

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS DE ZIRCÔNIO

C. da S. GONÇALVES¹; S. A. V. MORALES¹; W. L. dos ANJOS¹; G. P. VALENÇA¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: c145705@dac.unicamp.br, gustavo@feq.unicamp.br

RESUMO – Os óxidos mistos de zircônio apresentam diferentes propriedades estruturais e catalíticas conforme ao óxido metálico agregado a sua estrutura e ao seu método de preparação. No presente trabalho é apresentada a preparação e caracterização do dióxido de zircônio e dos óxidos mistos zircônio-alumina, zircônia-magnésia e zircônia-alumina-magnésia. Os catalisadores foram preparados pelo método sol-gel, calcinados a 673 e 873 K e caracterizados por difração de raios-X. A partir dos difratogramas foi possível observar como a introdução dos íons Mg^{+2} e Al^{+3} e a temperatura de calcinação influenciam a estrutura dos óxidos mistos de zircônio.

1. INTRODUÇÃO

Óxidos contendo dois ou mais tipos de cátions metálicos são conhecidos como óxidos mistos (Silva *et al.*, 2008). Esses óxidos têm um papel muito importante na pesquisa acadêmica, bem como industrial, devido a suas propriedades ácidas e básica e redox, constituindo a maior família de catalisadores em catálise heterogênea.

O dióxido de zircônio (ZrO_2), também conhecido como zircônia, é um suporte catalítico e catalisador promissor para a obtenção de novos produtos derivados do etanol. A sua característica especial é possuir tanto sítios ácidos quanto básicos de Lewis, podendo ser utilizado tanto em reações de desidrogenação quanto de desidratação de álcoois, sendo particularmente um excelente receptor para o íon O^{2-} (Tyagi *et al.*, 2006). Contudo, o óxido pode ser considerado mais ácido ou básico conforme o seu método de preparação, o qual influencia diretamente em propriedades como a estrutura cristalina, distribuição de tamanho, volume total dos poros, área superficial e distribuição de sítios básicos e ácidos do ZrO_2 (Aramendía *et al.*, 1997).

A estrutura cristalina de óxidos mistos, e outros tipos de catalisadores, podem ser caracterizados mediante a difração de raios-X. Esta técnica baseia-se no fato que os átomos da maior parte dos cristais se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. Essa ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que são característicos para cada fase cristalina (Holler e Skoog *et al.*, 2009).

No presente trabalho são apresentadas as metodologias de preparação de diversos óxidos mistos de zircônio formados a partir da precipitação desse metal com os sais de magnésio e alumínio, assim como a alteração das propriedades estruturais do ZrO_2 causadas pela introdução dos íons Mg^{2+} e Al^{3+} .

2. METOLOGIA EXPERIMENTAL

Os reagentes utilizados nas sínteses foram o oxicloreto de zircônio octahidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) da Alfa Aesar, nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), o nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e solução aquosa de amônia (NH_4OH) 25%, os três últimos produzidos pela Merk.

Os materiais utilizados durante a metodologia experimental foram dois béqueres de 100 mL, um béquer de 500 mL, uma bureta graduada de 100 mL, um balão volumétrico de fundo redondo de três bocas de 250 mL, um funil de Buchner, um kitassato de 2000 mL, uma espátula metálica, dois agitadores magnéticos, um pHmetro de bancada da Denver Instrument, três soluções de calibração de pH 4, 7 e 10, uma balança analítica, um banho termostático, uma estufa e um forno mufla.

2.1. Preparação dos puros óxidos

O dióxido de zircônio foi sintetizado pelo método sol-gel. A síntese foi realizada em um balão de fundo redondo com três bocas a temperatura constante de 293 K, controlada por um banho termostático. Primeiro, preparou-se em um béquer de 500 mL uma solução aquosa contendo 6,5793 g de oxicloreto de zircônio em 200 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se ao balão de fundo redondo essa solução de ZrOCl_2 , medindo o pH da solução inicial com um pHmetro após ter sido deixada sob agitação durante 20 minutos por um agitador magnético. Em seguida, iniciou-se a adição da solução aquosa de amônia, gota a gota, com uma bureta graduada de 100 mL, anotando o pH da solução a cada 0,50 mL, até chegar ao pH 10, sob agitação constante. A solução foi deixada em envelhecimento por 24 h. Após esse período, o dióxido de zircônio em estado sol-gel foi filtrado a vácuo, utilizando um funil de Buchner e um kitassato, e lavado com água destilada até que a água de lavagem estivesse com o pH próximo a 7. Em seguida, o óxido foi levado à estufa mantida a 383 K durante doze horas. A massa da amostra seca foi pesada em uma balança digital. Parte dessa amostra foi separada para calcinação, sendo dividida em duas frações que foram calcinadas em ar estático a 673 e 873 K durante seis horas em um forno mufla com taxa de aquecimento de 1 K por minuto. As massas dos óxidos foram determinadas antes e depois da calcinação.

2.2. Preparação dos óxidos mistos

Para a preparação da zircônia-alumina, sob temperatura constante de 293 K, adicionou-se ao balão de fundo redondo uma solução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ contendo 4,7010 g do nitrato em 150 mL de água destilada, e medindo o pH da solução inicial. Depois se acrescentou lentamente ao reator uma solução de ZrOCl_2 contendo 3,2977 g do oxicloreto em 50 mL de água destilada, medindo o

pH após agitação por vinte minutos, e em seguida adicionando gota a gota a solução aquosa de amônia, até chegar ao pH 10. A solução foi deixada sob agitação por vinte e quatro horas. Após essa etapa, o óxido foi filtrado e lavado com água destilada até que o pH da água de lavagem fosse neutro e levado ao forno a 383 K por doze horas. Por fim, pesou-se uma amostra seca, e em seguida, parte dela foi separada em duas frações a serem calcinadas a 673 e 873 K por seis horas com uma taxa de aquecimento de 1K por minuto. As massas de cada fração foram pesadas antes e depois da calcinação.

Para síntese da zircônia-magnésia a solução que primeiro foi adicionada ao reator foi a solução de nitrato de magnésio contendo 8,0277 g do nitrato em 150 mL de água destilada, a qual também foi medida o pH. Em seguida, foi preparada em uma solução de oxicloreto de zircônio com 3,2934 g do oxicloreto em 50 mL de água destilada. A partir dessa etapa, o procedimento foi o mesmo descrito para o óxido anterior.

Finalmente, para a síntese da zircônia-alumina-magnésia, o primeiro passo foi dissolver 6,5843 g do oxicloreto de zircônio em 100 mL de água destilada, formando então uma solução do oxicloreto. Em seguida foram preparadas as soluções de nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, a primeira contendo 4,5867 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 150 mL de água destilada e a segunda contendo 7,9247 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 150 mL de água destilada. Sob agitação constante, adicionou-se ao reator primeiro as soluções de nitrato e em seguida a de oxicloreto. A partir desse ponto, o procedimento foi o mesmo descrito anteriormente.

2.3. Caracterização físico-química

Com todas as amostras sintetizadas, o próximo passo foi iniciar as caracterizações físico-químicas. As amostras foram transformadas em pó (100-200 mesh) a fim de caracterizar sua estrutura cristalina através da difração de raios-X. Foram analisadas duas amostra de cada óxido (ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, MgO-ZrO_2 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$), correspondentes às calcinações realizadas a 673 e 873 K. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp. O equipamento utilizado (X'Pert, da Phillips) emite raios-X através de um ânodo de cobre irradiado por uma corrente elétrica de 40 mA acelerada por uma voltagem de 40 kV, analisando os ângulos de difração de 5 a 90°, com um passo de 0,02° e velocidade de 0,05° por segundo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação à preparação dos óxidos de zircônio, são apresentadas na Tabela 1 as massas obtidas em diferentes etapas do processo de síntese de cada óxido.

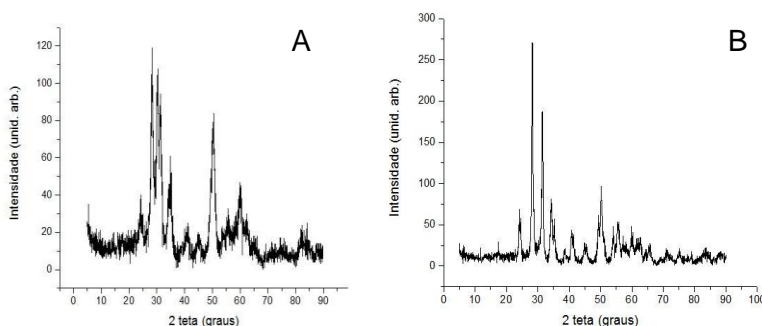
Tabela 1 – Massas pesadas durante a metodologia experimental

Óxido \ Massa da amostra	Seca na estufa (g)	Antes de calcinar a 673 K (g)	Antes de calcinar a 873 K (g)	Após calcinar a 673 K (g)	Após calcinar a 873 K (g)
ZrO ₂	2,9202	1,1092	1,1070	0,8113	0,8077
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	2,3678	1,0571	0,0931	0,8315	0,0661
MgO-ZrO ₂	2,4582	0,2334	1,009	0,1912	0,7972
Al ₂ O ₃ -MgO-ZrO ₂	4,7853	1,0285	0,7430	0,7943	0,5167

Os difratogramas de raios-X dos óxidos ZrO₂, Al₂O₃-ZrO₂, MgO-ZrO₂ e MgO-Al₂O₃-ZrO₂, elaborados a partir do programa OriginLab, são apresentados nas Figuras 1-4, respectivamente.

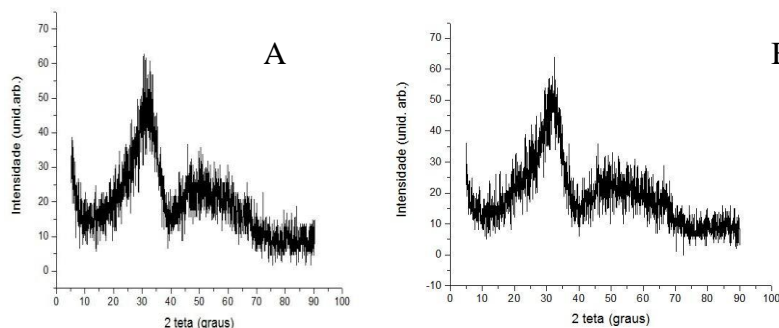
Conforme a Figura 1, o dióxido de zircônio apresenta bandas características nas duas temperaturas de calcinação, indicando uma mudança de fases cristalinas. No difratograma da Figura 1(B) nota-se que as bandas são menos largas e mais intensas do que as da Figura 1(A), o que representa um aumento no grau de cristalinidade. Analisando o empacotamento atômico, na Figura 1(A) podem ser observados os picos característicos das fases tetragonal ($2\theta=30,5^\circ$, $50,7^\circ$) e da monoclinica ($2\theta=28,4^\circ$, $31,6^\circ$, $24,2^\circ$ e $34,1^\circ$), segundo Tyagi *et al.* (2006). Na Figura 1(B), percebe-se a transformação da fase tetragonal em monoclinica, na qual se observa que as bandas $2\theta=28,4^\circ$, $31,6^\circ$, $24,2^\circ$ e $34,1^\circ$ se tornam mais intensas e destacadas.

Figura 1 - Difratograma do dióxido de zircônio calcinado a 673 K (A) e 873 K (B)



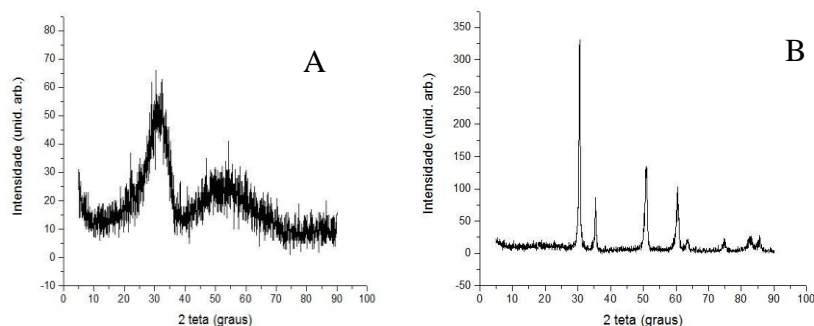
Segundo observado na Figura 2, a zircônia-alumina se cristalizou pouco nas duas temperaturas de calcinação. Segundo Dalmascio *et al.* (2010), os óxidos mistos de zircônio e alumínio tendem a formar grandes aglomerados, o que dificulta a cristalização. Contudo conforme Han *et al.* (2013), se as variáveis como pH, temperatura e concentração forem bastante reguladas, é possível diminuir drasticamente essa aglomeração.

Figura 2 - Difratoograma da zircônia-alumina calcinada a 673 K (A) e 873 K (B)



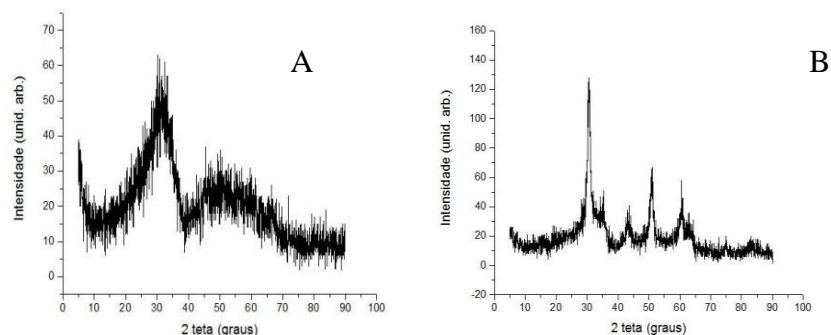
Por outro lado, conforme observado na Figura 3(B), a zircônia-magnésia torna-se bastante cristalizada quando calcinada a 873 K. É bem estabelecido em vários trabalhos (Chandra *et al.*, Aramendía *et al.*, Liu *et al.*) que o óxido de magnésio ajuda a estabilizar a fase tetragonal do dióxido de zircônio, facilitando a cristalização. Quando calcinado a 673 K o sólido resultante apresenta bandas largas características de sólidos pouco cristalinos. A calcinação a 873K resultou no estreitamento das bandas sugerindo a formação de uma estrutura cristalina bem definida.

Figura 3 - Difratoograma da zircônia-magnésia calcinada a 673 K (A) e 873 K (B)



É importante ressaltar que a zircônia-alumina-magnésia, apresentada na Figura 4(B), apresentou uma alta cristalização a 873 K, enquanto a estabilidade promovida pelo óxido de magnésio é contra-arrestada pela formação de aglomerados gerada pelo óxido de alumínio a 673K, conforme a Figura 4(A).

Figura 4 - Difratoograma da zircônia-alumina-magnésia calcinada 673 K (A) e 873 K (B)



Por último, comparando a Figura 1(A) com as Figuras 2(A), 3(A) e 4(A), nota-se que os óxidos mistos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, MgO-ZrO_2 e $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ são mais amorfos que o dióxido de zircônio puro calcinado a mesma temperatura. Dessa maneira, conclui-se que o óxido de alumínio e o óxido de magnésio influenciam negativamente na formação da estrutura do catalisador a baixa temperatura.

4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi possível determinar, mediante a difração de raios-X, a influência da adição dos cátions Mg^{2+} e Al^{3+} e da temperatura de calcinação na estrutura cristalina dos óxidos de zircônio. Observou-se que a presença do Al_2O_3 promoveu a formação de aglomerados, enquanto o MgO facilitou a formação dos cristais. Finalmente, notou-se que para obter um catalisador com grande formação de cristais é preciso que a temperatura de calcinação seja de 873 K, e não 673 K, pois com essa temperatura é fornecida mais energia para estruturação dos cristais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- a) HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R. Princípios de análise instrumental, 6ª ed., Artmed/Bookman, 2009.
- b) SILVA, J. B., RODRIGUES, J. A. J., NONO, M. C. A.. Caracterização de materiais catalíticos. Ministério da Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.
- c) ARAMENDÍA, M. A., BORA, V., MARINAS, M. Synthesis and characterization of ZrO as an acid-base catalyst dehydration-dehydrogenation of propan-2-ol. *J. Chem. Society, Faraday Trans.*, vol. 93, p. 1431-1438, 1997.
- d) TYAGI, B., SIDHPURIA, K., SHAIK, B., JASRA, R. Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Using Sol - Gel and Precipitation Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, p. 8643-8650, 2006.
- e) DALMASCHIO, C.L., MASTELARO, V. R., NASCENTE, P., BETTINI, J. Oxide surface modification: Synthesis and characterization of zirconia-coated alumina. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 343, p. 256-262, 2010.
- f) HAN, X., LIANG, Z., FENG, L., WANG, W., CHEN, J. Co-precipitated synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite ceramic nanopowders by precipitant and drying method regulation: A systematic study. *Ceram. Int.*, vol. 41, p. 505-513, 2013.
- g) ARAMENDÍA, M. A., BORÁU, V., JIMÉNEZ, C. Synthesis and textural-structural characterization of magnesia, magnesia-titania and magnesia-zirconia catalysts. *Colloids Surf., A*, vol. 234, p. 17-25, 2004.
- h) LIU, S., ZHANG, X., LI, J. Preparation and application of stabilized mesoporous MgO-ZrO_2 solid base. *Catal. Commun.*, vol. 9, p. 1527-1532, 2008.
- i) SHI, Z., XU, L. Study of the magnesia additive on the characterization of zirconia-magnesia composite sphere. *Micropor. Mesopor. Mater.*, vol. 94, p. 34-39, 2006.