2.1. Preparação dos hidróxidos metálicos

3.2.1.1. Preparação do hidróxido de zircônio

As amostras foram obtidas por hidrólise do oxicloreto de zircônio com hidróxido de amônio. Preparou-se uma solução 1mol.L-1 de zircônio (500mL), dissolvendo-se aproximadamente 162,7g de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) em água. Usando uma bomba peristáltica, foram adicionadas, simultaneamente, as soluções de oxicloreto de zircônio e uma solução concentrada (25%) de hidróxido de amônio, a um béquer contendo 50mL de água destilada. As soluções foram adicionadas com a mesma vazão e o sistema foi mantido sob agitação magnética e à temperatura ambiente durante o processo. Após a adição completa da solução de oxicloreto de zircônio, o pH foi ajustado para 10, através da adição de hidróxido de amônio. A solução coloidal produzida foi maturada por 24h, sob agitação constante, empregando-se um rotaevaporador. Em seguida, o sistema foi centrifugado a 2000rpm por 5min, o gel obtido foi lavado com água destilada e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos até não mais serem detectados íons cloreto no líquido sobrenadante. A determinação de cloreto foi feita pelo método de Mohr [58,59]. O gel foi secado na estufa a 120°C durante 12h, moído em um moinho de rolos e peneirado em 100 mesh.

Uma parte do material obtido foi calcinado a 500°C por 4 horas, com um fluxo de 50mL/min de ar sintético e uma rampa de aquecimento de 10°C/min, para obter assim, a amostra de referência Z-500. Outra parte foi calcinada a 550°C (Amostra Z-550). Estes sólidos foram devidamente estocados. O material restante foi reservado para a etapa de sulfatação.

3.2.1.2. Preparação dos hidróxidos de zircônio contendo ferro

Foram preparadas três amostras, com diferentes relações molares Fe/Zr 0,2, 0,4 e 0,8. As amostras foram obtidas por hidrólise simultânea do oxicloreto de zircônio e do nitrato de ferro, usando-se o hidróxido de amônio como agente precipitante, à temperatura ambiente. Na preparação do hidróxido de zircônio contendo ferro com uma razão de 0,2, 162,8g de oxicloreto de zircônio (ZrOCl₂.8H₂O) e 164,9 g de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃.9H₂O) foram dissolvidos em 500mL de água destilada. Através de uma bomba peristáltica, a solução de zircônio e ferro e uma solução de hidróxido de amônio (25%) foram adicionadas, simultaneamente, a um béquer contendo 50mL de água destilada, sob agitação magnética. O pH final da solução coloidal foi ajustado para 10. O sistema foi maturado por 24h, sob agitação, num rotaevaporador. Após este período, o sistema foi centrifugado a 2000rpm, durante 5min, e o gel obtido foi lavado com água destilada. As etapas de lavagem e centrifugação foram repetidas, até não se detectar íons cloreto e nitrato na solução sobrenadante. Os íons cloreto foram detectados pelo método de Mohr [58,59]. Na determinação dos íons nitrato, adicionou-se, a frio, 1mL de ácido sulfúrico concentrado a 10mL do sobrenadante; em seguida, adicionou-se, lentamente, uma solução saturada de sulfato ferroso, gota a gota, até se observar a formação de um anel castanho, devido à formação do complexo [Fe(NO)]⁺². O gel foi secado a 120°C durante 12h. O sólido seco foi moído, num moinho de rolos, e peneirado a 100 mesh.

Uma parte do sólido obtido foi calcinado a 500°C gerando, assim, a Amostra 2FZ-500. Outra parte igual foi calcinada a 550°C, por 4 horas, sob fluxo de ar sintético(50mL/min) com uma rampa de aquecimento de 10°C/min (Amostra 2FZ-550). As amostras foram estocadas em recipientes fechados.

Essa metodologia foi também empregada na preparação dos sólidos com razões molares Fe/Zr 0,4 e 0,8 e na obtenção das amostras de referência (óxido de zircônio contendo ferro sem sulfatar): 4FZ-500 e 4FZ-550 (Fe/Zr= 0,4); 8FZ-500 e 8FZ-550 (Fe/Zr= 0,8).

3.2.1.3. Preparação do hidróxido de ferro

O hidróxido de ferro foi obtido por hidrólise do nitrato de ferro com hidróxido de amônio (método sol-gel), à temperatura ambiente. Partiu-se de uma solução de 1mol.L-1 de nitrato de ferro, obtida dissolvendo-se 240g de nitrato de ferro (Fe(NO₃)₃.9H₂O) em 500mL de água destilada. Esta solução foi adicionada, juntamente com uma solução de hidróxido de amônio (25%), a um béquer contendo 50mL de água destilada, sob agitação constante. A adição das soluções foi feita, empregando-se uma bomba peristáltica. Ao final da adição, ajustou-se o pH para 11 e manteve-se a solução coloidal sob agitação por 30min. A solução foi centrifugada a 2000 rpm por 5min e o precipitado obtido foi lavado com água destilada até não mais se detectar íons nitrato na solução sobrenadante. O gel foi secado na estufa a 120°C durante 12h. Depois de seco, foi moído e peneirado, usando-se um moinho de rolos e uma peneira de 100 mesh. Uma parte do material obtido foi calcinado a 500°C, para gerar assim a amostra de referência F-500 e outra parte igual foi calcinada a 550°C

3.2.2. Sulfatação dos hidróxidos metálicos

A etapa de sulfatação consistiu na incorporação do ânion sulfato pelos hidróxidos metálicos secos, moídos e peneirados. Neste trabalho, empregou-se o ácido sulfúrico como agente sulfatante ou fonte do íon sulfato. Todos os hidróxidos metálicos foram submetidos a diferentes condições de sulfatação, variando-se a concentração do agente sulfatante (0,5 e 0,25mol.L⁻¹). Em ambos os casos, o tempo de impregnação de 30min e a relação de 5mL da solução de ácido sulfúrico por grama de hidróxido metálico foram mantidos constantes. O processo foi conduzido sem agitação, empregando-se filtração a vácuo, tempo de secagem de 12h e temperatura de 120°C. Os hidróxidos sulfatados foram estocados em recipientes fechados.

3.2.3. Calcinação dos hidróxidos metálicos sulfatados

As calcinações foram conduzidas com uma taxa de aquecimento constante de 10°C/min até se atingir a temperatura desejada, na qual manteve-se o sistema por 4h. Os sólidos foram calcinados sob atmosfera de ar sintético (50mL/min), empregando-se um forno mufla NEY, modelo VULCAN3/550. Neste trabalho, foram empregadas as temperaturas de calcinação de 500 e 550°C.

O procedimento empregado neste trabalho para a obtenção de óxidos sulfatados envolveu os as seguintes etapas: síntese do hidróxido do metal pelo método sol-gel: sulfatação do hidróxido seco; tratamento térmico do hidróxido sulfatado. Neste trabalho, foram empregadas das duas condições de sulfatação (0,25 e 0,5mol.L⁻¹ H₂SO₄) e duas condições de calcinação (500 e 550°C). Na Tabela 1 são apresentadas as condições de síntese para cada sólido estudado e o respectivo código de cada amostra.

Código	Razão molar	Concen H ₂	tração de SO4	Tempe calc	ratura de inação
	Fe/Zr	0,5M	0,25M	500°C	550°C
Z-500	-	-	-	✓	-
Z-550	-	-	-	-	\checkmark
Z5-500	-	\checkmark	-	✓	-
Z5-550	-	\checkmark	-	-	\checkmark
Z25-500	-	-	\checkmark	✓	-
Z25-550	-	-	\checkmark	-	\checkmark
2FZ-500	0,2	-	-	\checkmark	-
2FZ-550	0,2	-	-	-	\checkmark
2FZ5-500	0,2	\checkmark	-	✓	-
2FZ5-550	0,2	\checkmark	-	-	\checkmark
2FZ25-500	0,2	-	\checkmark	✓	-
2FZ25-550	0,2	-	\checkmark	-	\checkmark
4FZ-500	0,4	-	-	✓	-
4FZ-550	0,4	-	-	-	\checkmark
4FZ5-500	0,4	\checkmark	-	\checkmark	-
4FZ5-550	0,4	\checkmark	-	-	\checkmark
4FZ25-500	0,4	-	\checkmark	✓	-
4FZ25-550	0,4	-	\checkmark	-	\checkmark
8FZ-500	0,8	-	-	✓	-
8FZ-550	0,8	-	-	-	\checkmark
8FZ5-500	0,8	\checkmark	-	\checkmark	-
8FZ5-550	0,8	✓	-	-	✓
8FZ25-500	0,8	-	✓	✓	-
8FZ25-550	0,8	-	\checkmark	-	\checkmark
F-500	-	-	-	✓	-
F-550	-	-	-	-	\checkmark
F5-500	-	✓	-	✓	-
F5-550	-	✓	-	-	✓
F25-500	-	-	\checkmark	\checkmark	-
F25-550	-	-	\checkmark	-	\checkmark

TABELA 1 -Código das amostras preparadas, razão molar, concentração de H₂SO₄ utilizado na etapa de sulfatação e temperatura de calcinação.



3.3 <u>Caracterização dos materiais</u>

3.3.1 Análise química elementar

Adotou-se o seguinte procedimento na preparação das amostras para as análises químicas, por espectrometria de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP/OES). Pesou-se, aproximadamente, 0,1g da amostra, transferiu-se para um recipiente de teflon e adicionou-se 3mL de ácido sulfúrico concentrado (65%) e 3mL de ácido clorídrico concentrado (37%). O recipiente foi tampado e transferido para uma bomba Parr, que foi fechada e aquecida a 170±10°C durante 2h. Em seguida, a bomba foi retirada da mufla eresfriada à temperatura ambiente. A amostra foi transferida para um balão de 100mL e avolumada com água destilada. Tomou-se, então, uma alíquota de 5mL desta solução, que foi transferida para um balão de 50mL. No caso das amostras de óxido de zircônio puro, foi necessário o uso de condições mais severas, tais como uma temperatura de 190±10°C e um tempo de digestão de 3 horas.

As análises foram realizadas com um espectrômetro de emissão em plasma, marca ARL, modelo 3410, com mini tocha, operando nas seguintes condições:

- vazão da amostra: 2,3mL/min,
- vazão do gás de argônio: 0,8L/min,
- vazão do gás refrigerante: 7,4L/min , usando-se argônio
- vazão do gás auxiliar 0,8L/min , usando-se argônio
- potência incidente 650W e
- potência refletida menor que 100 W.

Para a determinação de ferro e zircônio, trabalhou-se com a linha de emissão de λ = 259,932nm para o ferro, e de λ = 343,820nm para o zircônio.

3.3.2. Determinação do teor de enxofre

A determinação do teor de enxofre foi feita num equipamento LECO modelo CS-200, com um forno de indução. A detecção foi feita por uma célula de infravermelho, uma de carbono e outra de enxofre. Para a análise, empregou-se, aproximadamente, 30mg de amostra, que foi adicionada a um cadinho de cerâmica, juntamente com 1,25g do fundente Lecocel (à base de tungstênio), para auxiliar a combustão da amostra, e 0,70g do acelerador "iron chip", que ajuda a obter a temperatura adequada. O enxofre foi determinado na forma de dióxido de enxofre.

3.3.3. Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas em equipamento Shimadzu modelo XD3A, usando-se radiação de CuK α (λ = 1,5420Å) e filtro de níquel. Os experimentos foram realizados empregando-se 40kV e 30mA e um intervalo de análise de 2 θ entre 10-80°, com uma velocidade de varredura de 2°/min. As amostras foram analisadas pelo método de pó, em que a amostra, foi colocada sobre um porta-amostra de alumínio e compactada com a ajuda de uma lâmina de vidro.

3.3.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

As análises foram conduzidas num espectrofotômetro de infravermelho com transformadas de Fourier, marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, na região de 400 até 4000cm⁻¹. Por meio desta técnica, os sólidos foram analisados antes e após a calcinação. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, homogeneizandose uma mistura de brometo de potássio e amostra, numa proporção aproximada de 10:1.



3.3.5 Medidas de área superficial específica (BET)

Nas medidas da área superficial específica das amostras, empregou-se um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900, e o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) de ponto único. No procedimento empregado, pesou-se, aproximadamente, 0,15g da amostra calcinada numa cela apropriada, que foi conectada ao aparelho. Em seguida, o material foi submetido a um pré-tratamento, com a finalidade de eliminar umidade e/ou impurezas adsorvidas. Amostra foi aquecida com uma taxa de 10°C/min sob fluxo de 60ml/min de nitrogênio, até 160°C, permanecendo nesta temperatura por 30 min. Em seguida, foi resfriada até a temperatura ambiente. O gás de pré-tratamento (nitrogênio) foi, então, substituído pela mistura de análise, que consistiu de 30% de nitrogênio em hélio. Uma vez estabilizada a linha de base, realizou-se a calibração externa com nitrogênio, injetando-se um volume de 1cm³ de nitrogênio com de uma seringa, até se obter reprodutibilidade no valor de, pelo menos, três áreas dos picos do cromatograma. Em seguida, emergiu-se a cela, contendo a amostra, em nitrogênio líquido, permitindo que o sólido adsorvesse o nitrogênio da mistura gasosa. Ao final do processo, mudou-se a polaridade do detector e introduziu-se a cela em um banho de água, à temperatura ambiente, para promover a dessorção do nitrogênio fisissorvido na amostra. Pesou-se novamente a amostra.

3.3.6. Redução termoprogramada (TPR)

Os perfis de redução termoprogramada dos sólidos foram obtidos em um aparelho Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. Os experimentos consistiram em pesar aproximadamente 0,3 g da amostra calcinada acondicionada em uma cela de quartzo, apropriada para a análise, que foi conectada ao aparelho. O sólido foi, então, submetido a uma etapa de preparação, na qual foi aquecido a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de 60ml/min de nitrogênio, até 160°C, permanecendo nesta temperatura durante 30 min, para eliminar umidade e/ou impurezas adsorvidas na amostra. O material foi resfriado à temperatura ambiente. Em seguida, trocou-se o gás de

preparação (nitrogênio) pela mistura de análise, que consistiu numa mistura de 5% de hidrogênio em nitrogênio. Esperou-se, então, que a linha base se estabilizasse e preparou-se uma mistura de acetona e nitrogênio líquido (-70°C), em um *trap*, para reter a água e outras substâncias formadas durante a redução, e que poderiam interferir nos resultados da análise. A amostra foi aquecida a uma velocidade programada (10°C/min) até 1000°C, monitorando-se a quantidade de hidrogênio consumido, que foi registrada em função do tempo e da temperatura. Em seguida, a amostra foi resfriada, sob fluxo de nitrogênio, à temperatura ambiente, e novamente pesada após o experimento.

3.3.7. Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os espetros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X foram obtidos com um espectrômetro VG Scientific, modelo Escalab 220i-XL, equipado com uma fonte de raios X, com ânodo de MgKα (1253 eV) e potência de 400W, e um analisador de elétrons hemisférico. Usou-se um porta amostra de alumínio fixado sobre suporte de aço, com dimensões de 10mm de diâmetro e 3mm de profundidade. As amostras, em forma de pó, foram colocadas neste dispositivo e levemente compactadas. Em seguida, a amostra foi introduzida na pré-câmara do instrumento, até atingir o vácuo de 10⁻⁷ Torr, e logo foi transferida para a câmara de análise, onde procedeu-se as análises num vácuo de 10⁻¹⁰ Torr. Os espectros foram ajustados usando o carbono (284,6eV) como padrão. O equipamento usado pertence ao *Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)*, Caracas, Venezuela.

3.3.8. Dessorção à temperatura programada (TPD)

Os experimentos foram realizados em um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. Nas medidas, pesou-se, aproximadamente, 0,7 g da amostra numa cela apropriada para análise, que foi submetida a um pré-tratamento. Nesta etapa, a amostra foi aquecida a 110°C, sob fluxo de nitrogênio, durante 30 min, para eliminar água e impurezas fisissorvidas sobre a mesma. Após a estabilização da linha de base, saturou-se a amostra com amônia, injetando-se esse gás através de um *loop* calibrado



(pulsos de amoníaco), aquecido a 75°C. A amostra foi, então, resfriada até à temperatura ambiente. Em seguida, esperou-se estabilizar a linha de base e iniciou-se a dessorção termoprogramada do amoníaco, aquecendo-se a amostra de 30 até 770°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, usando-se argônio (45ml/min) como gás de arraste. A dessorção do amoníaco foi acompanhada por um detector de condutividade térmica. Determinou-se o número de moléculas de amônia adsorvidas por grama de sólido. A quantidade de amônia adsorvida depende do número de sítios ácidos no sólido [60]. O equipamento usado pertence à *Universidade de Concepción*, Concepción, Chile.

3.3.9. Termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA)

Essas análises foram conduzidas usando-se os hidróxidos metálicos, sulfatados ou não, com o objetivo de estudar o efeito dos íons sulfato sobre o processo de formação dos óxidos. Os experimentos foram conduzidos em um aparelho Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851. Um cadinho de platina vazio foi condicionado no aparelho e aquecendo desde 25 até 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de ar (50mL/min). Após resfriamento à temperatura ambiente, retirou-se o cadinho e introduziu-se, aproximadamente, 0,006g da amostra. Em seguida, colocou-se o cadinho no analisador, alimentou-se ar ao sistema (50mL/min) e esperou-se que a microbalança estabilizasse. Iniciou-se, então, o aquecimento da amostra sob as mesmas condições experimentais empregadas na obtenção da curva de referência.



CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1. Análise química:

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados da análise química dos sólidos sintetizados. Observa-se que as razões molares Fe/Zr obtida com os óxidos mistos foram próximas às nominais, em todos os casos (Fe/Zr= 0,20; 0,40 e 0,80). Isto indica que as condições experimentais empregadas foram adequadas à precipitação de compostos de zircônio e ferro.

Tabela 2 - Resultados de análise química das amostras obtidas. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, F o composto de ferro, 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Amostra	% P/P de Zr (<u>+</u> 0,5)	Amostra	% P/P de Fe (<u>+</u> 0,3)
Z-500	57,1	F-500	58,8
Z-550	56,0	F-550	61,8
Z5-500	48,9	F5-500	55,0
Z5-550	50,5	F5-550	56,5
Z25-500	50,0	F25-500	61,4
Z25-550	46,7	F25-550	61,6



Tabela 3 - Resultados da análise química por ICP-OES das amostras de zircônio dopadas com ferro. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Amostra	% P/P de Fe (<u>+</u> 0,3)	% P/P de Zr (<u>+</u> 0,5)	Razão Molar Fe/Zr (Nominal)	Razão Molar Fe/Zr (<u>+</u> 0,05) (Obtido)
2FZ-550	5,8	49,6	0,20	0,19
2FZ-550	6,4	53,4	0,20	0,20
2FZ5-500	4,9	45,2	0,20	0,18
2FZ5-550	5,0	44,5	0,20	0,18
2FZ25-500	5,0	44,5	0,20	0,18
2FZ25-550	5,2	45,6	0,20	0,18
4FZ-500	10,3	45,3	0,40	0,37
4FZ-550	11,0	46,9	0,40	0,38
4FZ5-500	9,2	41,7	0,40	0,36
4FZ5-550	9,3	42,0	0,40	0,36
4FZ25-500	9,9	42,9	0,40	0,38
4FZ25-550	9,6	43,7	0,40	0,36
8FZ-500	18,6	38,2	0,80	0,80
8FZ-550	18,7	38,4	0,80	0,79
8FZ5-500	15,5	33,1	0,80	0,77
8FZ5-550	15,4	32,9	0,80	0,76
8FZ25-500	16,3	35,7	0,80	0,75
8FZ25-550	16,4	34,7	0,80	0,77

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos pela análise elementar, que comprovam a presença de enxofre e informam o seu teor nas amostras sulfatadas.

Tabela 4 - Teor de enxofre nas amostras sulfatadas. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, F o composto de ferro, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Amostra	⁰⁄₀ S (<u>+</u> 0,03)	Razão molar S/Zr	Amostra	⁰⁄₀ S (<u>+</u> 0,03)	Razão molar S/Zr
Z5-500	7,53	0,05	4FZ25-500	5,21	0,04
Z5-550	7,31	0,05	4FZ25-550	5,44	0,04
Z25-500	5,38	0,04	8FZ5-500	8,46	0,09
Z25-550	5,00	0,04	8FZ5-550	8,37	0,09
2FZ5-500	8,16	0,06	8FZ25-500	5,21	0,05
2FZ5-550	8,71	0,07	8FZ25-550	5,49	0,06
2FZ25-500	6,24	0,05	F5-500	2,99	-
2FZ25-550	5,90	0,05	F5-550	2,29	-
4FZ5-500	7,76	0,07	F25-500	2,57	-
4FZ5-550	7,38	0,06	F25-550	1,94	-



Observa-se que os compostos de ferro foram os sólidos que apresentaram Observa-se que os compostos de ferro foram os sólidos que apresentaram os teores de enxofre mais baixos e os compostos de zircônio contendo ferro, com uma razão molar Fe/Zr=0,20, mostraram os teores mais elevados. Como era de esperar, o emprego de uma solução ácida mais concentrada (0,5mol.L⁻¹) e de uma temperatura de calcinação mais baixa levaram à produção dos sólidos com os conteúdos mais elevados de enxofre. Os compostos sulfatados com conteúdos mais elevados de enxofre foram os compostos de zircônio contendo ferro com razões molares de 0,2 e 0,8. A Figura 6 ilustra o efeito das variáveis de sulfatação sobre a quantidade de enxofre incorporada.



Condições de sulfatação e calcinação

Figura 6 - Teor de enxofre das amostras obtidas sob diferentes condições de sulfatação e calcinação. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, F o composto de ferro, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L-1) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.



4.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR mostrados na Figura 7 correspondem ao do hidróxido de zircônio não sulfatado (Z) e aos dos hidróxidos sulfatados (Z5 e Z25). Em todos os casos, se observam bandas características de água fisissorvida e do hidróxido de zircônio em 1640 e 3400cm⁻¹, que também estão presentes nos espectros de todas as amostras [61,62]. As amostras sulfatadas apresentam bandas 1059, 1140 e 1220cm⁻¹, que são características do grupo sulfatos [12,13].



Figura 7 - Espectros de FTIR dos precursores de óxido de zircônio. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹).

Os espectros de FTIR correspondentes aos óxidos de zircônio puro e contendo sulfato são mostrados na Figura 8. Estas amostras apresentam bandas características de água fisissorvida em 1640 e 3400cm⁻¹ [61,62]. Nota-se a presença de uma banda em 750cm⁻¹, característica da vibração Zr-O [63], que é mais nítida no caso dos sólidos



não sulfatados. Os espectros das amostras sulfatadas apresentam bandas em 1000, 1059, 1140 e 1220cm⁻¹, que são características da ligação S-O no grupo sulfato [12,63].



Figura 8 - Espectros de FTIR dos óxidos zircônio, puros e sulfatados, calcinados. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos

Os espectros de FTIR dos hidróxidos metálicos de zircônio contendo ferro e com razão Fe/Zr=0,20, são apresentados na Figura 9. Neste caso, observa-se a presença de uma banda larga, com um ombro em 610cm⁻¹, atribuído a vibrações da ligação Zr-OH, além de bandas atribuídas às moléculas de água fisissorvidas (1640 e 3400cm⁻¹), assim como aquelas devido ao íon sulfato nas amostras sulfatadas 2FZ5 e 2FZ25 (998, 1040, 1130 e 1212cm⁻¹). Estas bandas são mais intensas nos espectros dos hidróxidos sulfatados com a solução de concentração mais alta de ácido sulfúrico (0,5mol.L⁻¹). No caso do composto não sulfatado, se observa a banda de absorção do grupo nitrato 1380cm⁻¹ [61,64], proveniente do sal de partida de ferro.





Figura 9 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro, com a razão molar Fe/Zr=0,2, não calcinados. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 2 representa a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹).

Os espectros dos óxidos de zircônio contendo ferro, com razão molar Fe/Zr=0,2 e calcinados são apresentados na Figura 10. Observa-se a presença das bandas de absorção devido às moléculas adsorvidas de água em 1640 e 3400cm⁻¹ [61,64]. A banda larga de absorção entre 900-1300cm⁻¹, devido às ligações metal-oxigênio [12], apresenta diferenças no caso dos sólidos submetidos a diferentes condições de sulfatação. Os sólidos sulfatados em condições mais severas (solução 0,5mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico) apresentam espectros com uma banda centrada em 1130cm⁻¹, com ombros em 1220 e 1014cm⁻¹. No caso dos sólidos sulfatados, em condições menos severas (solução 0,25mol.L⁻¹ ácido sulfúrico), se identificam bandas a 1102, 1065, 1135 e 1220cm⁻¹. De acordo com Yamaguchi [12], os grupos sulfato presentes no sólido se encontram unidos ao metal, como um ligante bidentado [61], em ambos os casos.





Figura 10 - Espectros de FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro, com a razão molar Fe/Zr=0,2. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 2 representa a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Os demais óxidos de zircônio contendo ferro, com outras razões molares (Fe/Zr=0,4 e 0,8) apresentaram um comportamento similar. Seus espectros de FTIR são mostrados no Anexo I.

Os espectros obtidos por FTIR dos hidróxidos de ferro puro, não calcinados e contendo, ou não, íon sulfato, são mostrados na Figura 11. Em todos os casos, se observa a presença de duas bandas, a 1640 e 3400cm⁻¹, características de moléculas de água e de vibrações de estiramento e de deformação das ligações O-H dos hidróxidos de ferro [61,62]. No espectro da Amostra F se observa uma vibração em 1380 cm⁻¹, característica do grupo nitrato, indicando que as lavagens do sólido não foram suficientes para a remoção total deste íon, proveniente do sal de partida do ferro [61,62,63,64]. Esta banda se apresenta menos intensa nos espectros dos hidróxidos de



ferro sulfatado, indicando que as espécies sulfatos facilitaram a remoção das espécies nitrato.



Figura 11 - Espectro de FTIR dos precursores dos óxidos de ferro (sem calcinar). Na identificação das amostras, F representa os compostos ferro, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹).

Em todos os espectros de FTIR, se observam várias bandas em comprimentos de onda inferiores a 800cm⁻¹, atribuídas à vibração de estiramento da ligação Fe-O em hidróxidos de ferro (466, 544, 800cm⁻¹) [65]. No caso das Amostras F5 e F25, (hidróxidos de ferro sulfatados) nota-se duas bandas e vários ombros entre 970 e 1200cm⁻¹, atribuídos ao grupo sulfato [12]. A presença de bandas em 1030, 1126 e 1203 cm⁻¹ indica que o grupo sulfato está formando um quelato bidentado [12,61].

A Figura 12 mostra os espectros de FTIR das amostras à base de óxido de ferro, após a calcinação. Observa-se a presença das bandas a 1640 e 3400cm⁻¹, características de moléculas de água fisissorvidas e de vibrações Fe-OH [62], além de bandas de absorção características da hematita em 465 e 538 cm⁻¹ [65]. Os espectros

das amostras sulfatadas apresentam bandas de absorção características do grupo sulfato em 1040, 1130 e 1220 cm⁻¹, evidenciando a sua presença nos materiais calcinados [12,63,65]. A ausência da banda em 1380cm⁻¹ indica a remoção do íon nitrato que não foi eliminado durante as lavagens, mas que foi removido durante a etapa de calcinação.



Figura 12 - Espectro de FTIR dos precursores dos óxidos de ferro (calcinados). Na identificação das amostras, F representa os compostos ferro, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.

4.3. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos sólidos à base de óxidos de zircônio puro são apresentados na Figura 13. Na Tabela 5 são mostradas as distâncias interplanares calculadas a partir desses resultados, por comparação com os valores das fichas ASTM N° 13-307 (fase monoclínica do óxido de zircônio) e JCPDF N° 17-0923 (fase tetragonal do óxido de zircônio). Observa-se que os difratogramas dos óxidos de



zircônio não sulfatado apresentam picos correspondentes às fases tetragonal e monoclínica, em concordância com outros trabalhos [41,66]. O aumento da temperatura de calcinação levou a um aumento da cristalinidade, como pode-se observar pelo estreitamento e aumento da intensidade dos picos.



Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de zircônio puro e sulfatados (calcinados). Na identificação das amostras, Z representa os compostos de zircônio, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.

A presença de íons sulfato levou à formação de sólidos mal cristalizados, e este efeito aumentou com a concentração da solução de ácido sulfúrico, empregada no processo. As amostras tratadas com a solução mais diluída (0,25mol.L⁻¹) apresentaram difratogramas com picos largos associados à fase tetragonal, enquanto aquelas tratadas com a solução mais concentrada (0,5mol.L⁻¹) mostraram um halo amorfo, associado à fase tetragonal.



Tabela 5 - Distâncias interplanares (d) das amostras de compostos de zircônio puros e sulfatados. Na identificação das amostras, Z representa os compostos de zircônio, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹), 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos e M representa a fase monoclínica e T a fase tetragonal.

Ficha	Ficha							
ASTM	JPDF							
13-307	17-0923		DIST	ANCIA I	INTERPI	ANAR (d	l)	
ZrO ₂	ZrO ₂		(Å) <u>+</u> 0,05					
(Monoclínica)	(Tetragonal)	7-500	7-550	75-500	75-550	725-500	725-550	
(M)	(T)	Z-300	Z -330	25-500	25-550	225-500	225-550	
5,04			5,10					М
3,63		3,65	3,68					М
3,16		3,16	3,16					М
	2,96	2,94		2,90	2,90	2,96	2,96	Т
2,83		2,83	2,83					М
2,62	2,6	2,63	2,62					М
	2,54	2,55	2,54			2,55	2,57	Т
2,28		2,33	2,34					М
2,25	2,21	2,20	2,21					M+T
2,02		2,00	2,02					М
1,99			1,99					М
1,84	1,83		1,85					M+T
1,82	1,81	1,81	1,81	1,80	1,80	1,81	1,81	M+T
1,69		1,69	1,69					М
1,64		1,65	1,65					М
1,61			1,61					M+T
1,59	1,58		1,59					M+T
1,54		1,54	1,54		1,53	1,54	1,54	M+T
1,5			1,50					M+T
1,48	1,48	1,48	1,47					M+T
1,42	1,38	1,42	1,44					M+T
1,36	1,36		1,36					M+T
1,27	1,28	1,27	1,26					M+T



Nestes casos, não se observou um efeito significativo da temperatura de calcinação sobre a cristalinidade dos sólidos e nem a formação de fases isoladas contendo a espécie sulfato. Esses resultados estão de acordo com trabalhos anteriores [67,68], que mostraram que o íon sulfato estabiliza a fase tetragonal do óxido de zircônio.

As amostras de óxidos de zircônio contendo ferro, com a razão molar Fe/Zr=0,2, apresentaram difratogramas de raios X com picos típicos da fase tetragonal, indicando que a presença de ferro inibe a formação da fase monoclínica. Os difratogramas são mostrados na Figura 14 e as distâncias interplanares são apresentadas na Tabela 6. Nota-se um acentuado aumento da cristalinidade com a temperatura de calcinação do sólido, no caso das amostras não sulfatadas.



Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras com razão molar Fe/Zr=0,20 puras e sulfatadas. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 2 representa a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Por outro lado, as amostras de óxidos de zircônio contendo ferro sulfatadas, com razão Fe/Zr=0,20, apresentaram-se amorfas, observando-se apenas um halo centrado em 20 próximo a 30°. A posição deste halo sugere a formação da fase tetragonal do óxido de zircônio. Em nenhum dos difratogramas se observou fases isoladas contendo ferro.

Tabela 6 - Distâncias interplanares (d) das amostras de óxido de zircônio contendo ferro (Fe/Zr=0,20), sulfatados ou não. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 2 representa a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹), 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos e M representa a fase monoclínica e T a fase tetragonal.

FICHA ASTM 13-307 ZrO ₂ (Monoclínica)	FICHA JCPDF 17-0923 ZrO ₂ (Tetragonal)	FICHA JCPDF 02-0915 Fe ₂ O ₃ (Hematita)	DISTANCIA INTERPLANAR (Á) <u>+</u> 0,05		FASE
(M)	(T)	(H)	2FZ-500	2FZ-550	
	2,96		2,92	2,93	Т
	2,54	2,51	2,53	2,53	T+H
1,78	1,81		1,79	1,79	M+T+H
1,54	1,58	2,20	1,53	1,53	T+M
1,45	1,49	1,48		1,45	T+M+H
1,26	1,23			1,26	T+M

Nota-se, nos difratogramas apresentados na Figura 15, que todos os sólidos são poucosou não cristalinos. Apenas o material não sulfatado e calcinado a 550°C (4FZ-550) apresenta um difratograma com picos, que podem ser relacionados à fase tetragonal, como mostra na Tabela 7. As demais amostras mostraram difratogramas com apenas um halo amorfo, que pode ser relacionado à fase tetragonal.



Figura 15 - Difratogramas de raios X de óxido de zircônio contendo ferro, com razão molar Fe/Zr=0,40 puras e sulfatadas. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 4 representa a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Tabela 7 - Distâncias interplanares (d) obtidas com o composto de zircônio contendo ferro, com razão molar Fe/Zr=0,40, não sulfatado calcinado a 550°C e valores da ficha JCPDF N° 17-0923.

FICHA JCPDF N°17-0923 ZrO ₂ Tetragonal (T)	DISTANCIA INTERPLANAR (Á) <u>+</u> 0,05 4FZ-550	FASES
2,96	2,91	Т
2,54	2,55	Т
1,81	1,78	Т
1,49	1,52	Т



Aumentando-se ainda mais o teor de ferro nas amostras, obtém-se difratogramas com perfis distintos, como mostra a Figura 16, referente aos sólidos com razão molar Fe/Zr=0,8. Os valores das distâncias interplanares são mostrados na Tabela 8. Nota-se, em todos os casos, a presença da hematita co-existindo com a fase tetragonal do óxido de zircônio. Também nestas amostras, observa-se que a presença da espécie sulfato diminui a cristalinidade dos sólidos.



Figura 16 - Difratogramas de raios X das amostras de zircônio contendo ferro. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 8 representa a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹)e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos. Na Figura, T representa a fase tetragonal e H a hematita.



Tabela 8 - Distâncias interplanares (d) das amostras de zircônio contendo ferro (Fe/Zr=0,8), sulfatados ou não.Valores de d retirados das fichas JCPDF 17-0923 (ZrO₂ tetragonal) e 02-0915 (Fe₂O₃ hematita). Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 8 representa a razão molar Fe/Zr, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹), 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos e M representa a fase tetragonal e H hematita.

FICHA JCPDF 17-0923	FICHA JCPDF 02-0915							
ZrO ₂ (Tetragonal	(Hematita	8FZ- 500	8FZ- 550	8FZ5 -500	8FZ5 -550	8FZ25 -500	8FZ25 -550	FASES
) (T)) (H)							
	3,66		3,65				3,65	Н
2,96		2,94	2,91		2,91			Т
	2,69	2,69	2,69	2,69	2,69	2,69	2,69	Н
2,54	2,51	2,51	2,51	2,50	2,51	2,51	2,51	Т
2,21	2,20	2,20	2,19	2,19	2,20	2,20	2,20	T+H
1,83	1,83	1,84	1,83	1,83	1,83	1,84	1,84	T+H
1,71	1,69	1,70	1,69	1,69	1,69	1,69	1,70	T+H
1,49			1,52	1,48	1,45	1,48	1,48	T+H
	1,45	1,48	1,45					Т
1,28			1,26					Т

Na Figura 17 são mostrados os difratogramas dos sólidos à base de óxido de ferro e, na Tabela 9, são mostradas as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas.

Os sólidos apresentaram um difratograma com picos definidos e intensos, indicando que estão bem cristalizados e que a espécie sulfato não altera esta propriedade. Ao comparar os difratogramas das amostras não sulfatadas (F-500 e F-550) com as sulfatadas, se observa que as primeiras apresentaram picos mais intensos



o que, provavelmente, se deve ao efeito dos grupos sulfato em dificultar o empacotamento dos átomos de ferro na estrutura romboédrica da hematita. Em todos os casos, houve a formação da hematita (α -Fe₂O₃), não se observando a formação de nenhuma fase sulfatada de ferro. Também não se observou nenhuma diferença devido à variação da temperatura de calcinação, podendo-se concluir que a temperatura de 500°C é suficiente para gerar sólidos cristalinos à base de óxidos de ferro.



Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro. Na identificação das amostras, F representa os compostos ferro, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Tabela 9 - Distâncias interplanares (d) das amostras de óxido de ferro puros e sulfatados. Na identificação das amostras, F representa os compostos ferro, os números 5 e 25 representam as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25 mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos. Também são apresentados os valores da ficha JCPDF N° 02-0915, referente à hematita.

FICHA											
JCPDF		DISTÂNCIA INTERPLANAR									
N° 02-0915			(Á	A) <u>+</u> 0,05							
(Hematita)	F-500	F-550	F5-500	F5-550	F25-500	F25-500					
3,66	3,70	3,70	3,70	3,70	3,70	3,70					
2,69	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71	2,71					
2,51	2,51	2,51	2,51	2,51	2,51	2,51					
2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20					
1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83	1,83					
1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69					
1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48	1,48					
1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45					

Em geral, não se observou, por difração de raios X, a formação de nenhuma fase contendo enxofre. Também não se detectou por esta técnica a presença de óxidos mistos de zircônio e de ferro, estequiométricos ou não. Entretanto, a existência dessas fases, em concentrações baixas o suficiente para não serem detectadas por difração de raios X, não pode ser descartada. A partir desses resultados, pode-se concluir que a adição de compostos de ferro, ao óxido de zircônio, estabiliza a fase tetragonal. Na faixa de concentração de Fe/Zr=0,2 a 0,4, o ferro não forma fases isoladas detectáveis por difração de raios X. Entretanto, aumentando-se o teor de ferro (Fe/Zr=0,8), este metal é segregado formando hematita (α -Fe₂O₃), co-existindo com a fase tetragonal do óxido de zircônio. A sulfatação desses materiais não altera a natureza das fases presentes, mas diminui a cristalinidade dos sólidos. Na ausência do ferro, as espécies sulfato estabilizam a fase tetragonal, inibindo a formação da monoclínica.

4.4. Análise térmica (TG) dos precursores

Os termogramas obtidos com os precursores sintetizados (antes da calcinação) são apresentados na Figura 18, e as perdas de massa, calculadas a partir dos termogramas, são mostradas nas Tabelas 10 e 11. Nota-se que o termograma da amostra de óxido de ferro não sulfatada (Figura 18-a) apresenta uma única perda de massa, na faixa de 25-400 °C. Isto sugere que as perdas de massa, associadas à saída de compostos voláteis [69] e à formação de óxido de ferro [70] ocorrem simultaneamente.

As amostras sulfatadas apresentam perdas de massa em dois estágios. O primeiro ocorre na faixa de 25 a 480°C e se refere à saída de compostos voláteis adsorvidos no sólido [69,70] e a formação de óxido de ferro [69]. A segunda perda de massa, compreendida entre 510-960°C, é atribuída à decomposição dos grupos sulfato adsorvidos no sólido, durante a etapa de sulfatação [45]. Observa-se que a segunda perda é um pouco mais acentuada no caso dos sólidos sulfatados em condições mais drásticas (0,5mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico), como mostram as Tabelas 10 e 11.

No caso dos sólidos à base de zircônio (Figura 18-e), observa-se um perfil similar. A curva do material não sulfato apresenta perda de massa em um único estágio, enquanto as amostras sulfatadas mostram um processo em duas etapas. De modo similar, o primeiro estágio é atribuído à saída de material volátil [66], enquanto o outro é associado à formação do óxido de zircônio [66]. Nota-se que o primeiro estágio ocorre em temperaturas muito inferiores àquelas observadas com os compostos de ferro. Por outro lado, a outra etapa ocorre a temperaturas mais altas, indicando que os íons sulfato estão mais estabilizados na estrutura dos compostos de zircônio do que na estrutura dos compostos de ferro.





Figura 18 - Termogramas de TG dos precursores sulfatados ou não. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹).



Os compostos de zircônio contendo ferro apresentam curvas com perfis mais similares aos dos compostos de zircônio e com as etapas ocorrendo em faixas de temperatura próximas as desses compostos. Observa-se que a presença de ferro afeta o perfil da curva, causando o aparecimento de uma região de perda de massa, que ocorre em uma faixa estreita de temperatura, que se estreita ainda mais, à medida que aumenta o teor de ferro nos sólidos. No material com razão molar Fe/Zr=0,8, e sulfatado com solução 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico (Amostra 8FZ5), a perda de sulfato ocorre praticamente à temperatura constante (em cerca de 700°C).

Em todos os casos, observa-se que a concentração de solução de ácido sulfúrico afeta a temperatura de decomposição das espécies sulfato, mas não se observa nenhuma tendência regular.

A partir desses resultados, pode-se concluir que as espécies sulfatos são melhor estabilizadas na estrutura dos compostos de zircônio e que esta estabilização foi mantida nos compostos de zircônio contendo ferro.

Tabela 10 - Primeira perda de massa calculada a partir dos termogramas de TG. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹).

Concentração da solução		Primeira Perda de Massa										
de ácido sulfúrico	F		2FZ		4FZ		8FZ		Z			
Jununco	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ		
	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)		
-	10,6	25-426	29,9	25-430	29,5	25-484	41,6	25-483	47,3	25-380		
0,5 mol.L ⁻¹	8,6	25-450	17,8	25-480	18,8	25-480	12,9	25-437	14,8	25-418		
0,25 mol.L ⁻¹	9,4	25-445	20,3	25-480	17,7	25-430	15,4	25-490	19,6	25-415		

Tabela 11 - Segunda perda de massa calculada a partir dos termogramas de TG. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹).

Concentração da solução	Segunda Perda de Massa									
de ácido	de ácido		2FZ		4FZ		8FZ		Z	
sulfúrico	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ	Perda	ΔΤ
	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,5 mol.L ⁻¹	5,5	507- 978	13,1	590- 930	11,8	590- 941	13,6	670- 960	12,1	590- 964
0,25 mol.L ⁻¹	4,1	510- 956	9,4	590- 920	8,6	590- 940	9,2	590- 960	7,7	540- 969

4.1. Análises térmica diferencial (DTA)

Na Figura 19 são mostrados os termogramas de análise térmica diferencial dos precursores, sulfatados ou não. Em todas as curvas obtidas, observa-se um pico endotérmico intenso, a baixas temperaturas, centrado em aproximadamente, 70°C De acordo a literatura [70,71], os picos endotérmicos são característicos de processos físicos, como evaporação e/ou algumas reações de desidratação. Estes resultados estão de acordo àqueles obtidos por termogravimetria.





Figura 19 - Curvas de DTA dos precursores, sulfatados ou não. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹).



4.6. Medida da área superficial específica (B.E.T.)

Os resultados da medida da área superficial específica, dos sólidos obtidos, estão apresentados na Tabela 12. Observa-se que esses materiais, apresentaram áreas superficiais específicas compreendidas na faixa de $12-229m^2/g$. Nota-se uma grande variação desse parâmetro em sólidos de mesma natureza, como é o caso dos materiais à base de óxido de zircônio, sulfatado ou não, que apresentaram áreas superficiais específicas compreendidas entre 47 e 203 m²/g. Também se observou que os valores são bastante influenciado pela temperatura de calcinação. Por exemplo, um aumento de 50°C na temperatura de calcinação conduz a uma diminuição de quase 50% no valor da área superficial específica, no caso das Amostras Z-500 (92 m²/g) e Z-550 (47 m²/g). O mesmo efeito foi observado com as Amostras 2FZ-500 e 2FZ-550, que apresentaram valores de 216 e 118 m²/g, respectivamente.

Os sólidos à base de óxido de zircônio calcinado a 550°C, apresentaram áreas superficiais específicas mais elevadas como conseqüência da sulfatação, (mesma temperatura de calcinação; por exemplo, os materiais Z-550 ($47m^2/g$), Z5-550 (88 m²/g) e Z25-550 (203 m²/g)). Entretanto no caso dos sólidos calcinadas a 500°C, apenas a solução 0,25 mol.L⁻¹ causa um aumento desse parâmetro, apenas este efeito com a Amostra Z25-500.

No caso dos compostos de zircônio contendo ferro, a sulfatação afetou ou não as áreas superficiais específicas dos sólidos, em função da composição do sólido, da temperatura de calcinação e da concentração da solução de ácido sulfúrico. A extensão dessa variação também dependeu dessas variáveis de preparação. Entretanto, pode-se fazer algumas generalizações. Observa-se, por exemplo, que o emprego da solução 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico conduziu a uma diminuição no valor da área superficial específica, independente da temperatura de calcinação. Nos demais casos, há uma interação entre as variáveis de preparação e não se observa uma tendência regular na variação dos valores de área superficial específica.



Tabela 12 - Valores de área superficial específica dos materiais obtidos. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Amostra	Sg (m²/g)	Amostra	Sg (m²/g)
Z-500	92	4FZ5-550	147
Z-550	47	4FZ25-500	204
Z5-500	98	4FZ25-550	192
Z5-550	88	8FZ-500	176
Z25-500	161	8FZ-550	128
Z25-550	203	8FZ5-500	17
2FZ-500	216	8FZ5-550	12
2FZ-550	118	8FZ25-500	148
2FZ5-500	101	8FZ25-550	130
2FZ5-550	88	F-500	20
2FZ25-500	223	F-550	16
2FZ25-550	229	F5-500	51
4FZ-500	201	F5-550	28
4FZ-550	180	F25-500	54
4FZ5-500	152	F25-550	26


No caso dos óxidos de ferro, a sulfatação conduziu a valores de áreas superficiais específicas mais elevadas, mas o aumento da concentração de ácido sulfúrico não ocasionou mudanças nesse parâmetro, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental da medida. Por outro lado, a área superficial específica dos óxidos de ferro sulfatados foi mais sensível à temperatura de calcinação sendo obtidos sólidos com áreas superficiais específicas mais elevadas a temperaturas de calcinação mais baixas, como é o caso das Amostras F5-500 e F5-550, que apresentaram valores de51 e 28 m²/g, respectivamente. A Figura 20 ilustra a influência das variáveis de preparação sobre os valores de área superficial específica dos sólidos.



Figura 20 - Gráficos dos resultados de área superficial específica obtidos para os diversos materiais sintetizados. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Nota-se, numa tendência geral, que a sulfatação com solução 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico provocou uma diminuição da área superficial específica, enquanto o emprego da solução 0,25 mol.L⁻¹ levou a um aumento desse parâmetro. Observa-se que o óxido de ferro puro sofreu uma mudança mais acentuada da área superficial específica do que o óxido de zircônio puro. No caso dos materiais de zircônio contendo ferro, este efeito é mais marcado no sólido, com razão molar Fe/Zr=0,8. Por outro lado, a área superficial específica da amostra com razão molar Fe/Zr=0,4 é pouco sensível às variáveis de preparação.

4.7. <u>Redução à temperatura programada (TPR)</u>

Os perfis de redução das amostras à base de óxido de zircônio são mostrados na Figura 21. Observa-se uma diferença marcante entre as amostras sulfatadas e as não sulfatadas. As Amostras Z-500 e Z-550, correspondentes aos óxidos de zircônio puros, não apresentam picos de redução.



Figura 21: Perfis de TPR dos sólidos à base de óxido de zircônio. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Entretanto, as amostras de óxido de zircônio sulfatadas apresentam dois picos intensos de redução, cujas posições variam pouco de uma amostra a outra. A Amostra Z5-500 apresenta picos em 668 e 744°C; a Amostra Z5-550 em 678 e 750°C; a Amostra Z25-500 em 638 e 734 °C e a Amostra Z25-550 em 650 e 744°C [72,73]. Notase um pequeno deslocamento dos picos para temperaturas mais altas ao se aumentar à temperatura de calcinação e um deslocamento do primeiro pico para temperaturas mais baixas, ao sulfatar em condições menos severas (solução de ácido sulfúrico 0,25 mol.L⁻¹).

Adicionando-se ferro aos óxidos de zircônio, na razão Fe/Zr=0,2, obtêm-se sólidos com os perfis de redução mostrados na Figura 22.



Figura 22 - Perfis de TPR dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar Fe/Zr 0,2. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 0,2 representa a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Os sólidos não sulfatados e com Fe/Zr=0,2, apresentaram curvas com dois picos de redução, centrados em 414 e 740°C, correspondentes à redução das espécies Fe⁺³ a Fe⁺² e das espécies Fe⁺² a Fe⁰, respectivamente [20,30,32]. Os sólidos sulfatados com solução 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico (Amostras 2FZ5-500 e 2FZ5-550) apresentaram curvas com um pico largo, centrado em 540°C, que pode ser atribuído à decomposição dos grupos sulfato. As demais amostras apresentaram perfis com um pico intenso e estreito a 500°C.

Um aumento no teor de ferro dos sólidos (Fe/Zr=0,4) não produz mudanças significativas nos padrões de redução, como mostra a Figura 23.



Figura 23 - Perfis de TPR dos óxidos de zircônio contendo ferro na razão molar Fe/Zr 0,4. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o números 0,4 representa a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



O sólido não sulfatado e calcinado a 500°C (Amostra 4FZ-500) apresentou dois picos intensos em 400 e 700°C, que foram deslocados a valores mais altos, 420 e 740°C no material calcinados na temperatura mais elevada (Amostra 4FZ-550). Os picos encontrados são relacionados à redução de Fe⁺³ a Fe⁺² e Fe⁺² a Fe⁰ [20,30,32]. Os sólidos sulfatados mostraram um pico intenso, que pode ser atribuído à decomposição dos grupos sulfato. Nota-se que o uso de solução mais concentrada de ácido sulfúrico (0,5 mol.L⁻¹) desloca esses picos para temperaturas mais altas (490°C), em relação aos materiais tratados com solução mais diluída (0,25 mol.L⁻¹), cuja curva mostra o pico a 475°C.

Aumentando-se ainda mais o teor de ferro nos sólidos, obtêm-se os perfis de redução mostrados na Figura 24.



Figura 24 - Perfis de TPR dos óxidos de zircônio contendo ferro, na razão molar Fe/Zr=0,8. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 0,8 representa a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



As Amostras 8FZ-500 e 8FZ-550, apresentaram curvas com três picos, com máximos em 420, 495 e 690°C, sendo o último o de maior intensidade. De acordo com os resultados de DRX, estas amostras apresentam óxido de ferro segregado na forma de hematita e, então, pode-se atribuir os dois primeiros picos à redução Fe⁺³ a Fe⁺² e o último devido à redução do Fe⁺² a Fe⁰. No caso das amostras sulfatadas, observa-se um efeito da condição de sulfatação no perfil de redução em condições mais severas (solução 0,5M de ácido sulfúrico), aparece um primeiro pico de redução largo com um ombro, em 545°C, atribuído à redução de espécies sulfato de espécies Fe⁺³ a Fe⁺², e um pico pouco intenso, em 650°C devido à formação do ferro metálico. As amostras sulfatadas em condições menos severas (solução 0,25 mol.L^{-1e} de ácido sulfúrico), as curvas apresentam três picos de redução, sendo o mais intenso aquele que ocorre a 477°C, e os outros dois picos de baixa intensidade, aparecem em 525 e 635°C, atribuídos à redução de espécies sulfato, espécies Fe⁺³ e Fe⁺² respectivamente.

Os perfis de redução à temperatura programada, dos sólidos à base de óxido de ferro, sulfatados ou não, estão apresentados na Figura 25.



Figura 25 - Perfis de TPR dos sólidos à base de ferro. Na identificação das amostras, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.

No caso dos óxidos de ferro puro, são observados um pico a 400°C e um pico largo na faixa de 500 a 600°C. O primeiro corresponde à redução das espécies Fe⁺³ a Fe⁺², o segundo à redução das espécies Fe⁺² a Fe⁰, o ombro, que aparece no pico largo, se deve à redução das espécies na superfície das partículas [20]. A curva da amostra calcinada a 550°C apresentou os picos deslocados para temperaturas mais elevadas, indicando que o aumento da temperatura de calcinação favorece a formação de sólidos mais resistentes à redução. A sulfatação desses materiais, entretanto, provoca um efeito diferente. O primeiro pico é deslocado para temperaturas mais altas, enquanto os outros ocorrem em temperaturas mais baixas. Isto mostra que a sulfatação dificulta a redução das espécies Fe⁺³ a Fe⁺² e facilita a formação de ferro metálico.

4.8. Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD-NH₃)

A sulfatação das amostras obtidas neste trabalho conduziu a um aumento da acidez na maioria dos casos, como mostram os resultados da Tabela 13. No caso do óxido de zircônio puro, nota-se que a solução 0,25 mol.L-1 de ácido sulfúrico foi mais eficiente em gerar acidez nos sólidos, independente da temperatura de calcinação. O mesmo comportamento foi apresentado pelo óxido de zircônio contendo baixos teores de ferro (Fe/Zr=0,2). Nos demais casos, a sulfatação causou um aumento ou diminuição da acidez em função da natureza de sólido, do teor dos metais, da temperatura de calcinação e da concentração da solução de ácido sulfúrico, assim como da interação entre essas variáveis. Numa tendência geral, a sulfatação gera um aumento da acidez. Entretanto, os óxidos de zircônio contendo ferro, com razão molar de Fe/Zr=0,8, apresentaram o efeito oposto nos sólidos sulfatados com solução 0,5M ácido sulfúrico (Amostras 8FZ5-500 e 8FZ5-550), em que houve a maior adsorção de amônia pelos óxidos não sulfatados. Este fato pode ser explicado pela diminuição da área superficial específica destes sólidos, que reduz a sua capacidade de adsorver as moléculas de amônia na superfície. Observa-se, também que os óxidos sulfatados, com razão molar Fe/Zr=0,4, não apresentaram, uma grande variação do número de moléculas de amônia adsorvidas entre si, sendo praticamente a mesma em todos os casos (7,0x10¹⁹).

Tabela 13: Quantidade de moléculas de amônia adsorvidas por grama e por metro quadrado de sólido. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550°C as temperaturas de calcinação dos sólidos.

AMOSTRA	Moléculas NH3/g x 10 ⁻¹⁹	Moléculas NH3/m²x 10 ⁻¹⁷	AMOSTRA Molécula NH3/g x 10		Moléculas NH ₃ /m ² x10 ⁻¹⁷	
Z-500	1,62	1,76	4FZ5-550	7,04	4,79	
Z-550	2,11	4,48	4FZ25-500	7,22	3,54	
Z5-500	6,08	6,20	4FZ25-550	6,74	3,51	
Z5-550	4,71	5,36	8FZ-500	3,34	1,89	
Z25-500	7,40	4,60	8FZ-550	2,90	2,26	
Z25-550	6,74	3,32	8FZ5-500	1,34	7,86	
2FZ-500	3,76	1,74	8FZ5-550	1,87	15,55	
2FZ-550	2,76	2,34	8FZ25-500	6,14	4,15	
2FZ5-500	4,74	4,70	8FZ25-550	5,29	4,07	
2FZ5-550	4,06	4,62	F-500	0,45	2,23	
2FZ25-500	9,93	4,45	F-550	0,39	2,43	
2FZ25-550	6,92	3,02	F5-500	3,27	6,41	
4FZ-500	3,56	1,77	F5-550	1,59	5,68	
4FZ-550	2,89	1,61	F25-500	4,94	9,15	
4FZ5-500	6,68	4,40	F25-550	1,47	5,67	



A influência das variáveis de preparação sobre a acidez dos sólidos obtidos está ilustrada na Figura 26. Pode-se observar que os óxidos de ferro sulfatados apresentam acidez inferior à dos óxidos de zircônio, independentes da sulfatação. A introdução do ferro não altera, significativamente, a acidez dos sólidos sulfatados, com exceção do sólido com Fe/Zr=0,2, sulfatado com solução 0,25M de ácido sulfúrico e calcinado a 500°C (Amostra 2FZ25-500). Nota-se que, de forma geral, os sólidos mais ácidos, em uma dada composição química, são obtidos por calcinação a 500°C e tratamento com solução 0,25 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico. Pode-se, ainda, observar que os óxidos de zircônio não sulfatados, dopados com ferro, são mais ácidos que os óxidos de zircônio puros.



Figura 26 - Número de moléculas de amônia adsorvidas por grama de sólido dos materiais obtidos. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Os perfis de dessorção dos sólidos à base de óxido de zircônio, são apresentados na Figura 27. Os óxidos de zircônio não sulfatados apresentam o máximo de dessorção a baixa temperatura (próximo a 200°C).



Figura 27 - Perfis de TPD dos sólidos à base de zircônio. No gráfico (a) amostras não sulfatadas e no gráfico (b) amostras sulfatadas. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Nas amostras sulfatadas, observa-se uma dessorção a baixa temperatura (aproximadamente 200°C), outra em temperatura intermediária (aproximadamente 550°C) e a última, e mais intensa, próxima a 650°C. Este último pico de dessorção apresenta uma intensidade significativa, principalmente nos sólidos sulfatados com soluções 0,5 mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico (Z5-500 e Z5-550). No caso das amostras tratadas com soluções 0,5mol.L⁻¹. Estes resultados mostram que a sulfatação conduz à formação de sítios ácidos predominantemente fortes. Empregando-se a solução mais concentrada de ácido sulfúrico (0,5mol.L⁻¹) obtém-se sítios ácidos mais fortes e em maior quantidade.

Os perfis de dessorção de amônia, dos óxidos de zircônio contendo ferro apresentam um perfil similar, como mostram as Figuras 28, 29 e 30. Os óxidos de



zircônio contendo ferro, não sulfatados, apresentaram uma dessorção larga, resultado da superposição de duas bandas em cerca de 190 e 450°C. Após a sulfatação, esses sólidos mostraram curvas com dois picos bem definidos de dessorção de amônia (490 e 660°C) e um pico largo, de baixa intensidade, próximo a 200°C. Observa-se que a intensidade do primeiro pico, com centro em 490°C, diminui com o aumento a razão molar Fe/Zr. Também se observa que este pico é mais intenso numa mesma série de amostras (mesma razão molar), nos óxidos sulfatados com ácido sulfúrico mais diluído (0,25mol.L⁻¹). Desta forma este pico é bem definido nas amostras com uma razão molar Fe/Zr= 0,2 e sendo de pouca intensidade nas amostras com razão molar Fe/Zr= 0,8 sulfatadas com ácido sulfúrico 0,5mol.L⁻¹).



Figura 28 - Perfis de TPD dos sólidos à base de zircônio contendo ferro. No gráfico (a) amostras não sulfatadas e no gráfico (b) amostras sulfatadas. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 0,2 representa a razão molar Fe/Zr, 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L-1) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.





Figura 29 - Perfis de TPD dos sólidos à base de zircônio contendo ferro. No gráfico (a) amostras não sulfatadas e no gráfico (b) amostras sulfatadas. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 0,4 representa a razão molar Fe/Zr, 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L-1) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Figura 30 - Perfis de TPD dos sólidos à base de zircônio contendo ferro. No gráfico (a) amostras não sulfatadas e no gráfico (b) amostras sulfatadas. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 0,8 representa a razão molar Fe/Zr, 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Os perfis de TPD de amônia das amostras à base de óxido de ferro são mostrados na Figura 31. Observa-se que os óxidos não sulfatados (Figura 31a), apresentaram uma pequena dessorção a baixa temperatura (125°C). Os perfis de TPD das amostras sulfatadas (Figura 31b) apresentam dois picos, a 420 e 590°C. No caso das Amostras F5-550 e F25-550 calcinadas a uma temperatura mais elevada, estes picos foram deslocados para temperaturas mais baixas (400 e 575°C). Além desses dois picos, também se observa a presença de dois picos de baixa intensidade, com máximos em 210 e 670°C. Esses resultados mostraram que as condições de preparação, sulfatação e calcinação, geram sólidos ácidos com diferente distribuição de forças ácidas.



Figura 31 - Perfis de TPD dos sólidos à base de ferro. No gráfico (a) amostras não sulfatadas e no gráfico (b) amostras sulfatadas. Na identificação das amostras, F representa os compostos de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



4.9. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Na Figura 32 são mostrados os espectros de XPS dos níveis $3d_{5/2}$ do zircônio, 2p do enxofre e 1s do oxigênio das amostras de óxido de zircônio. Os valores das energias de ligação são mostradas na Tabela 14. Observa-se que as energias de ligação do subnível de energia $3d_{5/2}$ estão na faixa de 181,9 a 182,7 eV, o que é típico de espécies $Zr^{+4}[74]$.



Figura 32 - Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio: (a) subnível de energia 3d_{5/2} do zircônio, (b). subnível de energia 2p do enxofre e (c) subnível de energia 1s do oxigênio. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 a temperatura de calcinação dos sólidos.



Tabela 14 - Energias de ligação e composição superficial dos materiais obtidos. Na identificação das amostras, Z representa o composto de zircônio, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2, 4 e 8 representam a razão molar Fe/Zr, F o composto de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.

Amostra	Fe 2p _{3/2}	Zr 3d 5/2	O 1s	S 2p	Razão	Razão	Razão
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	S/Fe	S/Zr	Fe/Zr
Z-500		181,9	530,0				
Z-550		182,0	530,1				
Z5-500		182,5	530,3	168,7		0,16	
Z5-550		182,6	530,4	168,6		0,17	
Z25-500		182,7	530,7	169,2		0,12	
Z25-550		182,6	530,5	168,0		0,11	
2FZ-500	710,5	181,8	529,8				0,15
2FZ-550	710,5	181,7	529,6				0,08
2FZ5-500	710,7	181,9	529,8	168,1	0,27	0,27	0,07
2FZ5-550	711,0	182,0	529,9	168,8	0,22	0,31	0,07
2FZ25-500	711,1	182,2	530,0	168,1	0,40	0,38	0,07
2FZ25-550	710,6	182,2	530,0	167,8	0,20	0,24	0,07
4FZ-500	710,6	181,6	529,6				0,19
4FZ-550	710,5	181,7	529,7				0,21
4FZ5-500	710,9	182,0	532,0	168,9	0,47	0,31	0,13
4FZ5-550	710,8	181,9	531,8	167,8	0,55	0,12	0,10
4FZ25-500	710,8	182,0	532,1	168,3	0,77	0,12	0,13
4FZ25-550	711,0	182,0	529,9	169,2	0,71	0,24	0,12
8FZ-500	710,6	181,5	529,5				0,27
8FZ-550	710,7	181,6	529,6				0,29
8FZ5-500	710,9	182,0	529,9	168,2	0,36	0,49	0,18
8FZ5-550	710,7	181,9	529,7	168,1	0,39	0,42	0,16
8FZ25-500	711,0	182,1	530,0	167,1	0,54	0,27	0,15
8FZ25-550	710,8	182,2	530,1	169,2	0,43	0,30	0,19
F-500	709,6		529,5				
F-550	710,1		529,9				
F5-500	710,5		529,6	169,7	0,27		
F5-550	710,4		529,6	169,6	0,22		
F25-500	710,5		529,8	169,4	0,28		
F25-550	710,4		529,7	169,5	0,29		



Os valores de energia de ligação do subnível 1s do oxigênio para as amostras não sulfatadas fooram de 530,0eV, e correspondente a O⁻² presente na rede do óxido. Nos espectros das amostras à base de zircônio sulfatadas, observa-se uma banda larga, que resulta da superposição de duas bandas, correspondentes à presença de O⁻² em dois ambientes químicos diferentes: o oxigênio da rede do óxido (em 530,eV) e o oxigênio dos grupos sulfato do sólido, com um valor de energia de ligação 531,7 eV [12,69,75]. Os valores de energia de ligação do subnível 2p do enxofre nos sólidos sulfatados variou na faixa de 169,4 a 169,7eV, e foram atribuídos ao enxofre de espécies sulfato [69].

Na Figura 33 estão apresentados os espectros de XPS dos sólidos de zircônio contendo ferro, na razão molar Fe/Zr=0,2. O valor de energia de ligação do subnível 2p do ferro, nos sólidos não sulfatados, foi de 710,5eV como pode ser visto na Tabela 14, que correspondente a Fe⁺³. Após a sulfatação, observou-se um deslocamento para valores de energia mais elevados, até 711,1eV, que também foram atribuídos as espécies Fe⁺³ [69]. Em geral, os valores de energia de ligação do subnível $3d_{5/2}$ do zircônio foram menores do que os obtidos para os óxidos de zircônio puro, do que para os sólidos sulfatados, como mostra a Tabela 14. E estes valores das energias de ligação do zircônio são características do Zr⁺⁴ e a diferença observada pode estar relacionada à dispersão atômica do zircônio em outro óxido [76]. Observa-se uma diminuição na intensidade das bandas dos espectros do Fe $2p_{3/2}$, Zr $3d_{5/2}$ e O 1s dos óxidos de zircônio contendo ferro devida a sulfatação desses materiais. Os valores de energia de ligação do subnível 3d_{5/2} do zircônio foram mais elevados para os sólidos sulfatados. O espectro do oxigênio mostrou um alargamento da banda, devido à superposição de duas bandas de energia de ligação do íon O⁻², atribuída ao oxigênio presente na rede do óxido e a outra ao oxigênio dos grupos sulfato[69]. A energia de ligação do subnível de energia 2p do enxofre foi de 168,3+0,5 eV, e corresponde à espécie S⁺⁶ dos grupos sulfato. Observou-se efeitos similares nos sólidos de zircônio contendo ferro, nas razões molares Fe/Zr=0,4 e 0,8, que são apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente.





Figura 33 - Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio contendo ferro, com razão molar Fe/Zr=0,2.: (a) subnível de energia $2p_{3/2}$ do ferro, (b) subnível de energia $3d_{5/2}$ de zircônio; (c) subnível de energia 1s do oxigênio; (d) subnível de energia 2p do enxofre.Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 2 representam a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.





Figura 34 -Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio contendo ferro, com razão molar Fe/Zr=0,4.: (a) subnível de energia $2p_{3/2}$ do ferro, (b) subnível de energia $3d_{5/2}$ de zircônio; (c) subnível de energia 1s do oxigênio; (d) subnível de energia 2p do enxofre.Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 4 representam a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.





Figura 35- Espectros de XPS das amostras de óxido de zircônio contendo ferro, com razão molar Fe/Zr=0,8.: (a) subnível de energia $2p_{3/2}$ do ferro, (b) subnível de energia $3d_{5/2}$ de zircônio; (c) subnível de energia 1s do oxigênio; (d) subnível de energia 2p do enxofre.Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, os números 8 representam a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos



Na Figura 36 são apresentam os espectros de XPS dos sólidos à base de óxido de ferro. Os valores de energia de ligação do subnível 2p do ferro desses materiais são mostrados na Tabela 14. Eles variam entre 709,6 e 710,4eV, e correspondem à energia de ligação da espécie Fe⁺³ [69]. Valores de energias mais baixos foram obtidos para os sólidos não sulfatados.



Figura 36 - Espectros de XPS das amostras de óxido de ferro: (a) subnível de energia $2p_{3/2}$ do ferro; (b) subnível de energia 2p do enxofre; (c) nível de energia 1s do oxigênio. Na identificação das amostras, Z representa os compostos de ferro e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.



Nota-se nos espectros de XPS do sub nível 2p do enxofre (Figura 36-b) a presença de um único pico para todos os sólidos sulfatados à base de ferro, ao contrario do que ocorreu com os sólidos sulfatados à base de óxido de zircônio e de óxido de zircônio contendo ferro. O valor da energia de ligação do subnível 2p do enxofre variou entre 169,4 e 169,7eV, correspondendo à energia de ligação das espécies S⁺⁶ dos grupos sulfatos[75]. Os espectros de XPS correspondentes ao subnível de energia 1s do oxigênio apresentaram um pico, no caso dos óxidos de ferro não sulfatados. Por outro lado, os sólidos sulfatados apresentaram um ombro em valores de energias mais baixos, que pode ser atribuído a espécies O⁻² em dois ambientes químicos: um correspondente ao oxigênio na estrutura da hematita e o outro ao oxigênio dos grupos sulfato [12,75].

A Figura 37 mostra a relação entre a razão Fe/Zr superficial e as condições de preparação. Analisando os sólidos com razão nominal Fe/Zr=0,2 (2FZ), nota-se que aquele calcinado a 500°C apresenta a maior quantidade de ferro na superfície. Aumentando-se a temperatura de calcinação e sulfatando-se as amostras, o teor de ferro na superfície diminui e praticamente, não se altera quando se compara as demais amostras entre.

Nos materiais com Fe/Zr=0,4 (4FZ), nota-se que o aumento da temperatura de calcinação aumenta o teor de ferro na superfície; nas amostras sulfatadas, o teor de ferro é mais baixo e não depende da temperatura de calcinação e da concentração de ácido sulfúrico. Um comportamento similar é apresentado pelas amostras com razão molar Fe/Zr=0,8 (8FZ).





Figura 37 - Razão superficial Fe/Zr obtida por XPS dos óxidos de zircônio contendo ferro em função das condições de sulfatação e calcinação.

O teor de enxofre na superfície variou em função do sólido e do método de preparação, como apresentado nas Figuras 38 e 39. Comparando-se as amostras à base de óxido de zircônio, o teor de enxofre é mais elevado naquelas tratadas com solução 0,5mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico, independente da temperatura de calcinação. Adicionando-se ferro a esses materiais, a quantidade de enxofre superficial aumenta e, numa tendência geral, este efeito aumenta com o teor de ferro nos sólidos.





Figura 38 - Razão superficial S/Zr obtida por XPS dos óxidos de zircônio contendo ferro em função das condições de sulfatação e calcinação.



Figura 39 - Razão superficial S/Fe obtida por XPS dos óxidos de zircônio contendo ferro em função das condições de sulfatação e calcinação.



CAPITULO V

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste trabalho foram obtidos óxido de zircônio e óxido de ferro, assim como óxidos de zircônio contendo ferro, com diferentes razões molares (Fe/Zr= 0,2; 0,4 e 0,8), evidenciando-se, assim, a versatilidade do método sol-gel. A análise química por ICP-OES mostrou valores da razão molar Fe/Zr próximos às razões molares da solução de partida, o que comprova que o método sol-gel é uma via adequada para a obtenção de compostos mistos, cuja composição varia dentro da ampla faixa de concentrações.

Ao se submeter esses materiais à sulfatação, nota-se que os óxidos de zircônio são mais susceptíveis a esse processo, que os óxidos de ferro. Isto pode ser atribuído à ligação Zr-O, que é mais forte que a da ligação Fe-O, o que favorece a ligação dos grupos sulfato ao metal, através do átomo de oxigênio. De fato, em todos os modelos propostos para descrever a introdução das espécies sulfatos em óxidos metálicos, se supõe que estas se ligam ao metal pelo átomo de oxigênio, como mostra a Figura 38 [46,77]. Isto também explica a maior estabilidade das espécies sulfato no óxido de zircônio, em relação ao óxido de ferro, como observado por análise térmica.





Figura 38 - Modelos propostos para os óxidos sulfatados[46,77].

O teor de enxofre nas amostras apresentou uma relação inversa com a área superficial específica. Observou-se que teores mais elevados de enxofre foram apresentados pelas Amostras 8FZ5-500 e 8FZ5-550 (razão molar Fe/Zr= 0,8, tratadas com solução 0,5M de ácido sulfúrico) que mostraram os mais baixos valores de área superficial específica, entre os sólidos sulfatados (17 e 12 m²/g respectivamente). Por outro lado, no caso dos óxidos de ferro sulfatados, notou-se uma tendência oposta, e o material com mais alto teor de enxofre apresentou área superficial específica mais elevada.

Os resultados na análise térmica dos sólidos não calcinados comprovaram que as temperaturas de calcinação, usadas neste trabalho, foram inferiores àquelas necessárias para a decomposição térmica dos grupos sulfato introduzidos no material. A presença de grupos sulfato foi confirmada por FTIR, pela presença das bandas características para este grupo na região de 970-1250 cm⁻¹, antes e após a calcinação das amostras. Nos espectros de FTIR dos sólidos sulfatados e calcinados, as bandas características dos grupos sulfato apresentaram uma diminuição da intensidade, ocasionada pela remoção de uma parte dos íons sulfato durante a calcinação. Por XPS, observou-se que o enxofre está presente na superfície, como S⁺⁶, com uma energia de ligação na faixa correspondente a dos íons sulfato [69,75] e, por FTIR, só se observaram bandas do íon sulfato, motivo pelo qual se pode garantir que todo o enxofre está na forma de SO4⁻².



Notou-se que, de modo geral, a presença do íon sulfato dificulta a cristalização do óxido de zircônio, tanto nos óxidos puros como nos óxidos de zircônio contendo ferro. No caso dos óxidos de zircônio sulfatados, observou-se que, ao se aumentar a quantidade de enxofre na amostra, a cristalinidade diminui, em concordância com trabalhos anteriores [50,67]. Entretanto, a cristalinidade da hematita não foi alterada pela presença de íons sulfato, o que pode estar relacionado ao fato dessas amostras conterem, aproximadamente, a metade do teor de enxofre presente nos óxidos de zircônio sulfatado. Os sólidos não sulfatados apresentaram picos característicos do óxido de zircônio e picos da hematita. Após a sulfatação, comprovou-se a presença da hematita nos sólidos sulfatados com razão molar Fe/Zr=0,8, que também apresentaram um alto teor de enxofre. Isto mostra que a formação da hematita não é alterada pela presença de íons sulfato.

Os sólidos obtidos neste trabalho apresentaram elevadas áreas superficiais específicas que são características dos materiais obtidos pelo método sol-gel [72]. A incorporação de espécies sulfato, assim como a presença de ferro, causou um aumento desse parâmetro [78], como uma tendência geral. Este aumento está de acordo com trabalhos anteriores [79,80] e pode ser atribuído às tensões geradas na rede do sólido, que deslocam o equilíbrio para a formação de partículas menores, porque isto diminui a razão tensão/superfície é diminuída. Este parâmetro mostrouse suscetível à temperatura de calcinação, em todas os sólidos obtidos. Observou-se que uma diferença de 50°C, na temperatura de calcinação (500 e 550°C), nos sólidos sintetizados sob as mesmas condições de síntese (pH, temperatura, agente precipitante, razão molar Fe/Zr e tempo de maturação), gerou sólidos com diferença significativas de áreas, de até 49% nos óxidos de zircônio e de 20% no óxido de ferro; nos óxidos de zircônio contendo ferro a área superficial específica variou com a razão molar Fe/Zr, apresentando uma menor diminuição nos sólidos com uma razão molar de 0,4 (10%) e a maior diminuição foi obtida no sólido com mais baixo teor de



ferro, razão molar de 0,2 (45%). O efeito da temperatura de calcinação, sobre a área superficial específica, foi menos acentuado nos sólidos sulfatados do que para os óxidos não sulfatados, em que a maioria dos valores está dentro do erro da técnica de BET (10%). Observa-se, ainda, que o efeito da temperatura de calcinação sobre a área superficial específica foi mais acentuado nos sólidos tratados com solução 0,5mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico do que naqueles em que se empregou a solução mais diluída (0,25mol.L⁻¹). As áreas superficiais específicas dos óxidos de zircônio sulfatados com solução 0,25mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico (161 e $203m^2/g$) foram mais elevadas que as obtidos por Corma ($116m^2/g$) [45]. No caso dos óxidos de ferro sulfatados e calcinados 550°C as áreas obtidas (26 e $28m^2/g$) foram comparáveis às reportadas por Brown ($29m^2/g$) [79], enquanto as dos compostos sulfatados e calcinados a 500°C foram mais elevadas (51 e $54m^2/g$).

As análises de TPR evidenciaram que as condições de preparação dos sólidos, razão molar Fe/Zr, temperatura de calcinação e condições de sulfatação, geram sólidos com perfis de redução diferentes. No caso dos sólidos à base de óxido de ferro, observa-se que a presença dos íons sulfato dificulta a redução do íon Fe⁺³ a Fe⁺², mas facilita a redução de Fe⁺² a Fe⁰. Nos perfis dos óxidos de zircônio contendo ferro, não sulfatados, observam-se dois picos: um a 420°C, que corresponde à redução do Fe⁺² a Fe⁺⁰. Comparando-se os perfis de redução dos óxidos de ferro puros com aqueles dos óxidos de zircônio contendo ferro, observa-se um pequeno deslocamento para temperaturas mais elevadas, do primeiro pico de redução, o que indica que há estabilização do íon Fe⁺³ na rede do óxido de zircônio. Este comportamento também foi observado por Stefanic [77,80,81]. Nos materiais com razão molar Fe/Zr=0,8, existe um terceiro pico de redução, a em 500°C, atribuído à produção de ferro metálico nas camadas superficiais do sólido. Em todos os óxidos dopados sulfatados observa-se que aumentando-se o teor de enxofre no



sólido, o pico se desloca para temperaturas mais altas no caso dos sólidos com razões molares Fe/Zr 0,2 e 0,8, em concordância com os resultados obtidos por Castro [72]. Nos perfis de redução destes materiais sulfatados, se observa ainda que o óxido dopado que sofre a menor influência das condições de sulfatação é aquele com razão molar Fe/Zr=0,4. Os perfis de redução dos óxidos de zircônio não sulfatados não apresentaram picos de redução. Entretanto, após a sulfatação, as curvas apresentaram dois picos de redução, o primeiro na faixa de temperatura de 640-680°C, e o segundo a 730-750°C. De acordo com Dicko [73], estes picos de redução são característicos de óxido de zircônio sulfatado e calcinado a temperaturas inferiores a 600°C, e evidenciam a presença de diferentes espécies de sulfatos, que diferem no grau de hidratação [72].

Os perfis de dessorção de amônia à temperatura programada nos permitem obter informações sobre a distribuição da força ácida do sólido[82], mas não permitem determinar o tipo de sitio ácido, se de Lewis ou de Bronsted. A quantidade de moléculas de amônia adsorvidas por grama, óxido de zircônio sulfatado foram da mesma ordem de grandeza do valor publicado por Fígoli, com óxidos de ferro e óxidos de zircônio contendo ferro, sulfatados. Desta forma, pode-se concluir que foram sintetizados sólidos com características superácidas, à base de óxido de zircônio, de óxido de ferro e a partir de óxidos de zircônio dopados com ferro, com diferentes razões molares. Observou-se que os óxidos dopados, não sulfatados, apresentam uma acidez total mais elevada do que as dos óxidos puros não sulfatados e, também, mais elevadas que a acidez do óxido de ferro sulfatado e calcinado a 500°C.

Nos perfis de dessorção de amônia, pode-se distinguir três tipos de forças ácidas, fraca, meia e forte. De acordo com Corma [45], a dessorção de amônia em temperaturas próximas a 200°C é característica de sítios de força ácida fraca; aquelas



dessorções em temperaturas próximas a 330°C são típicas de sítios ácidos de força moderada e as dessorções a temperaturas iguais ou superiores a de 540°C, são referentes à dessorção de moléculas de amônia adsorvidas em sítios ácido fortes. Os perfis de TPD da amônia, obtidos com os sólidos sulfatados, possuem os sítios ácidos referentes às três forças ácidas. Os óxidos de ferro sulfatados, apresentaram um número considerável de sítios de força ácida moderada e forte, ao contrário dos óxidos de zircônio sulfatado, contendo ou não ferro, que apresentam principalmente sítios de forte acidez. Nos perfis de dessorção dos óxidos de zircônio sulfatados puros e dopados observa-se que a intensidade da dessorção a elevadas temperaturas, característica de sítios de forte força ácida, está relacionada com as condições de sulfatação, sendo estes mais intensos quando se emprega a solução 0,5mol.L-1 de ácido sulfúrico. No caso dos óxidos de zircônio dopados e sulfatados observa-se uma diminuição do número de sítios de força ácida moderada, à medida que se aumenta o teor de ferro nos materiais. Os óxidos puros não sulfatados, óxidos de ferro e óxidos de zircônio, só apresentaram sítios ácidos fracos, enquanto os óxidos dopados e não sulfatados apresentam dessorção em temperaturas baixas e intermediárias.

A análise da composição superficial mostrou valores da razão molar Fe/Zr na superfície dos sólidos, diferente daqueles obtidos por ICP-OES. Esta variação da composição dos sólidos é referida, como segregação superficial [82], e ocorre para diminuir energia livre da superfície, causando uma modificação da composição superficial do óxido. Observou-se que existe uma alteração no espectro do O 1s, em que a banda sofre um alongamento devido à presença de oxigênio presente em dois ambientes químico, um da rede do óxido e outro dos grupos sulfato [75,83]. Ao se comparar os espectros de XPS dos óxidos de zircônio com aqueles óxidos dopados, observa-se um deslocamento das energias de ligação para valores mais baixos, o que pode ser atribuído à dispersão do óxido de zircônio em outros óxidos. Este fato está



estabelecido na literatura como a interação do óxido de zircônio com outros óxidos [83].

Neste trabalho, gerou-se sólidos sulfatados com elevadas áreas superficiais específicas, variando-se as concentração de ácido sulfúrico e a temperatura de calcinação se obteve sólidos com diferentes distribuição de sítios ácidos. Estes sólidos possuem uma grande potencialidade para seu emprego como catalisadores, em substituição de ácidos líquidos usados como catalisadores em alguns processos industriais.



CAPITULO VI

CONCLUSÕES

- 6.1. A hidrólise simultânea de oxicloreto de zircônio e nitrato de ferro com hidróxido de amônio, à temperatura ambiente, seguida de calcinação dos sólidos a 500 e 550°C, é um método adequado para se obter óxidos de zircônio dopado com ferro, com teores metálicos próximos aos nominais.
- 6.2. Na obtenção de óxidos metálicos sulfatados, as espécies sulfato são mais estabilizadas na estrutura do óxido de zircônio do que na do óxido de ferro. Além disso, o óxido de zircônio é capaz de aceitar maior quantidade de íons sulfato em sua estrutura.
- **6.3.** A sulfatação de hidróxido de ferro não altera a cristalinidade e a fase formada por calcinação a 500°C (hematita). Por outro lado, a sulfatação do hidróxido de zircônio estabiliza a fase tetragonal em detrimento da fase monoclínica.
- 6.4. A presença de ferro (Fe/Zr=0,2 e 0,4) em óxidos de zircônio estabiliza a fase tetragonal. Aumentando-se a quantidade de ferro (Fe/Zr= 0,8), forma-se a hematita (α-Fe₂O₃) co-existindo com o óxido de zircônio tetragonal. A sulfatação desses materiais diminui a cristalinidade dos sólidos, mas não altera a natureza das fases.



- 6.5. A presença de ferro aumenta a área superficial específica dos óxidos de zircônio, mas não há variação regular desse parâmetro com o teor de desse metal. Quando sulfatados, as áreas superficiais específicas desses sólidos são alteradas, em função da composição das amostras, temperatura de calcinação e concentração da solução de ácido sulfúrico, empregada na sulfatação. O teor de enxofre apresenta uma relação inversa com a área superficial específica, nos óxidos de zircônio sulfatados puros ou dopados com ferro. Nos óxidos de ferro sulfatados, a tendência é oposta ao observados para os óxido de zircônio contendo ferro.
- 6.6. A sulfatação de óxidos de ferro favorece a formação de ferro metálico e retarda a formação da magnetita, a partir da hematita. Estes processos também ocorrem quando o ferro é introduzido na estrutura do óxido de zircônio.
- 6.7. Os óxidos de ferro possuem menor quantidade de sítios ácidos que os óxidos de zircônio, independente da sulfatação. A introdução de ferro, na estrutura do óxido de zircônio sulfatado, não altera a quantidade de sítios ácidos, de modo significativo, com exceção da amostra com Fe/Zr=0,2, calcinada a 500°C e tratada com solução 0,25mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico. Em geral, os sólidos com maior número de sítios ácidos são produzidos por calcinação a 500°C e tratamento com solução 0,25mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico. Os compostos de zircônio contendo ferro, com diferentes razões molares Fe/Zr, possuem uma acidez total, mais elevada do que os óxidos puros, de ferro ou zircônio.
- **6.8.** A sulfatação de óxidos de zircônio dá origem a sítios ácidos fortes. Adicionando-se ferro a esses materiais são também produzidos sítios de força moderada e este efeito aumenta com o teor desse metal nos sólidos. Os óxidos de ferro puros, quando sulfatados, produzem sítios com diferentes forças ácidas. As duas condições de sulfatação (solução 0,25 e 0,5mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico) foram efetivas para promover a acidez em todos os óxidos de



zircônio puros e dopados com ferro. A acidez total obtida pela adsorção da amônia pelos óxidos sulfatados correspondem à escala de acidez de superácidos. As condições de sulfatação afetam a proporção de sítios ácidos fortes. A sulfatação com solução 0,5mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico gera sólidos com uma maior proporção de sítios ácidos fortes. A sulfatação com ácido sulfúrico 0,25mol.L⁻¹ e calcinação a 500°C foram as condições de sulfatação e calcinação, que promoveram uma maior acidez total nos diferentes sólidos, sejam óxidos puros ou dopados.

- **6.9.** O teor de enxofre na superfície de óxidos de ferro e de zircônio puros, assim como na de óxidos de zircônio contendo ferro, varia em função da natureza do sólido e das condições de sulfatação. Numa tendência geral, se obtém teores superficiais de enxofre mais elevados, empregando-se soluções mais concentradas de ácido sulfúrico (0,5mol.L⁻¹).
- 6.10. A condição mais adequada para obter óxido de zircônio com elevada acidez é através da obtenção de hidróxido de zircônio contendo ferro (Fe/Zr=0,2), seguida de tratamento com solução 0,25mol.L⁻¹ de ácido sulfúrico e calcinação a 500°C. Este sólido é mal cristalizado, com uma área superficial específica de 223 m²/g.



CAPITULO VII

PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a condução de novos estudos, tais como:

- 7.1. Efeito das condições de sulfatação e calcinação sobre a porosidade e o tamanho das partículas de óxidos de zircônio puro ou contendo ferro, e do óxido de ferro puro.
- **7.2.** Avaliação do efeito de outras variáveis de preparação, tais como tempo de sulfatação e natureza do agente de sulfatação.
- **7.3.** Avaliação da atividade catalítica dos materiais em reações que exigem sítios ácidos fortes, como por exemplo, a isomerização do n-buteno.
- **7.4.** Avaliação do desempenho dos óxidos sulfatados como suporte catalisadores, na reação de transalquilação de trimetilbenzeno com benzeno.



CAPITULO VIII

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- FARRAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. "<u>Fundamentals of Industrial</u> <u>Catalytic Processes</u>". Blackie Academic & Profissional, Londres ,1997.
- GOLOMBOK , M.; BRUJIN, J. Catalysts for producing high octaneblending value olefins for gasoline. Applied Catalysis A: General 208, 47-53, 2001.
- ÓRFÃO, J. J. M.; LEMOS, F. "<u>Catálise Heterogênea</u>". Fundação Calouste Gulbernklan. Lisboa, 35-45,1987.
- BORDEN, R. C.; BLACK D. C.; MCBLLIEF, K. V. MTBE and aromatic hydrocarbons in North Carolina stormwater runoff. Enviromental Pollution 118, 141-152, 2002.
- 5. MARTIN , J. V.; BILGIN ,N. M.; IBA, M. M. Influence of oxygenated fuel additives and their metabolites on the binding of a convulsant ligand of the -aminobutyric acid_A (GABA_A) receptor in rat brain membrane preparations . Toxicology Letter **129**, 219-226, 2002.
- CENTI, G.; GRANDE A.; PERATHONER, S. Catalytic conversion of MTBE to biodegradable chemicals in contaminated water. Catalysis Today 75, 69-76, 2002.

- 7. CENTI, G.; PERATHONER, S. Remediation of water contamination using catalytic tecnologies. Applied Catalysis B:Environmental **41**, 15-29, 2003.
- MARCHIONNA, M.; DI GIROLAMO, M.; PATRINI, R. Light olefins dimerization to high quality gasoline components. Catalysis Today 65, 397-403.
- VANDERSSALL, M. T. Review of isooctane processes as replacements for MTBE. Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, 1084-1088, 2003.
- MANTILLA-RAMIREZ, A.; TORRES-RODRÍGUEZ, M.; LÓPEZ-PÉREZ, L.; FERRAT-TORRES, G.; GUTIERREZ A., M. Butenes Dimerization by using a Beta-Zeolite catalytic membrane. Anais do 12° Congresso Brasileiro de Catálise, 9-10, 2003.
- TANABE, K.; MISONO, M.; ONO, Y.; HATTORI, H. "<u>New Solid Acid and</u> <u>Bases</u>". Studies in Surface Science and Catalysis Vol 51, 1989.
- YAMAGUCHI, T. Recent Progress in Solid Superacid. Applied Catalysis 61 (1), 1-25, 1990.
- 13. ARATA, K. Solid Superacids. Advances in Catalysis **37**, 165-211, 1990.
- CARDOSO, D. "<u>Introdução a Catálise Heterogênea</u>". Gráfica da Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 46-75, 1987.
- SATTERFIELD, G. W. "<u>Heterogeous Catalysis in Practice</u>" Mc Graw-Hill Book Company, New York, 292-301, 1980.
- ANDREEV, A.; MITOV, I.; IDAKIEV, V.; TOMOV, T.; ASENOV. S.,
 "Procecedings of the International Congresso on Catalysis". Budapest, Hungria, 1523-1526, 1992.
- SOUZA, A. O. Dissertação de Mestrado: Efeito Sinergético do Alumínio e Cobre nas propriedades dos catalisadores de HTS, Instituto de Química-UFBA, 1997.
- STAGG-WILLIAMS, S. M.; RESASCO, D. E. Metal-Support Interaction on Pt/ZrO₂ Catalysts for the CO₂ Reforming of CH₄. Studies in Surface Science and Catalysis 130 (2000) 3663.
- CARVALHO, L.S.; REYES, P.; PECCHI, G.; FIGOLI, N.; PIECK. C.L.; RANGEL, M.C. Effect of the Solvent used during Preparation on the Properties of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃. Industrial & Engineering and Chemical Research, 40 (23), 5557-5563, 2001.
- 20. ARAÚJO, G. C.; RANGEL, M.C. An Environmental Friendly Catalyst for the High Temperature Shift Reaction. Studies in Surface Science and Catalysis,**130**, 1601-1606, 2000.
- RANGEL, M. C. Exame de Qualificação de Doutorado: Processo Sol-Gel Progressos recentes na área e suas aplicações. Campinas, 1988.
- 22. GEFFCKEN, W. ; BERGER, E., dtsh, Reichpatent 736.4113.1939. Apud ref (21).
- DISLISH, H. Angewandte Chemie. International Edition English,10(6): 363, 1971. Apud ref [21].
- 24. CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Catalysis Today **77**, 299-314, 2003,
- PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. Catalysis Today 34, 281-305, 1997.
- LIVAGE, J. Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous SOLUTIONS. CATALYSIS TODAY, 41, 3-19, 1998.
- 27. JONES, R. W., "*Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*". The institute of Metals, London, 1989.
- Pagina eletrônica: www.ch.tum.de/makro/BFHZ/Duguet/hoim-ed3.pdf em 14/05/2004).

- LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHES, C. Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. Progress in Solid State Chemistry, 18, 259-341, 1988. Apud ref (24).
- ARAÚJO, G. Dissertação de Mestrado: Influência do cobre na formação e estabilidade da fase ativa em catalisadores de HTS. Instituto de Química-UFBA, 1999.
- Guglielmi, M. e Carturan, G. Precursors for sol-gel preparations. Journal of Non-Crystalline Solids 100, NortHolland, Amsterdam, pp 16-20, 1988.
- 32. DA COSTA, B., Dissertação de Mestrado: Síntese de estireno catalisada por hematita com zircônio. Instituto de Química-UFBA, 2002.
- HENRY, M.; JOLIVET, J. P., LIVAGE, J., "<u>Chemistry, Spectroscopy and</u> <u>Applications of Sol-gel Glasses</u>". Ed. R. Reisfeld and C.K. Jorgensen Spring-Verlog – New York. Vol.77. Structure and Bonding, 155-206, 1992.
- Página eletrônica: site: http://prof.usb.ve/hreveron/Tema3.htm em 15/05/2004)
- 35. VALENTINI, M.; GROPPI, G.; CRISTIANI, C.; TRONCONI, E.; FORZATTI, P. The deposition of .-Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts. Catalysis Today 69, 307-312,2001.
- SILVER, J., " <u>Chemestry do Iron</u>". Blackie Academic & Professional, London, pp 1-73, 1993.
- COTTON, F.; WILKISON, G. "<u>Química Inorgániza Avanzada</u>". Ed. Limusa, México, 1996.
- BARBOSA, M. Dissertação de Mestrado: Deshigrogenação catalítica do etilbenceno sobre óxidos de ferro contendo berílio. Instituto de Química-UFBA, 1995.

- WELLS, A. F., "<u>Strutura Inorganic Chemistry</u>". Clarendon Press, Oxorford, 4^{qta} edição, 439-460, 1975.
- BAZAN, J. C."<u>Química de Sólidos</u>", Série de Química Monografia 28.
 OEA, Washington, 93-99,1984.
- DAS VIRGENS, C. F. Dissertação de Mestrado: Efeito do método de preparação sobre as características texturais do óxido de zircônio contendo cromo,alumínio ou tório. Instituto de Química- UFBA, 1998.
- 42. KIYOMI N., L.; Superácidos: uma breve revisão. Quimica Nova, **19** (2), 135-147,1996.
- YADAV, G. D.; NAIR J. J. Sulfated zirconia its modified versions as promising catalysts for industrial processes. Microporous and Mesoporous Materials, 33, 1-48, 1999.
- KUSTOV, L. M.; KAZANSKY, V. B.; FIGUERAS, F.; TICHIT, D.
 Investigation of the Acidic Properties of ZrO₂ Modified by SO₄-² Anions.
 Journal of Catalysis 150, 143-149, 1994.
- CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL; M. I.; López Nieto, J. M. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO₄-²/ZrO₂ superacid catalysts. Applied Catalysis A: General, 116, 151-163,1994.
- WARD, D.A.; KO, E. I. One-Step Synthesis and Characterization of Zirconia-Sulfate Aerogels as Solid Superacids. Journal of Catalysis, 150, 18-33, 1994.
- STRUKUL, G.; SIGNORETTO, M.; PINNA, F.; BENEDETTI, A.; CERRATO, G.; MONTERRA, C. Aerogel Synthesis as an Improved Method for the Preparation of Platinum-Promoted Zirconia-Sulfate Catalysts. Advanced Catalysis and Nanostructured Materials. Moder Synthetic Methods. Academic Press, 143-163,1996.

- 48. BROWN, A. S. C.; HARGREAVES, J.S.J.; TAYLOR, S. H. The aplication of "superacidic" metal oxides and their platinium doped counterparts to methane combustion. Catalysis Today 59, 403-409, 2000.
- 49. YORI, J. C.; LUY J. C.; PARERA, J. M. n-Butane isomerization on solid superacidic. Catalysis Today **5**, 493-502, 1989.
- HUA, W.; XIA, Y.; YUE, Y.; GAO, Z. Promoting Effect of Al on SO₄-2/M_xO_y (M=Zr, Ti, Fe) Catalysts. Journal pf Catalysis 196, 104-114, 2000.
- XIA, Q. H.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Effect of ZrO₂ Loadind on the Structure, Acidity, and Catalytic Activity of the SO₄-²/ZrO₂/MCM-41 Acid Catalyst. Journal of Catalysis 205, 318-331, 2002.
- 52. ARMENDÁRIZ, H.; SALAS, P.; VÁSQUEZ, A., NAVARRETE, J. ZrO₂-SO₄-² Preparada por el Método Sol-Gel: Efecto del Tamaño de Cristalito Sobre la Isomerización del n-Beteno. Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálises, Polamar- Venezuela, 2535-2540, 2002.
- KEOGH, R. A.; SPEAKS, D. E., DAVIS, B. H. Deactivation of Pt/ZrO₂/SO₄
 Catalyst. Studies in Surface Sciencie and Catalysis, 38, 647-650, 1994.
- 54. PEREZ, L.; TOLEDO, A.; HERNANDEZ, F.; ARMENDÁRIZ, H. Isomerización de n-butano. Efecto de la adición Ni y Al en catalizadores de SO₄=/NiO/Al₂O₃/ZrO₂. Anais do XVIII Simposio Iberoamericano de Catálises, Polamar- Venezuela, 2541-2546, 2002.
- 55. REDDY, B. M.; SREEKANTHA ,P. M.; YAMADAB, Y.; XUB, Q.; KOBAYASHI, T. Surface characterization of sulfate, molybdate, and tungstate promoted TiO₂-ZrO₂ solid acid catalysts by XPS and other techniques. Applied Catalysis A: General **228**, 269–27,2002.
- 56. LAKSHMI J. L.; IHASZ N.J.; MILLER, J.M. Synthesis, characterization and ethanol partial oxidation studies of V₂O₅ catalysts supported on TiO₂–SiO₂

and TiO₂–ZrO₂ sol–gel mixed oxides. Journal of Molecular Catalysis A, **165**, 199–209, 2001.

- 57. JUNG, S. M.; DUPONT, O.; GRANGE, P. TiO₂–SiO₂ mixed oxide modified with H₂SO₄: I. Characterization of the microstructure of metal oxide and sulfate. Applied Catalysis A: General **208**, 393–401, 2001.
- OHLWEILER, O. A., "<u>Química analítica quantitativa</u>", volume 2, Instituto Nacional do Livro, Rio de Janeiro, 1974.
- VOGEL, A. "<u>Análise Inorgânica Quanlitativa</u>", Ed. Guanabara, S.A., Rio de Janeiro, 1981.
- 60. CVETANOVIC, R. J.; AMENOMIYA, Y. Advance in Catalysis **17**, 103, 1967. Apud ref [43]
- 61. GÓMEZ, M.A.; VARGAS, W. L. Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido. Revista Colombiana de Química, **27** (1), 25-32,1998.
- 62. BUENO, W. A."<u>Manual de Espectroscopia Vibracional</u>", Mc Graw-Hill, São Paulo, 1989.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL T. C. "<u>Identificalão</u> <u>espectrométrica de compostos orgânicos</u>", Editora Guanabara Koogan S.A., Quinta Edição,1991.
- 64. STUART, B.; GEORGE, B.; McINTRYRE, P. "<u>Modern Infrared Spectroscopy</u>" Editora John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra,1996.
- YARIV, SH.; MENDELOVICI, E. The effect of Degree of Crystallinity on the Infrared Spectrum of Hematite. Applied Spectroscopy 33 (4), 410-411, 1979.
- DUCHET, J. C.; TILLIETTE, M. J.; CORNET, D. Preparation and stabilization of high specific area zirconia carries. Catalysis Today 10, 507-520, 1991.

- 67. STICHERT, W.; SCHÜTH, F. Synthesis of Catalytically Active High Surface Area Monoclinic Sulfated Zirconia. Journal of Catalysis **174**, 242-245, 1998.
- COMELLI, R. A.; VERA, C. R.; PARERA, J. M. Crystalline structure of ZrO₂ and the influence of sulfate addition. Latin American Applied Research 24, 227-234, 1994.
- 69. GOMES, E.; BREVIGLIERI, S.; MARINO, G.; CHIERICE, G. Química Nova,
 18, 305-308, 1995.
- 70. BERNAL, C.; BOLDARINI, A.; BREVIGLIERI, S.; GOMES, E. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais. Química Nova, 25, 849-855, 2002.
- WAGNER, C. D.; RIGNS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F. "<u>Handbook</u> of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, Eden Praire, 1992.
- 72. CASTRO, L.; REYES, P.; MONTES, C. Síntesis de xerogeles de circonia sulfatada promovidas con Fe o Cu. XVIII Simpósio Iberoamericano de Catálisis, Magarita- Venezuela, 2002.
- 73. DICKO, A.; SANG, X.; ADNUT, A.; SAYARI, A. Characterization of Platinum on Sulfated Zirconia Catalysts by Temperature Programmed Reduction. Journal of Catalysis 150, 254, 1994.
- PARERA, J.M. Promotion of zirconia acidity by addition of sulfate ion. Catalysis Today 15, 481-490, 1992.
- 75. INODOVINA, V.; CAMPA, M.C.; PIETROGIACONI, D. Sulphated-ZrO₂ prepared by impregnation with ammonium, sodium, or copper sulphate: catalytic activity for NO abatement with propene in the presence of oxygen. Studies in Surface and Catalysis 130, 1439-1444, 2000.
- 76. REDDYA, B. M.; CHOWDHURY, B.; SMIRNIOTIS P. G. An XPS study of the dispersion of MoO₃ on TiO₂–ZrO₂, TiO₂–SiO₂, TiO₂–Al₂O₃, SiO₂–ZrO₂, and

SiO₂–TiO₂–ZrO₂ mixed oxides. Applied Catalysis A: General **211**, 19–30, 2001.

- STEFANIC, G.; MISIC, S.; POPOVIC, S.; NOMURA, K. A study of the ZrO₂-Fe₂O₃ system by XRD, ⁵⁷Fe Mössbauer and vibrational spectroscopies. Journal of Molecular Structure, 480-481, 627-631, 1999.
- 78. GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GÓMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. Catalysis Today **35**, 293-317, 1997.
- 79. BROWN, A. S. C.; HARGREAVES, J. S. J.; RIJNIERSCE, B. A study of the effect of sulphation on iron oxide catalysts for methane oxidation Catalysis Today **45**, 47-54, 1998.
- 80. STEFANIC, G.; GRZETA, B.; MUSIC, S. Materials Chemistry and Physics65, 216-221, 2000.
- STEFANIC, G.; GRZETA, B.; NOMURA, K.; TROJKO, R.; MUSIC, S. The influencia of thermal treatment on hase development in ZrO₂-Fe₂O₃ and HfO₂-Fe₂O₃ systems. Journal of Alloys and Compounds **327**, 151-160, 2001.
- 82. KIJENSI, J.; BAIKER, A. Acidic sites on catalyst surfaces and their determination. Catalysis Today 5(1), 1-120,1989.
- FARCASIU, D., Li, J.; CAMERON, S. Preparation of sulfated zirconia catalysts with improved control of sulfur content. II. Effect of sulfur content on physical properties and catalytic activity. Applied Catalysis A: Gereral 154, 175-184, 1997.



CAPITULO IX

ANEXO



Figura 40 : Espectros do FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro, com a razão molar Fe/Zr=0,4. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 4 representa a razão molar Fe/Zr e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹).





Figura 41 : Espectros do FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,4. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 4 representa a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.





Figura 42: Espectros do FTIR dos precursores dos óxidos de zircônio contendo ferro, com a razão molar Fe/Zr=0,8. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 8 representa a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L-1).





Figura 43: Espectros do FTIR dos compostos de zircônio contendo ferro com razão molar Fe/Zr=0,8. Na identificação das amostras, FZ representa os compostos de zircônio dopados com ferro, o número 8 representa a razão molar Fe/Zr, e 5 e 25 as concentrações das soluções de ácido sulfúrico (0,5 e 0,25mol.L⁻¹) e 500 e 550 as temperaturas de calcinação dos sólidos.