UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Desenvolvimento de Nanocamadas e Nanocristais de Óxido de Zircônio Aplicados a Catálise”

Valdemir dos Santos

São Carlos – SP
2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

"Desenvolvimento de Nanocamadas e Nanocristais de Óxido de Zircônio Aplicados a Catálise"

Valdemir dos Santos*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Fisico-Química.

Orientador: Edson Roberto Leite

*** Bolsista CAPES**

São Carlos – SP
2007

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária da UFSCar

S237dn

Santos, Valdemir dos.
Desenvolvimento de nanocamadas e nanocristais de Óxido de Zircônio aplicados a catálise / Valdemir dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
80 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Físico-química. 2. Potencial zeta. 3. Partículas core-shell. 4. Método de Pechini. 5. Solução sólida. I. Título.

CDD: 541.3 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Valdemir dos Santos** *realizado em 14 de setembro de 2007:*

Prof. Dr. Edson Roberto Leite

Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre

Prof. Dr. Achemar Colla Ruvolo Filho

Eu, Galileu Galilei, filho do falecido Vicenzo Galilei de Florença, com 70 anos de idade, julgado pessoalmente por esta corte, e ajoelhado diante vós, Eminentíssimo e Reverendíssimos Cardeais, Inquisitores-Gerais de toda a República Cristã contra a devassidão da heresia, tendo sob meus olhos os Santíssimos Evangelhos, e colocando sobre estes as minhas próprias mãos, juro que sempre cri, que creio agora, e que com a ajuda de Deus crerei sempre no futuro em tudo que a Igreja Católica Apostólica afirma, prega e ensina.

Eppur si muove.

Galileu Galilei

"Eu raramente penso em palavras. Um pensamento vem, e, posteriormente, posso tentar expressá-lo em palavras".

Albert Einstein

Dedico esta dissertação...

... aos meus maravilhosos pais, Romilda e Alfredo, pelo apoio e amor a mim demonstrado durante toda a minha vida.

... aos meus irmãos Ana, Checo e Tuco, pelo amor e amizade, mas além disso por cuidarem de nossos pais na minha ausência.

A todos os familiares que sempre contribuíram com muito amor e carrinho.

... a querida Gidalva, pela paciência, compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Edson Roberto Leite, pela orientação, aprendizado e amizade e principalmente por sempre tentar ensinar a pescar, mesmo que nem sempre o peixe fosse fácil de fisgar.

Ao Profº. Dr. Élson Longo, pelos ensinamentos e amizade verdadeira.

Ao Profº. Dr. Milton Mattos, por sua disposição em sempre ajudar no desenvolvimento deste trabalho, pela amizade e alegria, que em tão pouco tempo contagiou a todos no laboratório.

Ao Profº. Dr. Emerson Camargo, por seus ensinamento e eterna boa vontade em ajudar.

Ao Profº. Dr. Caue Ribeiro, um entusiasta que contagia a todos ao seu redor.

A **todo corpo técnico e administrativo** do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar

A **todos os professores** do Departamento de Química da UFSCar.

Aos meus amigos do LIEC: PASTA, RAFA, BEREBA, LAECIO, ALBERT (MEIRY) e (EINSTEIN), ZIZO, DANI, MADALENA, JOHNNIE WALKER RED LABEL (JOÃOZINHO), CLEOCIR, LARISSA, FLÁVIO, LEMÃO, CRIS, MARCINHA, GUSTAVO, PRESLEY, RORI, VAL, SERJÃO, ELAINE, CRIS, RENILSON, IEDA, LANFREDI, GUILHERME, MARCO AURÉLIO, ROSANA, JULIANA, RICAS, RENATA CRISTINA, JOSÉ ESPINOSA, KIRIAM, ZAMPA, FERNANDA RANGEL, ISMAEL e em especial a VIVI a ao GIOVANI, por estarem sempre disponíveis e dispostos a ajudar. Agradeço a todos pela amizade, incentivo, colaboração e momentos descontraídos durante todos esses anos de convívio.

A todos os amigos dos Laboratórios Vizinhos.

Ao Alexandre Augusto Cruz**,** por sua infinita disponibilidade de ajudar com os equipamentos e pela amizade.

Ao **CAPES**, pela bolsa fornecida.

A todos que puderam contribuir para que este trabalho fosse realizado.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BET	Área superficial: Brunauer , Emmett e Teller (BET).
DTA	Análise Termodiferencial
DRX	Difração de Raios X
ESCA	Espectroscopia eletrônica por analise química
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
LNLS	Laboratório Nacional de luz Síncontron
m	Monoclínico
PI	Ponto Isoelétrico
PY	Piridina
PZ	Potencial Zeta
t	Tetragonal
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TG	Termogravimetria
TPR	Temperatura Programada de Redução
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

LISTA DE FIGURAS

Introdução

FIGURA 1.1: Esquema da reação de complexação do ácido cítrico com o metal.....**8**
FIGURA 1.2: Esquema da reação de esterificação do citrato metálico com o etilenoglicol. **9**

Parte Experimental

FIGURA 3.1: Fluxograma da preparação da resina polimérica.....**14**
FIGURA 3.2: Fluxograma do suporte catalítico.....**15**
FIGURA 3.3: Fluxograma do suporte catalítico com adição de platina pela rota 1...**16**
FIGURA 3.4: Fluxograma do suporte catalítico com adição de platina pela rota 2...**18**

Resultados e Discussões

FIGURA 4.1: Difratograma de Raios X (DRX) do ZrO_2, onde o material foi tratado a diferentes temperaturas, com a mesma razão de aquecimento (10^oC/mim).....**29**
FIGURA 4.2: Potencial zeta dos óxidos precursores do suporte catalítico, tratado térmica e individualmente a 450^oC.....**31**
FIGURA 4.3: (a)Variação do potencial zeta da resina polimérica e (b): Variação do potencial zeta da gama Alumina em função do pH. **32**
FIGURA 4.4: Medida de potencial zeta para o suporte catalítico formado **33**
FIGURA 4.5: Valores de potencial zeta dos precursores, adsorvidos com piridina em meio aquoso.....**34**
FIGURA 4.6: Espectro de UV para PY livre e coordenada ao ZrO_2 em meio aquoso. **35**
FIGURA 4.7: (a) Análise térmica da superfície do ZrO_2 e (b) Variação das massas em função da temperatura, para o material cristalino e cristalino com adsorção de PY. **36**
FIGURA 4.8: Padrão de DRX da variação mássica de ZrO_2. .....**37**
FIGURA 4.9: Padrão de DRX da variação mássica de ZrO_2.....**38**
FIGURA 4. 10: Padrão de DRX da variação mássica de ZrO_2. .....**39**
FIGURA 4.11: Imagem idealizada para solução sólida.....**40**
FIGURA 4. 12: Padrão de DRX do tratamento térmico.....**41**
FIGURA 4.13: Modelo proposto para o sistema bifásico formado após a temperatura crítica.....**42**
FIGURA 4.14: Variação da área superficial do suporte catalítico comparado a gama-alumina em função da variação da temperatura. **43**
FIGURA 4.15: (a)TG/DTA da alumina gama e (b) TG/DTA do suporte catalítico. **44**
FIGURA 4.16: (a) Potencial zeta do suporte catalítico e (b) Potencial zeta da mistura de óxidos.....**46**
FIGURA 4.17: Valores de potenciais Zetas dos materiais com diferentes espessuras. **47**
FIGURA 4.18: (a) Modelo proposto onde à água é adsorvia a superfície do suporte catalítico causando aumento na floculação e (b) Modelo proposto onde à PY é adsorvia a superfície do suporte catalítico causando diminuição na floculação.**48**

FIGURA 4.19: Potencial zeta do suporte catalítico e do suporte catalítico com PY adsorvida.....**49**
FIGURA 4.20: TG/DTA do suporte catalítico com PY adsorvida à superfície. **50**
FIGURA 4.21: Imagem idealizada para a incorporação da platina. **51**
FIGURA 4.22: Dados de Temperatura Programada de Redução para incorporação da platina via rota 1 e rota 2.....**52**
FIGURA 4.23: Padrão de DRX para as rotas onde houve impregnação da platina..**53**
FIGURA 4.24: ADF e BF STEM imagem obtida da amostra preparada pela rota 1 .**54**
FIGURA 4.25: Mapas de elementos obtidos por EDS (rota 1).a Fig.4.27f mostra a região analisada.....**55**
FIGURA 4.26: ADF imagem da amostra preparada pela rota 2, às setas vermelhas indicam a presença de nanopartículas de Pt. **56**
FIGURA 4.27: Mapas de elementos obtidos por EDS (rota 2).....**57**
FIGURA 4.28: Padrão de DRX para o tratamento térmico na rota 1(a) e rota 2 (b)..**59**
FIGURA 4.29: TG/DTA do material preparado pela rota 1 (a) e pela rota 2 (b).....**60**
FIGURA 4.30: Potencial zeta dos precursores no ambiente de incorporação da platina, segundo as rotas 1 (a) 2 rota 2 (b). **62**
FIGURA 4.31: Potencial zeta dos catalisadores formados a 450°C. **63**
FIGURA 4.32: Potencial zeta dos catalisadores com adsorção de piridina. **64**
FIGURA 4.33: (a) TG/DTA do material preparado pela rota 1 e (b) pela rota 2, com adsorção de piridina.....**65**

LISTA DE TABELAS

Parte Experimental

TABELA 3.1: Reagentes usados nas sínteses. **13**

Resultados e Discussões

TABELA 4.1: Variação da área superficial (S_{BET}) em função da temperatura **30**
TABELA 4.2: Tabela com valor de potencial zeta dos precursores na região de floculação. **31**
TABELA 4.3: Valores dos $pK_{(s)}$ dos ácidos conjugados (aH)[79] **35**
TABELA 4.4: Energia de ligação para zircônia obtida por XPS. **40**
TABELA 4.5: Energia de ligação para o material formado após a temperatura crítica obtida por XPS **42**
TABELA 4.6: Energia de ligação para o catalisador formado pelas rotas 1 e 2, obtidos por XPS **58**
TABELA 4. 7: Área superficial dos catalisadores formados por rotas diferentes. **66**

RESUMO

“Desenvolvimento de Nanocamadas e Nanocristais de Óxido de Zircônio Aplicados a Catálise”. Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de um suporte catalítico de γ-Alumina com uma nanocamada de ZrO_2. A incorporação da platina deu-se durante e após a formação do suporte catalítico. A tecnologia é baseada no método Pechini. A nanocamada foi aplicada de forma a revestir a superfície da γ-Alumina, evitando o contato direto com a fase ativa (Pt). As propriedades estruturais e morfológicas dos materiais foram analisadas por intermédio de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e potencial zeta dentre outras. Observou-se que a reação de superfície da alumina com o zircônio (Resina polimérica) levou a alta dispersão do Zr. O grau de dispersão depende de vários parâmetros como tratamento térmico e conteúdo de zircônio. O zircônio esta atomicamente disperso na alumina formando uma única fase, na faixa de 10-25% de ZrO_2 em peso, após esta concentração ZrO_2, uma camada cristalina é formada. Observou-se que a Pt presente no suporte catalítico mantém alto grau de dispersão, este fato é independente da rota usada. Os dados analisados sugerem que as propriedades da superfície catalítica são diferentes. Portanto um ambiente catalítico particular para estes catalisadores é esperado.

ABSTRACT

“Development of nanolayers and nanocrystals of Oxide of Zirconium Applied the Catalysis”. This work investigate the synthesis and characterization of a catalytic support of γ-alumina with a nanolayers and nanocrystals of ZrO_2. The incorporation of the platinum began during and after the formation of the catalytic support. The technology is based on the Pechini method. The nanolayer was applied to cover the surface of the γ-alumina, avoiding a direct contact with the active phase (Pt). The structural and morphologic properties of these materials were analyzed through X ray diffraction, high resolution transmission electronic microscopy and zeta potential among anothers. It is found that surface reaction of alumina with zirconium (polimeric resin) leads to high dispersion of Zr. Degree of dispersion depends on several parameters such as heating treatment , zirconia cotent. Zirconia on alumina is atomically dispersed and forms only one phase in the range 10-25 wt% ZrO_2. After this concentration level of ZrO_2 crystallite are formed. Was observed that Pt present on catalytic support maintain high disperssion degree, this feature is independent of route used. The data analysis suggest that catalytic surface properties are different. Therefore, a particular catalytic behavior for these catalysts are expected.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.	3
1.1 - Método dos Precursores Poliméricos.	7
2- OBJETIVOS.	11
3 - PARTE EXPERIMENTAL.	13
3.1 - Preparação dos Precursores Poliméricos.	13
3.2 - **Síntese do Suporte Catalítico.**	14
3.3 - Síntese do Suporte Catalítico com Adição da Platina.	15
3.3.1 - Incorporação da Pt durante o processo de formação do suporte catalítico (Rota 1).	15
3.3.2 - Incorporação da Pt após o processo de formação do suporte catalítico (Rota 2).	17
3.4 - **Procedimentos de Caracterização Empregados**	18
3.4.1 - Análises Térmicas	19
3.4.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).	19
3.4.3 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).	20
3.4.4 - Medidas do Potencial Zeta (ζ).	21
3.4.5 - Temperatura Programada de Redução (TPR).	22
3.4.6 - Difração de Raios X (DRX).	23
3.4.7 - Isotermas de Adsorção (BET).	24
3.4.8 – Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível.	24
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.	27
4.1 - Otimização dos parâmetros Físico-Químicos.	27
4.2 - Suporte Catalítico.	37
4.3 - Suporte catalítico com incorporação da Platina (Catalisador).	53
5 – CONCLUSÕES.	70
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	72
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	74

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, um grande avanço vem sendo registrado no desenvolvimento de métodos de síntese de materiais nanoestruturados.[1] Estes métodos vêm permitindo o desenvolvimento de nanopartículas de metais de transição (Pt, Au, Ag, Fe, Co, dentre outro) com diferentes formas, bem como o desenvolvimento de óxidos metálicos com diferentes nanoestruturas.[1,2]

A aplicação de materiais que possuam pelo menos uma de suas dimensões físicas menores que algumas dezenas de nanômetros possuem características especiais em suas propriedades, tais como magnéticas, ópticas, ponto de fusão, reatividade superficial e calor específico [3-8]. A alteração nas propriedades de um material ao atingir a escala nanométrica se deve à combinação de dois fatores: O efeito quântico[9] e o efeito de superfície, devido ao aumento da proporção entre a área e o volume [3-6]. De acordo com teoria quântica, os elétrons podem se comportar como ondas, o que se manifesta de forma mais clara quando o material tem dimensões nanométricas[9]. Quando as dimensões de um cristal são reduzidas abaixo do comprimento de onda de De Broglie para o elétron, o movimento das partículas do cristal não pode mais ser tratado de forma clássica, sendo que a partir deste ponto a mecânica quântica deve ser usada para descrever o movimento. Ainda há a possibilidade de ocorrer um confinamento das partículas, devido à energia cinética da partícula que passa a ter valores discretos [10]. Em materiais semicondutores, o comprimento de onda de De Broglie é da ordem de algumas dezenas de nanômetros, sendo necessária, portanto, a produção de estruturas desta dimensão para se observar os efeitos do confinamento.

A limitação sobre o movimento dos elétrons, conhecidos como confinamento quântico, tem efeito direto sobre diferentes propriedades físicas dos materiais nanoscópicos, como, por exemplo, sua cor e sua condutividade elétrica.[11] Os efeitos de superfície interferem especialmente na reatividade do material devido ao aumento da razão entre o número de átomos que estão em sua superfície relativamente aos do volume. Os átomos da superfície têm uma função diferenciada dos átomos presentes no interior do material, especialmente quando estes estão participando das interações físico-químicas do material com o ambiente externo, como as trocas de calor, processos de oxidação etc. É por essa razão que os

catalisadores, materiais usados para acelerar o processo e modificar o produto de certas reações químicas, normalmente apresentam alta área, pois quanto maior a superfície específica do catalisador, ou seja, sua razão superfície/volume, maior será sua eficiência no processo de catálise.[12]

A grande demanda na área de nanomateriais está relacionada com a possibilidade de alterar as propriedades do material por intermédio do controle do tamanho, morfologia e arranjo espacial dos cristais. Os estudos podem conduzir a novas tecnologias em diferentes campos de atividade, tais como: conversão de energia[13-17], memórias magnéticas[18-20], diodos emissores de luz[21,23], pigmentos especiais[23], catalisadores e sensores[24,25]. Estas características podem proporcionar ao material uma série de aplicações tecnológicas.

Estes novos desenvolvimentos terão, sem dúvida nenhuma, um impacto marcante no desenvolvimento de catalisadores[26], em especial para catálise heterogênea.

Os catalisadores já são conhecidos intuitivamente a milhares de anos (Fermentação alcoólica e acética)[27].

Os fenômenos envolvidos tiveram inicio em suas explicações com a descoberta da combustão por Lavoisier e elaboração da teoria de Dalton.

A melhora nos procedimentos e maior estudo dos catalisadores levaram os mesmos a industria. O trabalho iniciou-se com F. Haber e colaboradores em 1914 com a descoberta da síntese do amoníaco:

A revolução catalítica teve início com a mudança da matéria prima para a indústria, quando se passou do carvão para o petróleo.

Um catalisador deve ser ativo, seletivo e estável durante o processo catalítico, a estabilidade para a maioria dos catalisadores é adquirida quando depositados sobre outros materiais, como alumina e sílica[28]. Os catalisadores ancorados em suporte apresentam vantagens tais como estabilidade termodimânica, alta estabilidade em meio a diferentes solventes, são facilmente separáveis no final do processo e são de baixo custo[28-30].

Muitos dos catalisadores são constituídos de nonopartículas metálicas (usualmente com diâmetros de 1–100 nm) suportados sobre sílica, alumina, zeolitas ou outros óxidos. O metal é introduzido no suporte por impregnação, adsorção, troca iônica ou co-precipitação. O produto resulta em partículas metálicas com uma faixa de tamanho de partículas distribuídas nos poros dos óxidos. As propriedades das

partículas metálicas freqüentemente dependem do tamanho da partícula, do suporte e da interação entre a partícula metálica e o suporte, dentre outros.[33-35] Partículas metálicas têm provado ser bons modelos para uma correlação entre estrutura e atividade destas, devido a várias características favoráveis.

Diversos estudos têm direcionado atenção em relação à superfície das partículas, e isto tem rendido informações importantes sobre a relação entre estrutura da superfície e a atividade, bem como a interação metal-suporte.

Embora partículas metálicas como modelo catalítico tenha algumas limitações,[6,26,35-36] há uma necessidade urgente de desenvolver um modelo catalítico bem definido para elucidar o efeito entre os parâmetros que controlam essas propriedades catalíticas. Outro fator é a interação partícula-suporte que pode também ser mais bem compreendido com uma sistemática variação do material suporte.

A produção de partículas coloidais monodispersas é muito importante, porque tais partículas têm diversas aplicações, não somente na área de pesquisas químicas mais também em aplicação industrial. Suportes de Zircônio (ZrO_2) são muito importantes, e de potencial uso em várias aplicações, sendo a zircônia um material largamente usado no campo da óptica, eletrônica, magnético e térmico. Portanto, extensivos métodos têm sido explorados para sintetizar suportes de zircônio contendo partículas metálicas.[36]

O uso de nanopartículas metálicas com diferentes formas tem sido investigadas. Essas formas e tamanhos de partículas podem ser controlados, pelo ajuste de pH, variação de temperatura e tempo dentre outros [36-40].

Outra variação tem sido o uso de diferentes óxidos metálicos, que apresentam importantes funções.[40] Muitos óxidos metálicos (particularmente de metais de transição tais como, TiO_2 e ZrO_2) não apresentam toxidade, isto é muito importante, por causa do seu manuseio no laboratório.

O ZrO_2 tem sido empregado como suporte catalítico para diversas reações, apresentando bons resultados quanto à sua atividade e seletividade, devidas a sua alta estabilidade térmica e propriedades ácidas e básicas. A zircônia comercial, no entanto, possui baixa área superficial, especialmente devido à sinterização. Durante a sinterização há redução de área de superficial devido a densificação, o que induz o crescimento dos grãos. A presença de impurezas nos contornos dos grãos pode reduzir a energia livre do sistema e conseqüentemente

diminuir a taxa de crescimento dos grãos.[41] Outro fator é o preço, onde a Zircônia é mais cara que óxidos tradicionais (Al_2O_3 e SiO_2). Muitos esforços têm sido realizados no intuito de produzir ZrO_2 de alta superfície específica, para uso em suportes catalíticos, já a alumina gama possui alta área superficial, o que é de grande valia para suporte catalítico, mas a presença de água na superfície deste material, durante o processo de pirólise, leva a um colapso dos micros poros diminuindo sensivelmente a área superficial, com isso acelerando a transição das fases.[42] A adição de pequenas quantidades de ZrO_2 a alumina induz a estabilização da fase gama[43].

A superfície da alumina gama possui sítios catalíticos de Brösted e de Lewis[44,45] onde os grupos OH e a própria água ficam adsorvidos. Os sítios catalíticos são responsáveis pelas propriedades catalíticas da alumina gama, além da baixa condutividade aliada à alta área superficial.

A indicação da estabilização da alumina gama através de pequenas quantidades do óxido de zircônio, torna a formação do suporte catalítico estável, barato e com alta área superficial.

O suporte possui importância muito grande nas propriedades de um catalisador metálico, aumentando a atividade e seletividade, mas dependem da sua dispersão e área disponível.[44] A dispersão depende da estrutura dos poros, área superficial e tamanho médio dos poros.

DESHPANDE *et al* [45] abordaram o efeito dos suportes, α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3, TiO_2 e SiO_2 na hidrogenação de ésteres de ácidos graxos e cinamaldeído sobre a atividade e seletividade da reação. Entre os suportes estudados, a γ-Al_2O_3 mostrou a melhor atividade. A atividade da reação decresceu na seguinte ordem: γ-Al_2O_3 > α -Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2.

POUILLOUX *et al* [46] estudaram o efeito dos suportes, sílica, carvão ativo, ZnO e alumina na hidrogenação do oleato de metila empregando o sistema catalítico CoSn. Os resultados mostraram que a natureza do suporte influenciou a atividade e a seletividade da reação. Os catalisadores CoSn suportados em Al_2O_3 ou em ZnO foram mais ativos do que os outros catalisadores especialmente suportados em sílica.

Suportes a base óxido de zircônio, titânio, cério, alumínio, sílica e nióbio entre outros, são freqüentemente usados como suportes de metais com fins catalíticos. Os mesmos possuem geralmente características importantes que devem

ser levadas em consideração, nos diversos processos catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica.[46-51]

As superfícies dos óxidos inorgânicos podem ser interpretadas como um "sólido-ligante" de elevada atividade, o que o qualifica como uma etapa determinante nas propriedades de um suporte catalítico.[46]

A construção do suporte catalítico, onde a tecnologia empregada é baseada no método sol-gel,[52] pode ter como produto final uma solução sólida com espessura definida, já observada por DAMYANOVA[53], e não uma mistura de óxidos. Esta estrutura possibilita ao suporte catalítico melhor eficiência, especialmente quando comparamos com estruturas do tipo “Core Shell”.

Uma grande vantagem do ZrO_2, é sua baixa interação com as partículas metálicas, geralmente Pt, que será adsorvida a superfície do suporte tornando-o efetivamente um catalisador.

Estudos têm mostrado que nanopartículas de platina suportadas sobre sílica tem alta estabilidade térmica, mecânica e química, bem como atividades em catálise[39].

A platina possui sítios ácidos de Brönsted e de Lewis[54] estes sítios favorecem a reação de hidrogenação, formando composto do tipo M-H onde M é o metal. A reação de hidrogenação também pode ser realizada com a platina sobre outros óxidos como alumina e zircônio. A presença do catalisador sobre um suporte catalítico cria um vinculo entre ambos havendo uma cooperação mútua, onde a platina é adsorvida preferencialmente na região energeticamente mais favorável, no caso da ZrO_2 esta região esta no plano (111).[55]

Os materiais foram preparados através do método dos precursores poliméricos.

1.1 - Método dos Precursores Poliméricos

Diferentes métodos químicos estão sendo empregados para obtenção de cerâmicas nanocristalinas, dentre eles podemos citar: co-precipitação, sol-gel, spray pirólise dentre outros.

No método sol-gel uma solução inicial é tratada e convertida a gel e com o auxílio do tratamento passa a solução sólida (sol)[52].

O método sol-gel é importante devido à facilidade de implantação e ao baixo custo.

Segundo KAKIRANA[56] há três tipos de método sol-gel: sol-gel coloidal, sol-gel com gel polimérico inorgânico e sol-gel com gel polimérico orgânico. O sol-gel com gel polimérico orgânico será o método usado neste trabalho. Este método foi inicialmente desenvolvido por Pechini[57] na década de 60.

A síntese química foi baseada em poliésteres (Figura 1.1) obtidos a partir de citratos,onde houve a formação de uma resina polimérica produzida por poliesterificação entre um complexo metálico quelato usando ácidos hidroxicarboxílicos e um álcool polihidróxi (Figura 1.2). A fonte do cátion metálico foi o Butóxido de Zircônia.

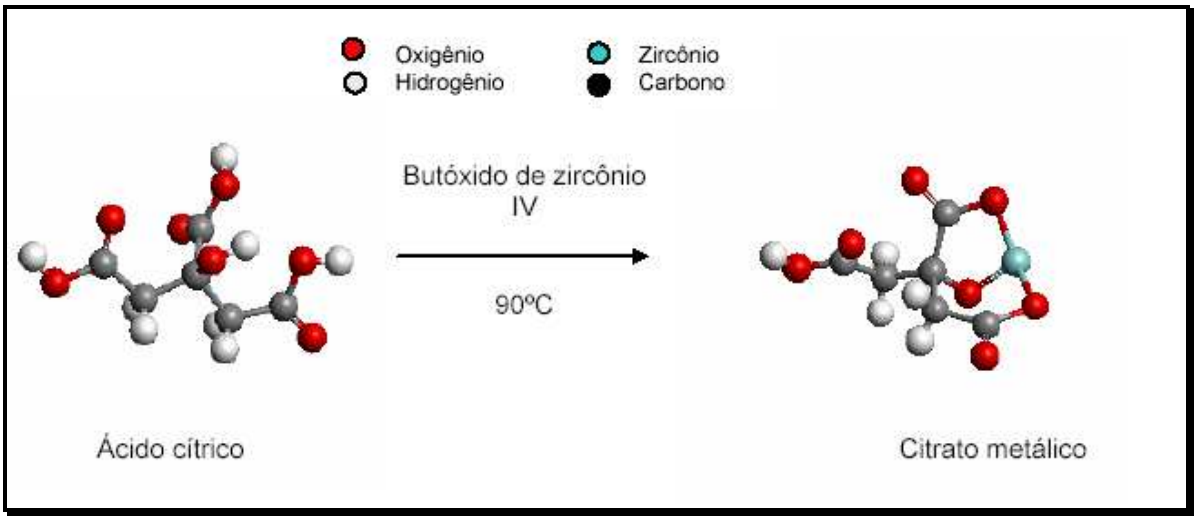


FIGURA 1.1: Esquema da reação de complexação do ácido cítrico com o metal

O método proposto por Pechini em 1967, visava à obtenção de titanatos e niobatos de metais alcalinos terrosos e de chumbo homogêneo. Através deste processo foi possível obter um precursor polimérico homogêneo, especialmente devido à imobilização que a rede do poliéster causa ao metal, onde os cátions presentes foram uniformemente distribuídos, mantendo-se a estequiometria dos óxidos finais esperados. Posteriormente através da pirólise, todo o material orgânico será eliminado.

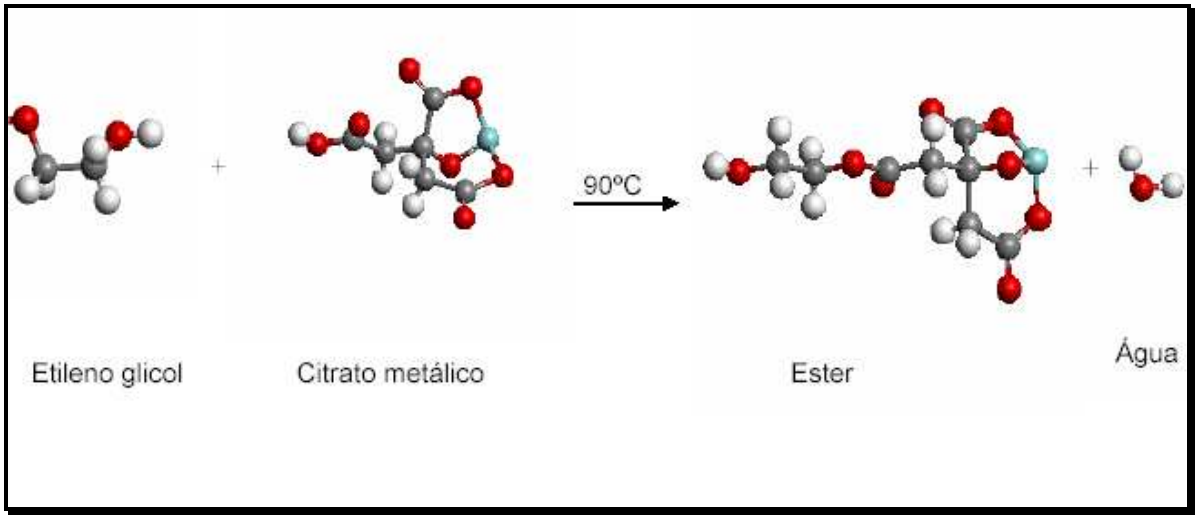


FIGURA 1.2: Esquema da reação de esterificação do citrato metálico com o etilenoglicol.

O método dos precursores poliméricos pode evitar três grandes problemas: longo caminho de difusão, impurezas e aglomeração que ocorrem nos outros processos de síntese.

OBJETIVOS

2 – OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

1- Propor uma nova metodologia de preparação de um suporte catalítico, onde o zircônio esteja presente sobre γ-alumina que é a base;

2- Impregnar nanopartículas de platina comercial sobre o suporte catalítico, durante o processo de formação e posteriormente.

O objetivo central deste projeto é preparar e estudar o comportamento do suporte catalítico. Após esta etapa haverá adição da platina sobre o suporte, visando formar catalisadores mais eficientes e baratos.

PARTE EXPERIMENTAL

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação dos Precursores Poliméricos

Inicialmente foram feitos os cálculos para a determinação das quantidades de reagentes utilizadas em cada etapa. Os reagentes utilizados para a síntese da resina de zircônio e suportes catalíticos, juntamente com o catalisador, estão descritos na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: Reagentes usados nas sínteses.

Reagente	Origem
Butóxido de Zircônia	Aldrich
Ácido Cítrico	E. Merck
Etilenoglicol	Mallinckrodt Backer
γ-Alumina	Degussa
Ácido Meta Cloro Platinico	Aldrich

Para a pesagem das massas de reagentes necessárias em cada etapa de síntese foi utilizada uma balança modelo AS5500C, que utiliza quatro algarismos significativos. O forno usado na etapa de síntese foi um modelo FLYEVER da marca MAITEC, com controlador FE50RP com temperatura máxima de 1200°C, além do pHmetro modelo 8010.

A Figura 3.1, representada por um diagrama de blocos, no qual está esquematizada a síntese da resina de zircônio. O processo teve início a partir do butóxido de zircônio (80% massa) $[Zr(OCH)(CH_3)_2]_4$ (0,101 mol) que foi adicionado em um béquer de 0,50 L com 0,25 L água deionizada, onde a temperatura foi mantida dentro de um intervalo de 80 a 90°C, após a estabilização da temperatura, adicionou-se o ácido cítrico ($HOOCCH_2(OH)(COOH)CH_2COOH$) (0,243 Mol) pré-estabelecendo uma relação de 3:1 entre o ácido cítrico e o metal, permanecendo a reação por um período 48 horas, o que levou a formação do citrato de zircônia (quelato) a 0,008 (% mol de Zr por grama de solução). A polimerização realizou-se

com etilenoglicol (CH_2OHCH_2OH), mantendo uma relação de 60-40% em massa com ácido cítrico, durante 2 horas, onde a temperatura foi mantida dentro de um intervalo de 80 a 90° C. A síntese química foi base ada em poliésteres obtidos a partir de citratos desenvolvida por Pechini [57], portanto baseada na formação de uma resina polimérica produzida por poliesterificação entre um complexo metálico quelato usando ácidos hidroxicarboxílicos e um álcool polihidróxi, como o etilenoglicol.

A solução resultante mostrou-se límpida e estável, sendo estocada em recipiente adequado. Foi realizada a gravimetria para determinar a massa final de zircônia.

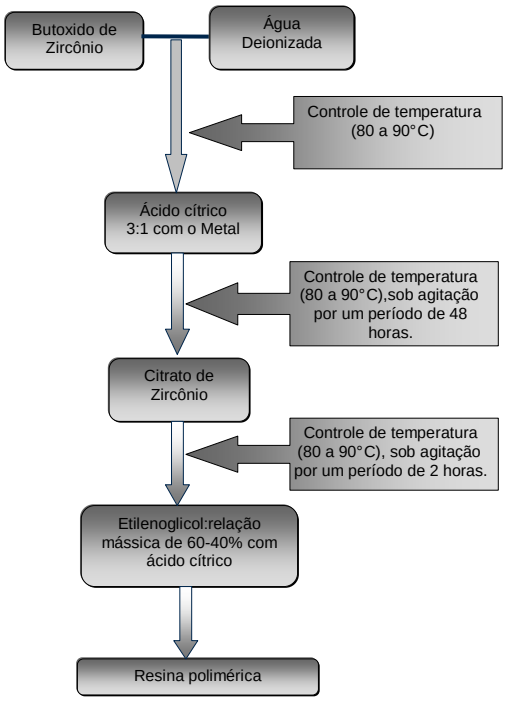


FIGURA 3.1: Fluxograma da preparação da resina polimérica.

3.2 - Síntese do Suporte Catalítico

A Figura 3.2, representada por um diagrama de blocos, no qual está esquematizada a síntese do material encapsulado. O processo iniciou-se com um Becker de 0,50 L, onde se adicionou 0,25 L de água deionizada e sobre agitação adicionou-use 0,250 g de γ-Alumina, onde a mesma permaneceu em agitação constante por 30 minutos, logo após este período de tempo adicionou-se a resina polimérica (0,008 mol Zr por grama de solução) previamente preparada, com massa de 0,813 g, onde a temperatura ambiente manteve-se constante a 25° C,

mantendo uma relação de massa a 10% com a γ-Alumina, a solução ficou em agitação por mais 10 minutos. A grande vantagem desta rota é a ocorrência da formação de uma fina película do precursor na superfície das partículas da γ-alumina.

Procedimento de secagem: Usou-se o rota evaporador para secagem do material, tendo como parâmetros, o banho de glicerina mantido a 80°C, com a pressão mantida a 0,073 bar e a rotação a 40 rpm.

Procedimento de queima e sinterização: A queima e sinterização foi realizada em forno convencional, com taxa de aquecimento constante (10 ^{o}C/ min), e mantido por 60 min a 450 ^{o}C.

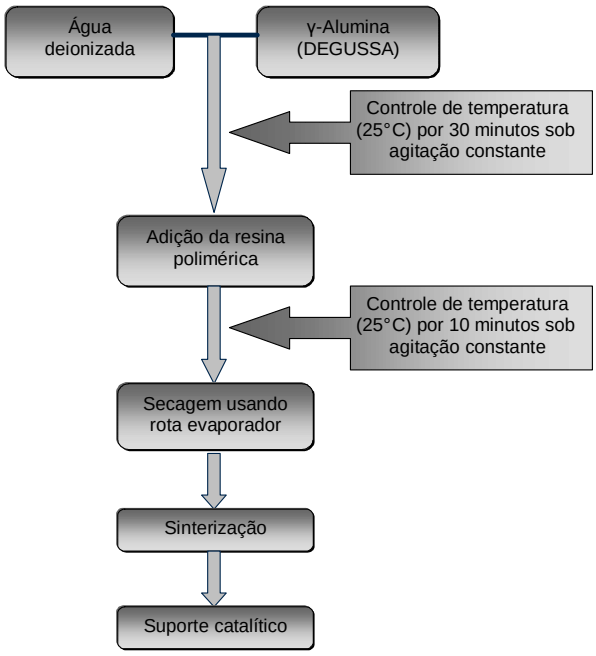


FIGURA 3.2: Fluxograma do suporte catalítico.

3.3 - Síntese do Suporte Catalítico com Adição da Platina.

3.3.1 - Incorporação da Pt durante o processo de formação do suporte catalítico (Rota 1).

A Figura 3.3 representada, por um diagrama de blocos, no qual está esquematizada a síntese usada na rota 1. Em um béquer de 0,50 L, adicionou-se 0,25 L de água deionizada e sobre agitação adicionou-use 0,250 g de γ-Alumina,

onde a mesma permaneceu em agitação constante por 30 minutos, logo após este período de tempo, adicionou-se a resina polimérica (0,802 mol Zr por grama de solução) previamente preparada, onde a temperatura ambiente manteve-se constante a 25° C, mantendo uma relação de massa a 10% com a γ-Alumina, a solução ficou em agitação por mais 10 minutos, após este intervalo de tempo adicionou-se o ácido meta cloro platínico (0,007 g), mantendo uma relação de massa a 3% com a γ-Alumina, houve uma correção do pH até o valor de 7,50 com adição de NaOH, o sistema manteve-se sobe agitação por mais um período de 60 minutos, onde realizou-se os seguintes procedimentos:

Procedimento de secagem: Usou-se o rota evaporador para secagem do material, tendo como parâmetros, o banho de glicerina mantido a 80° C, com a pressão mantida a 0,073 bar e a rotação a 40 rpm.

Procedimento de queima e sinterização: A sinterização foi realizada em forno convencional, com taxa de aquecimento constante (10 ^{o}C/ min), e mantido por 60 min a 450 ^{o}C.

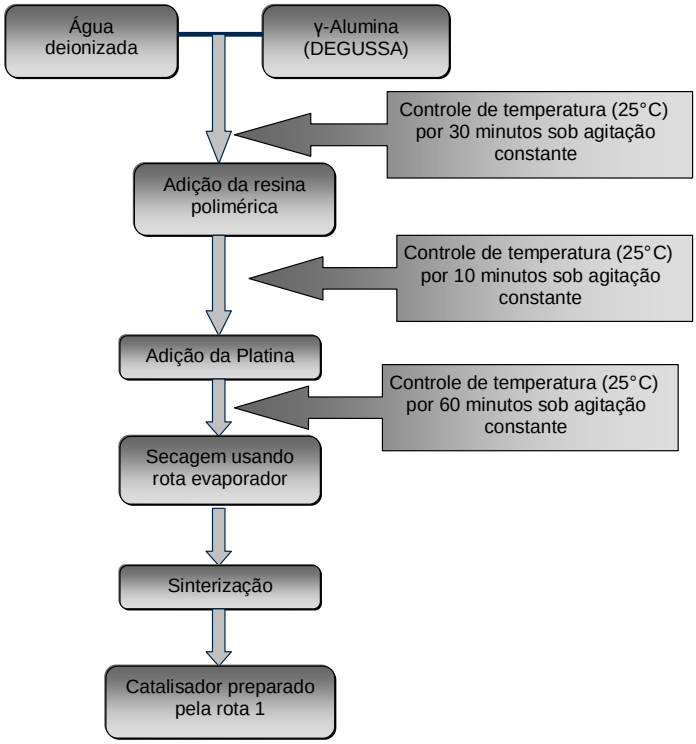


FIGURA 3.3: Fluxograma do suporte catalítico com adição de platina pela rota 1

3.3.2 Incorporação da Pt após o processo de formação do suporte catalítico (Rota 2).

A Figura 3.4, representada por um diagrama de blocos, na qual está esquematizada a síntese usada na rota 2, no qual em um béquer de 0,50 L, adicionou-se 0,25 L de água deionizada e sobre agitação adicionou-use 0,250 gramas de γ-Alumina, onde a mesma permaneceu em agitação constante por 30 minutos, logo após este período de tempo adicionou-se a resina polimérica (0,008 mol Zr por grama de solução) previamente preparada, com massa de 0,813 g, onde a temperatura ambiente manteve-se constante a 25 ℃, mantendo uma relação de massa a 10% com a γ-Alumina, a solução ficou em agitação por mais 10 minutos, após esse período de tempo realizou-se os seguintes procedimentos:

Procedimento de secagem: Usou-se o rota evaporador para secagem do material, tendo como parâmetros, o banho de glicerina mantido a 80° C, com a pressão mantida a 0,075 bar e a rotação a 40 rpm.

Procedimento de queima e sinterização: A queima e sinterização foi realizada em forno convencional, com taxa de aquecimento constante (10 ^{o}C/ min), e mantido por 60 min a 450 ^{o}C.

Após o material atingir a temperatura ambiente, desagregou-se o mesmo obtendo-se uma massa de 0,124 g. Em um Béquer de 0,50 L, adicionou-se 0,124 L de água deionizada e sobre agitação adicionou-se o material seco que após 30 minutos de agitação foi levado a uma ponteira ultra sônica com freqüência de 30%, durante dois períodos de tempo de dois minutos e posterior agitação por 2 minutos e um segundo período de tempo de três minutos. A solução neste instante possuía pH no valor de 7,50.

A solução permaneceu por agitação por mais quinze minutos, após este período de tempo adicionou-se a platina (ácido meta cloro platínico) tendo como massa 0,003 g, o que equivale a 3% sobre a massa da γ-Alumina presente, ficando a solução por sessenta minutos sobe agitação. A solução neste instante possuía pH no valor de 3,50. A partir deste ponto repetiram-se os seguintes procedimentos:

Procedimento de secagem: Usou-se o rota evaporador para secagem do material, tendo como parâmetros, o banho de glicerina mantido a 80° C, com a pressão mantida a 0,077 bar e a rotação a 40 rpm.

Procedimento de queima e sinterização: A queima e sinterização foi realizada em forno convencional, com taxa de aquecimento constante (10 ^{o}C/ min), e mantido por 60 min a 450 ^{o}C.

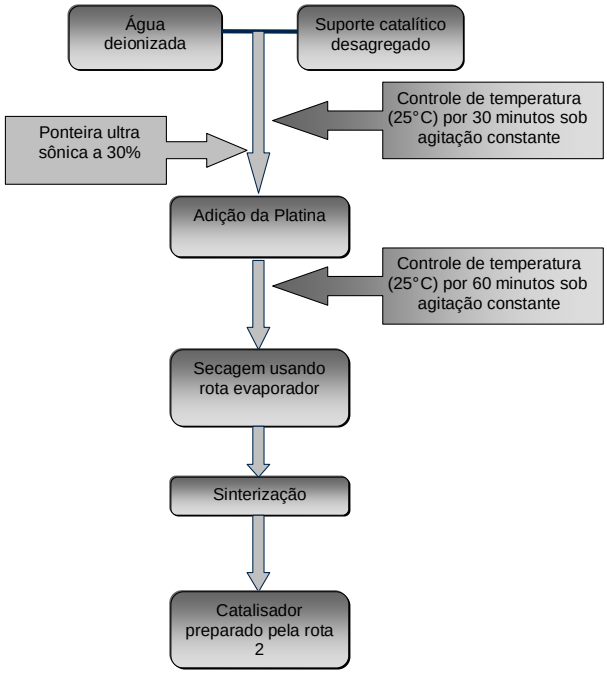


FIGURA 3.4: Fluxograma do suporte catalítico com adição de platina pela rota 2

3.4 - Procedimentos de Caracterização Empregados

Para a determinação das fases cristalinas foi utilizada Difração de Raios X (DRX) e para a caracterização dos eventos térmicos ocorridos durante a preparação dos materiais foi utilizada Termogravimétrica (TG) e Análise Termodiferencial (DTA).

A adsorção e dessorção de nitrogênio – Método de BET - foram empregadas para determinação da área superficial das partículas. Já na caracterização da morfologia das nanopartículas foi utilizada Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

Os valores de Potencial Zeta (PZ) (ζ) medidos foram empregados para buscar uma maior estabilidade eletrostática das suspensões e usar a influência do contra íon na superfície do material para criar interações ou repulsões eletrostáticas

entre dois ou mais materiais, com pontos isoelétricos diferentes, dependendo da necessidade.

Para determinar a redução da platina em diferentes rotas usou-se a Temperatura Programada de Redução (TPR) com uma mistura redutora de gases.

Segue abaixo descrição dos equipamentos utilizados no processo de caracterização:

3.4.1 - Análises Térmicas

As analises térmicas realizadas durante o trabalho foram: Termogravimétrica (TG) e Análise Termodiferencial (DTA).

A analise termogravimétrica mede a variação de massa de uma amostra sobre uma balança, em função da variação da temperatura o que possibilitou o estudo da decomposição térmica das amostras, com precisão da ordem de ± 0,1 mg.

A análise termodiferencial baseia-se no aquecimento do material e concomitantemente comparando-se com um padrão de comportamento conhecido, estável termicamente com a variação da temperatura, o que permite a análise quantitativa de eventos que ocorrem com a variação da temperatura, tais como: mudança da estrutura cristalina, fusão etc, pois tais eventos diferem da temperatura da amostra padrão, que no caso foi a α-Alumina.

As análises Termogravimétricas e Termodiferenciais foram realizadas simultaneamente pelo equipamento NETZCH modelo STA 409, tendo como procedimento padrão um fluxo de ar sintético de 10 cm^3/min e uma taxa de aquecimento 10℃/min, variando de 25 ^oC a 1300^oC tendo como suporte um cadinho de alumina.

3.4.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O estudo de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução fornece imagens de alta resolução das amostras, que pode chegar a ordem de grandeza de 2Å[58] o que permite observar detalhes microestruturais como orientação cristalográfica e distribuição das partículas. Depois de determinados períodos de irradiação, sofrido por uma amostra, de um feixe de elétrons que incide de forma convergente coleta-se as imagens.

A amostra foi preparada através da dispersão dos materiais em água, com o auxílio da ponteira ultra-sônica durante um período de 60 segundos a 30%, logo após esta etapa, gotejou-se uma pequena fração deste material sobre uma rede de níquel, com aproximadamente 2 mm de diâmetro, recoberta com um filme de carbono. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução *CM200*, Phillips, operando em uma voltagem de 200 κV, pertencente ao Instituto de Química de Araraquara, além FEG-MEV; Zeiss, modelo Supra 35, equipado com módulo de transmissão-varredura (STEM), pertencente ao LIEC São Carlos.

Houve também o uso do equipamento: Microscópio eletrônico de Transmissão Jeol, modelo 3010, operando em 300 kV, equipado com peças polares, que permitem fazer imagens de alta resolução (HRTEM). Equipamento pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncontron (LNLS), Campinas.

Realizou-se análise de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM), com mapas de raios X, onde se utilizou um equipamento FEG-STEM VG-603, com Cs correction (corretor de aberração esférica) e aceleração de 300 kV. Este microscópio permite determinar o mapa de distribuição de elementos por EDS, com resolução espacial melhor que 2 nm e alta corrente, permitindo assim a detecção de elementos em baixa concentração. Para os mapas de elementos utilizou-se a análise de raios X por energia dispersiva (EDS), com detector de Si(Li) de 30 mm de diâmetro. Imagens foram coletadas nos modos “anular dark field” (ADF) e “brigth field” (BF). Estas medidas foram executadas em Lehigh University, localizada em Bethlehem, PA (USA).

3.4.3 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A análise foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS). Raios X com energia hν incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, E_C, dada pela relação de Einstein, $E_C = h\nu - E_L$, onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. Como a energia dos raios X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres

médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada.

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Podem ser detectados todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor[59]. São estes dois motivos que lhe granjearam a designação ESCA (E*lectron Spectroscopy for Chemical Analysis*).

A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação Kα do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1356,6 eV e potência de 52 W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 4 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. Os ajustes dos picos foram feitos usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e gaussianas/lorentzianas (para os dubletos Zr 3d e Pt 4f), subtração de *background* pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

A precisão na análise semiquantitativa é de $\pm$ 15 % do valor, de forma que não faz sentido os dois algarismos após a vírgula (deixados apenas para mostrar a tendência).

3.4.4 - Medidas do Potencial Zeta (ζ)

Um eletrodo fica com carga positiva em relação á solução em que está mergulhado se houver perda de elétrons e diminuição da concentração local de cátions. O modelo mais simples da interface do eletrodo é o da dupla camada elétrica, que consiste numa camada de carga positiva na superfície do eletrodo e uma outra camada de cargas negativas, na vizinha à primeira, na solução ou vice-versa.

As alterações de concentrações nas proximidades do eletrodo mostram que serão errôneos os coeficientes de atividade dos íons no seio da solução para investigar as propriedades termodinâmicas destes íons na vizinhança do eletrodo. É esta a razão de se efetuarem as medições da eletroquímica dinâmica com soluções que têm grande excesso de eletrólito suporte (por exemplo 1 M num sal, ou num ácido ou numa base). Nestas condições, os coeficientes de atividade são quase

constantes, pois os íons inertes dominam os efeitos das variações locais provocadas por quaisquer reações que possam ocorrer.

As partículas dispersas em um líquido freqüentemente possuem carga de superfície, quando se aplica um campo elétrico ao líquido. As partículas carregadas se movem em direção ao pólo do campo aplicado, onde a carga está oposta as suas. Na teoria DLVO, uma camada iônica é formada pela interação de uma partícula em suspensão com o ambiente iônico em solução[60]. Quando a partícula carregada encontra-se em suspensão, uma camada de contra íons fortemente ligados irá se formar na superfície da partícula devido às interações eletrostáticas.

Esta camada é conhecida como camada de Stern. A seguir, uma segunda camada, conhecida como difusa, é formada, sendo que esta é formada por certa concentração de contra íons (menor que a de Stern) e de co-íons. A medida que se distância da superfície da partícula, a concentração de contra íons deve diminuir, enquanto a concentração de co-íons deve aumentar. O balanceamento entre as concentrações de contra íons e co-íons, na superfície da partícula em suspensão, definirá o potencial elétrico resultante. O potencial zeta (ζ) é um parâmetro muito importante, sendo definido como o potencial elétrico no ponto de encontro entre a camada de Stern e a camada difusa. Os valores de potencial zeta são relacionados à estabilidade das suspensões. Um potencial de aproximadamente 20 mV, em valor absoluto e à temperatura ambiente, é necessário para assegurar a estabilização eletrostática de suspensões pouco concentradas[61].

Para o estudo do Potencial Zeta usou-se o equipamento automático Zeta Plus (Zeta Potential Analyzer) da Brookhaven. As amostras foram dispersas com concentração de 0,05 mg/ml em solução aquosa contendo KCl (milimolar), como eletrólito, onde posteriormente foram dispersas com o auxílio de uma ponteira ultra-sônica durante 180 segundos a 30%. O pH das dispersões foi ajustado utilizando soluções de KOH e de HCl. As medidas foram realizadas em triplicatas de 5 corridas cada uma e o valor considerado foi a média com erro relativo igual ao desvio padrão dessas medidas.

3.4.5 - Temperatura Programada de Redução (TPR)

Para uma melhor compreensão dos catalisadores, a temperatura programada de redução (TPR), fornece informações a respeito do método de preparação dos catalisadores, suportes e de tratamentos térmicos, na formação das fases ativas. Além disso, interações entre os metais, interações metal-suporte, formações de ligas, natureza das fases, influência dos precursores e do suporte nas propriedades do catalisador, dispersões dos metais na superfície dos catalisadores e medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos [62]. A técnica consiste em monitorar reações mássicas ou de superfície de sólidos com sua atmosfera gasosa, pela análise contínua da fase gasosa. A amostra é submetida a um aumento programado de temperatura, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. As variáveis que controlam e influenciam o processo da redução são: concentração e velocidade do fluxo do agente redutor, velocidade de incremento da temperatura, quantidade e tamanho das partículas das amostras e a geometria do equipamento utilizado. As análises de temperatura programada de redução (TPR) foram usadas para entender o processo de redução da Pt, preparados em rotas diferentes. A análise dá-se pelo aquecimento do material (0,150 g) sob fluxo (60 mL/min.) de uma mistura redutora (5%H_2/N_2) temperatura ambiente até 1000ºC com uma rampa de aquecimento de 10ºC/min.

3.4.6 - Difração de Raios X (DRX)

Difração de Raios X é uma técnica amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais, devido à riqueza de informações que podem ser obtidas com essa técnica, dentre elas podemos citar o tipo de fase presente nas amostras, o que permite avaliar se o material apresenta apenas a estrutura desejada ou possui fases concorrentes.

A relação de Bragg permite relacionar os ângulos de incidência do feixe de raios X, com os espaçamentos interplanares, considerando que os planos cristalinos agem como uma rede de difração óptica[63]. Considerando–se que a distância entre dois planos atômicos seja ***d,*** que o ângulo incidência do feixe de raios X seja θ e que as interferências construtivas ocorram quando a diferença de degraus entre dois feixes for um número inteiro de comprimento de ondas, tem-se que: $2d\,sen\theta = n\ \lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na medida.

O cálculo do tamanho médio dos cristalitos dos materiais, através da equação de Scherrer [63]:

$$t=0,9\lambda/B\cos\theta$$

sendo que:

$$B^2 = (B_{obs})^2 - (B_p)^2$$

Onde B é a largura a meia altura do pico de difração observado para o B_{obs} e medido de um padrão de um nonocristalito externo, analisado nas mesmas condições da amostra para o B_p. Os cálculos foram realizados por métodos computacionais que usou uma função do tipo gaussiana, pois foi a que melhor se adequou aos picos de difração.

Utilizou-se um difratômetro marca Rigaku modelo DMax 2000, 40Kv e 150 mA, varrendo-se o intervalo entre 5 e 75° para 2θ, com passo de 0,02^o e tempo de exposição de 1s. A radiação utilizada foi a CuKα, com comprimento de onda de 0,15456 nm ($\lambda_{K\alpha 1}$).

Para as análises das fases cristalinas os picos dos difratogramas foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.4.7 - Isotermas de Adsorção (BET)

Brunauer, Emmett e Teller (BET) propuseram em 1938 um modelo para determinação de área de superfície de sólidos a partir das isotermas de adsorção[64].

Neste modelo, o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido com uma camada monomolecular é dado por:

$$(1/V)\ [P/P_0\text{-}P)] = [1/V_M.C)] + [(C - 1)/(V_M.C)].(P/P_0)$$

Onde V_M (cm^3/g) e C é uma constante (diferença entre o calor de adsorção e o calor latente de liquefação do gás)

Assim S_{BET} (m^2/g) é dada pela área recoberta por cada molécula de gás, multiplicada pelo número de moléculas contida em V_M. Tomando os valores de V_M em CNTP, e considerando a adsorção de nitrogênio a 77K temos:

S_{BET} (m^2/g) = $4,37V_M$

O equipamento usado para as medidas de área superficial e distribuição de tamanho de poros ASAP 2000 da Micromeritcs.

3.4.8 – Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível

A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível do espectro depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado[65].

A absorção de radiação ultravioleta ou visível por uma espécie atômica ou molecular M pode ser considerada um processo em duas etapas, a primeira envolve uma excitação eletrônica, como mostrado na equação

$$M + hv \rightarrow M^*.$$

O produto da reação entre M e o fóton *hv* é uma espécie excitada eletronicamente, simbolizada por M*. O tempo de vida da espécie excitada é breve (10^{-8} a 10^{-9} s), sendo sua existência terminada por vários processos de relaxação, sendo este a segunda etapa.

O tipo mais comum de relaxação envolve a conversão da energia de excitação absorvida em calor, essa quantidade de energia térmica desprendida usualmente não é detectável. A relaxação pode ocorrer também pela decomposição de M* para formar novas espécies, processo este chamado de reação fotoquímica. Alternativamente a relaxação pode envolver reemissão de fluorescência ou fosforescência.

A absorção de radiação ultravioleta ou visível geralmente resulta da excitação de elétrons de ligação; como conseqüência, os comprimentos de onda dos picos de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligações nas espécies em estudo. A espectroscopia absorção molecular é, portanto, valiosa para a identificação de grupos funcionais em uma molécula.

A maioria das investigações espectrofotométricas de compostos orgânicos envolve a região de comprimento de onda maior que 185 nm, devido as dificuldades experimentais associadas com ultravioleta de vácuo ($\lambda > 185$ nm). Mas

a absorção de radiação visível e de ultravioleta de maiores comprimentos de onda são restritas a um número limitado de grupos funcionais, os chamados cromóforos. Cromóforo é um grupo insaturado covalente responsável pela absorção eletrônica, por exemplo, C=C, C=O ou NO_2.

Os espectros eletrônicos de moléculas orgânicas contendo cromóforos são normalmente complexos, porque a superposição de transições vibracionais com transições eletrônicas leva a uma combinação intrincada de linhas superpostas, portanto o resultado é uma banda larga.

Os elétrons que contribuem para a absorção por uma molécula orgânica são: (1) aqueles que participam diretamente na formação de ligação entre átomos; (2) elétrons não ligantes ou isolados externos que estão comumente localizados em átomos como oxigênio, halogênios, enxofre e nitrogênio.

As transições eletrônicas entre certos níveis de energia ocorrem por absorções de radiação. Os tipos de transições que podem ocorrer são: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$.

Para realizar as análises de espectrofotometria no UV-Visível utilizou o espectrofotômetroMulti Spec 1501 da Shimadzu.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados inicialmente os resultados referentes ao estudo da rota mais eficiente para preparação do óxido de zircônio, que juntamente com alumina gama servirá como suporte catalítico. A alumina gama foi fornecida pela Degussa. Em seguida serão mostrados os resultados das análises realizadas nas caracterizações feitas por meio de DRX, TG/DTA, PZ, SBET, HRTEM, TEM, XPS, TPR e STEM. Posto isto, para um melhor entendimento, os resultados serão divididos em tópicos, estes serão descritos com maior riqueza de detalhes a seguir.

4.1 - Otimização dos parâmetros Físico-Químicos.

A primeira etapa para o desenvolvimento deste trabalho consiste na busca das melhores condições físico-químicas de trabalho. Na formação do suporte catalítico ou catalisadores, estes parâmetros são de grande valia, onde a área especialmente para este trabalho será a diretriz na otimização dos parâmetros.

O primeiro passo nesta busca foi obtido através da evolução térmica do ZrO_2 obtidos por intermédio de difração de raio X das amostras calcinadas em diferentes temperaturas durante 1 hora (isoterma), representadas na Figura 4.1. Pode-se notar que a partir de 900°C dá se o inicio a fase monoclínica. Para esse primeiro teste a razão de aquecimento foi mantida constante com valor de 10 ^{o}C/min. A importância do estudo do intervalo de temperatura onde há manutenção da fase tetragonal da-se devido a platina se fixar preferencialmente no plano (111), segundo JUNG[66]. Esta informação é de grande valia na preparação dos futuros catalisadores.

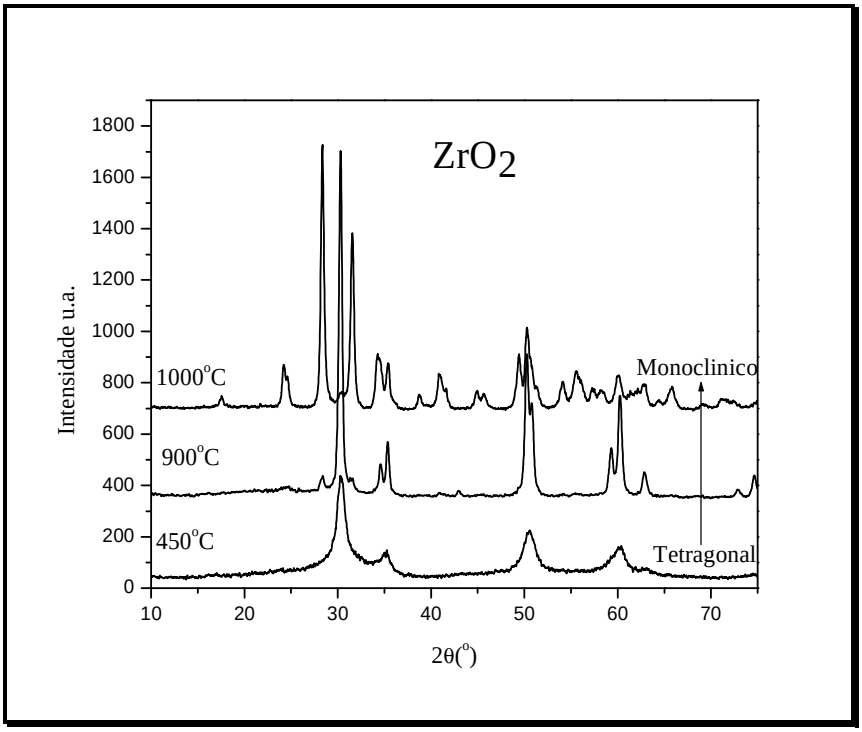


FIGURA 4.1: Difratograma de Raios X (DRX) do ZrO_2, onde o material foi tratado a diferentes temperaturas, com a mesma razão de aquecimento (10°C/mim).

A manutenção da fase tetragonal também se mostrou importante devido a sua alta área superficial, especialmente quando comparado à fase monoclínica, como pode ser observada na tabela 4.1.

Um outro parâmetro importante para este trabalho é a razão de aquecimento, pois dependendo do seu valor as áreas superficiais dos materiais são alteradas, como pode ser observada na tabela 4.1, isto se deve a velocidade com que o material se cristaliza. Um estudo dentro da faixa de temperatura de trabalho foi realizado, onde através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 [64] , obteve-se as áreas superficiais e com o auxílio da equação de Scherrer[63], obteve-se o valor médio do diâmetro de cristalito, como mostra a Tabela 4.1.

O resultado sugere, para o objetivo do trabalho, o uso da razão de aquecimento igual a 10°C/mim, com o material na fase tetragonal obtida a 450 °C.

TABELA 4.1: Variação da área superficial (S_{BET}) em função da temperatura

Material t-tetragonal m-monoclínico	Temperatura (ºC)	Razão aquecimento (ºC/mim)	Diâmetro cristalito DC (Å)	S_{BET} m^2/g
t-ZrO_2	450 ± 1	5 ± 0,01	98,08 ± 0,01	30,61 ± 0,05
t-ZrO_2	**450 ± 1**	**10 ± 0,01**	**100,57 ± 0,01**	**38,52 ± 0,04**
t-ZrO_2	450 ± 1	30 ± 0,01	80,11 ± 0,01	34,98 ± 0,04
t-ZrO_2	700 ± 1	5 ± 0,01	596,83 ± 0,01	9,48 ± 0,05
t-ZrO_2	700 ± 1	10 ± 0,01	597,53 ± 0,01	21,47 ± 0,06
t-ZrO_2	700 ± 1	30 ± 0,01	760,61 ± 0.01	17,27 ± 0,06
m-ZrO2	1000 ± 1	5 ± 0,01	938,32 ± 0.01	5,94 ± 0,04
m-ZrO_2	1000 ± 1	10 ± 0,01	1133,66 ± 0.01	10,24 ± 0,06
m-ZrO_2	1000 ± 1	30 ± 0,01	1059,23 ± 0.01	6,48 ± 0,05

Definidas as pré-condições térmicas para a preparação do ZrO_2, o mesmo procedimento não se fez necessário para alumina gama, devido a estabilidade do material frente a temperatura de trabalho [67- 69.]

A segunda etapa visa o estudo da estabilidade e viabilidade eletrostática dos materiais, frente ao ambiente de trabalho (aquoso) objetivando uma maior interação eletrostática entre os materiais.

A estabilidade da solução no meio reacional é o fator principal para que haja viabilidade na formação do suporte catalítico. Uma suspensão é considerada estável quando não ocorre aglomeração, coagulação ou floculação das partículas[70]. A cinética do sistema indica que partículas submetidas a aumento de temperatura, leva a um aumento nos movimentos térmicos, o que aproximara as partículas levando a formação de aglomerado. A presença de aglomerados inviabiliza a formação do suporte catalítico, nos moldes do objetivo deste trabalho, deste modo à temperatura de trabalho foi mantida constante a 25°C.

Segundo GOLVEIA[70] e YANG[71] a estabilidade em meio aquoso é atingida a partir de um valor mínimo de potencial zeta, que deve ser superior a 20 mV, em módulo. Os valores de potencial zeta para os materiais são mostrados na Figura 4.2.

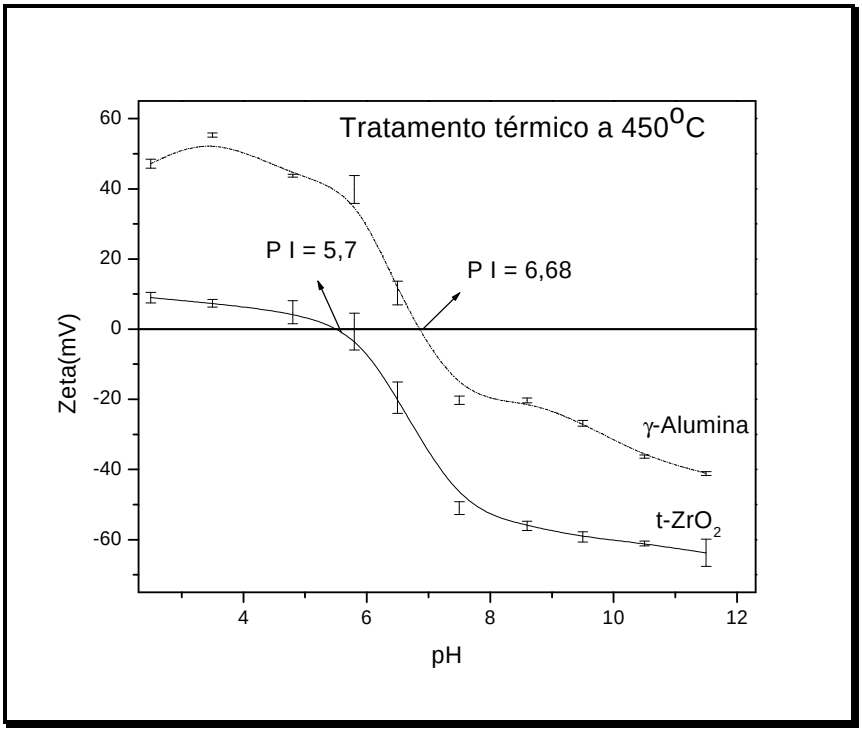


FIGURA 4.2: Potencial zeta dos óxidos precursores do suporte catalítico, tratado térmica e individualmente a 450°C.

Os valores de potencial zeta em função do pH dos óxidos em meio aquoso, indicam a região com maior possibilidade de haver interações eletrostáticas entre os óxidos. Os possíveis pontos estão em pH 6,11 e pH 6,50. O problema é que para ambos os valores de pH, os óxidos estão na região de floculação[72, 73] além do que para cada valor de pH há sempre um óxido com valor de potencial zeta muito baixo, ver Tabela 4.2. Os baixos valores de potencial zeta indicam que o caminho adotado para a formação do suporte catalítico, no modelo idealizado, tornou-se inviável. A partir deste ponto fez-se necessário à busca por uma rota alternativa envolvendo o ZrO_2. e a alumina gama.

TABELA 4.2: Tabela com valor de potencial zeta dos precursores na região de floculação.

Material calcinado (450° C)	pH	Zeta (mV)
γ- Al_2O_3	6,11	27,88
ZrO_2	6,11	-9,99
γ- Al_2O_3	6,50	11,02
ZrO_2	6,50	-20,95

A rota alternativa mais viável foi o uso da resina polimérica de zircônio, pois após a calcinação esta resina tornou-se o óxido de estudo.

Iniciou-se esta rota alternativa através da análise dos valores de potencial zeta da resina e da alumina não calcinada, tendo como objetivo entender o comportamento destes materiais frente à variação de pH em meio aquoso. O resultado mostrou-se adequado para a finalidade do trabalho, ver Figuras 4.3 onde em pH 7,6 tem-se para resina de zircônio o valor de ζ = -19,90mV e para γ-Al_2O_3 ζ = 20,51 mV.

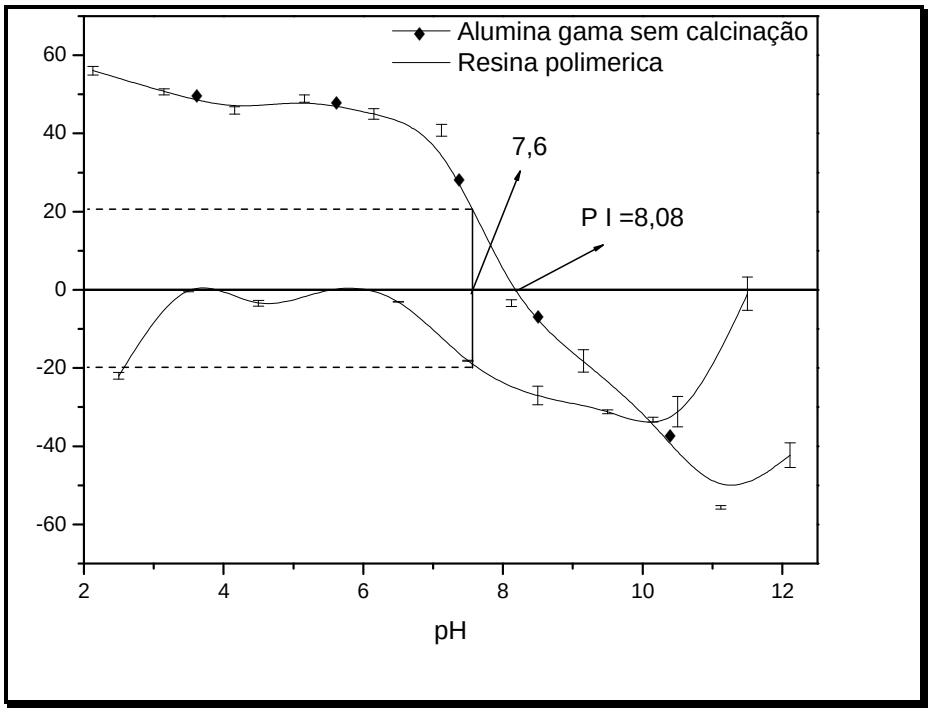


FIGURA 4.3: (a)Variação do potencial zeta da resina polimérica e (b): Variação do potencial zeta da gama Alumina em função do pH.

Os valores de potencial zeta encontrados para pH 7,60 indicam a possibilidade de uma boa interação eletrostática entre os materiais, ver Figura 4.3. A superfície da resina de zircônio apresenta comportamento de ácido de Brönsted-Lowry[74] frente o meio aquoso, a superfície da resina está carregada negativamente em solução aquosa, devido principalmente aos grupos carboxílicos desprotonados. O processo contrário ocorre com a γ-Al_2O_3 que apresenta comportamento básico (Brönsted-Lowry) frente ao meio, conseqüentemente apresentando superfície carregada positivamente.[75]

Outro fator relevante foi à magnitude do valor mínimo do potencial zeta, indicando estabilidade no sistema.

A mudança do ponto isoelétrico do material formado após o tratamento térmico, ver Figura 4.4, indica que a adição da zircônia modificou a superfície da alumina, sendo um indicativo indireto da formação do suporte catalítico.

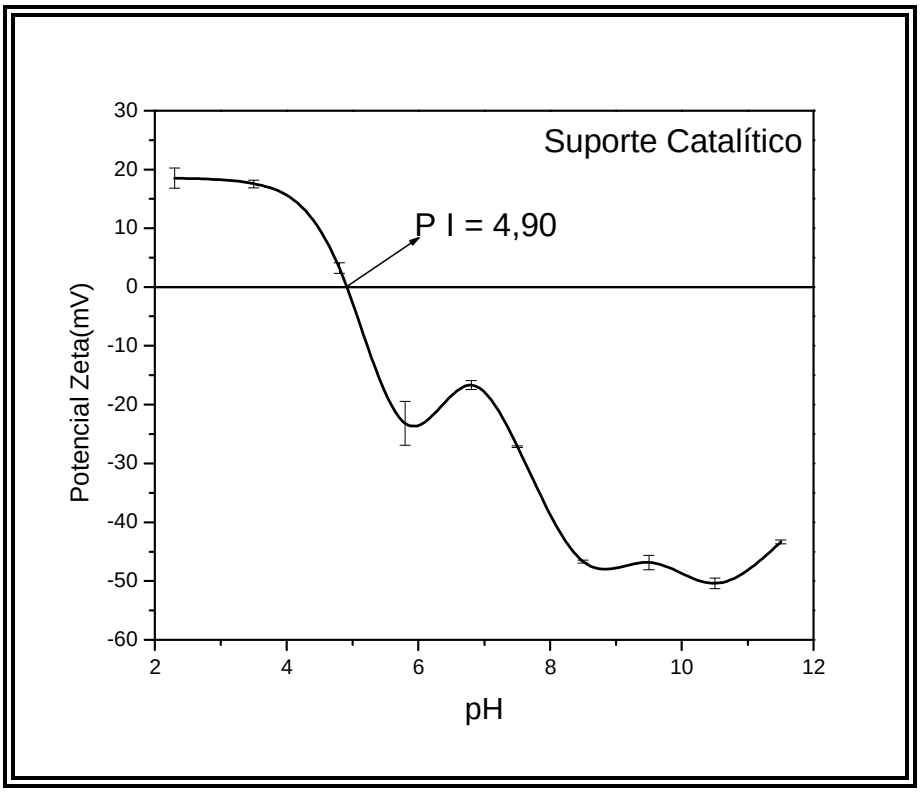


FIGURA 4.4: Medida de potencial zeta para o suporte catalítico formado

Após o estudo das condições necessárias para a formação do suporte catalítico, fez-se necessário o estudo das atividades catalíticas dos precursores, tendo assim inicio a terceira etapa do processo.

O suporte catalítico possui como precursores o ZrO_2 e γ-Al_2O_3, que podem ser utilizados como suporte catalítico ou catalisadores[76,] por isso fez-se necessário o estudo das características catalíticas dos mesmos. Os sítios catalíticos deste estudo serviram de base para comparação com os sítios catalíticos do material formado posteriormente, deste modo evitando-se atribuir atividades catalíticas indevidas aos catalisadores formados. Para medir os sítios catalíticos foi usado a piridina (PY).

As atividades catalíticas podem ser medidas pelos sítios ácidos presentes na superfície dos materiais, segundo ZHU[76] , onde ambos os sítios (Lewis

e Brönsted), estão presentes nos materiais precursores e tendem a diminuir com o aumento da temperatura, indicando uma possível limitação, mas podem co-existir concomitantemente com os novos sítios ácidos que serão formados na preparação dos novos materiais.

A adsorção de PY na superfície de ambos os precursores foi inicialmente analisada com o auxilio do valor do potencial zeta em função do pH, o qual indicou a influência apenas na superfície do ZrO_2, Figura 4.5, o que segundo VIGUÉ[77] a alumina tem preferência pela troca do OH de superfície pelo Cl^-, que é usado como eletrólito (mMol KCl) na solução.

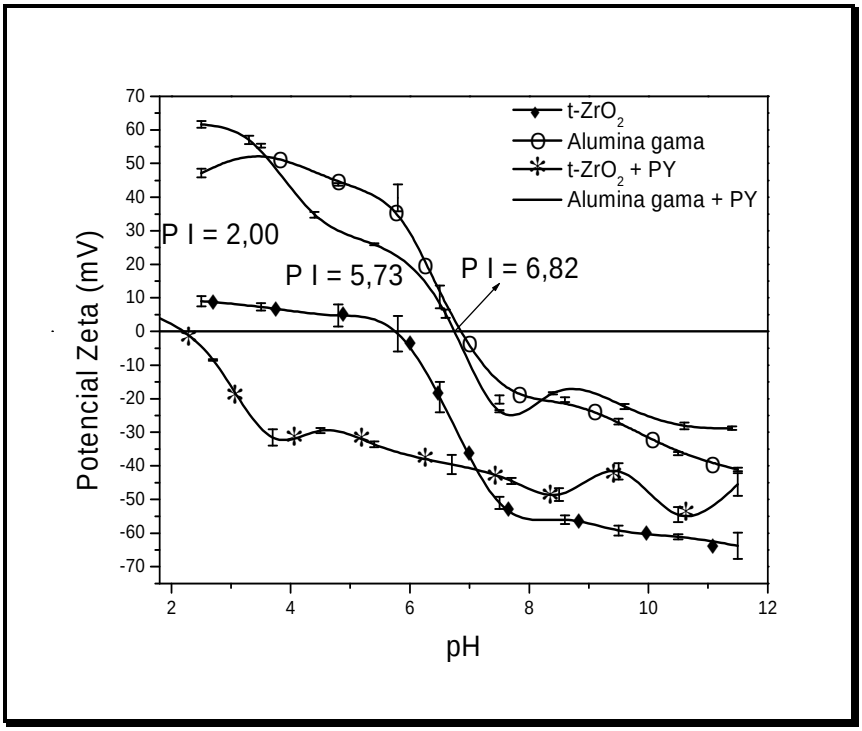


FIGURA 4.5: Valores de potencial zeta dos precursores, adsorvidos com piridina em meio aquoso.

A Figura 4.5 mostra que a adsorção da PY a superfície do ZrO_2 tornou-a mais carregada negativamente, este fato é coerente com adsorção de uma ácido de Brönsted-Lowry (duro) (Tabela 4.3) em sítios basicos de Brönsted-Lowry[78] (duros), presentes no óxido. A troca entre as bases duras, no sentido da água para a piridina, ver Figura 4.7(b) e não no sentido contrário, indica que os sítios ácidos de Brönsted-Lowry presente na ZrO_2 têm maior afinidade pela PY.

TABELA 4.3: Valores dos $pK_{(s)}$ dos ácidos conjugados (aH)[79]

SOLVENTE	pK_{aH}
Água	-1,74
Piridina (PY)	5,20

A adsorção da PY nos sítios do ZrO_2, foi confirmada pelos dados de UV-vis, ver Figura 4.6, onde houve um deslocamento do pico de absorção da PY coordenada da região de maior energia para menor energia, esta mudança de energia é indicativo da transferência de elétrons da piridina livre para o ZrO_2 através dos sítios superficiais. Os picos da piridina livre em 225 nm estão de acordo com a literatura[65].

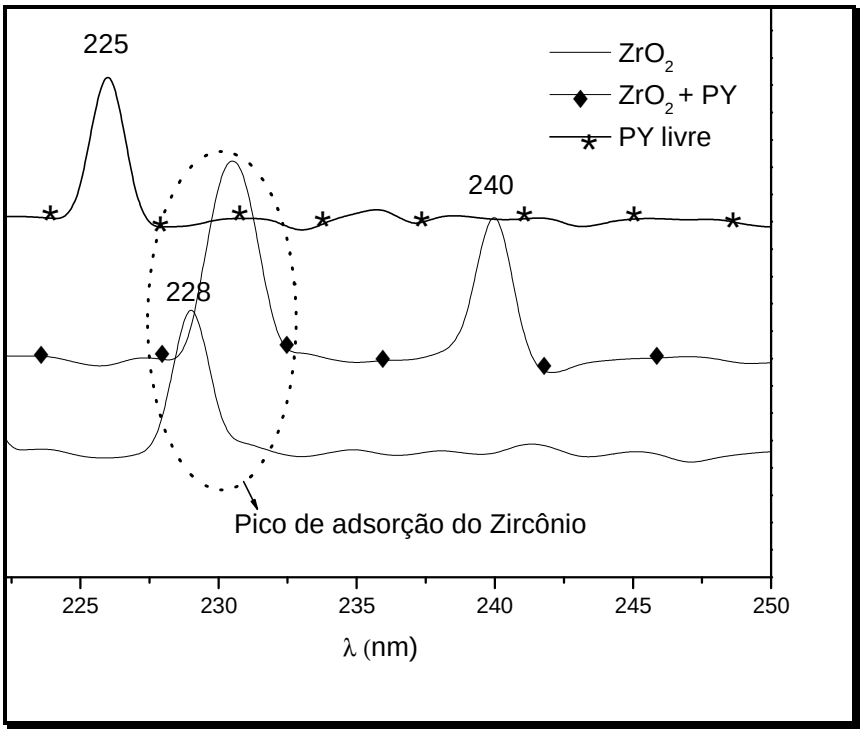
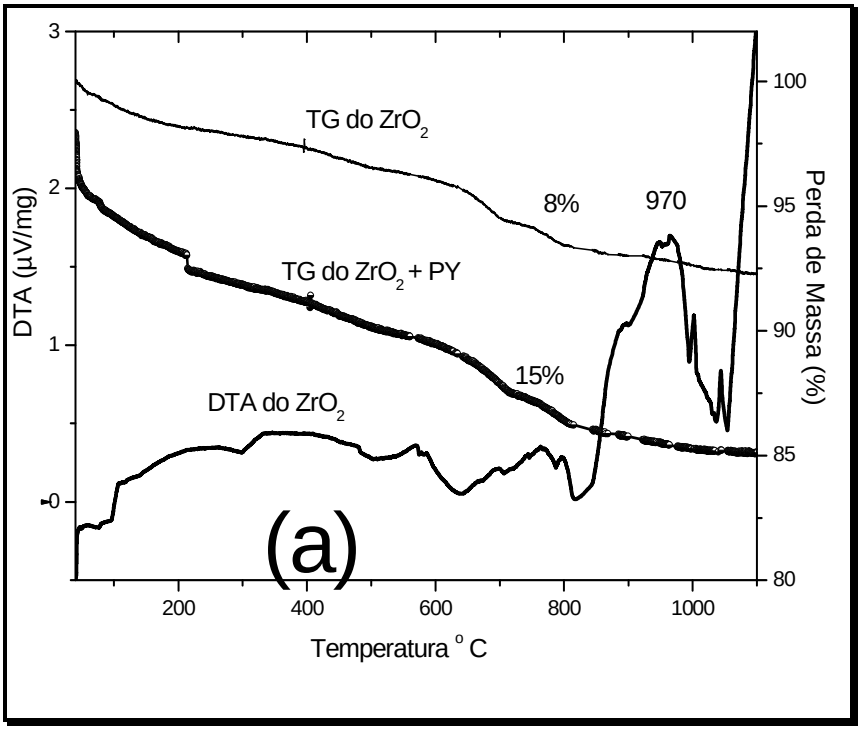


FIGURA 4.6: Espectro de UV para PY livre e coordenada ao ZrO_2 em meio aquoso.

A piridina coordena fortemente nos sítios catalíticos, especialmente onde a água esta adsorvida quimicamente (ausência do pico endotérmico em 214,36 ^oC na Figura 4.7(b)) e com menor intensidade nos sítios catalíticos onde a água adsorve fisicamente(pequena presença do pico endotérmico em 78,46 ^oC , ver Figura 4.7(b)). Observa-se que há uma perda de 7% a mais de massa quando a PY esta adsorvida, o que confirma a teoria, Figura 4.7(a).



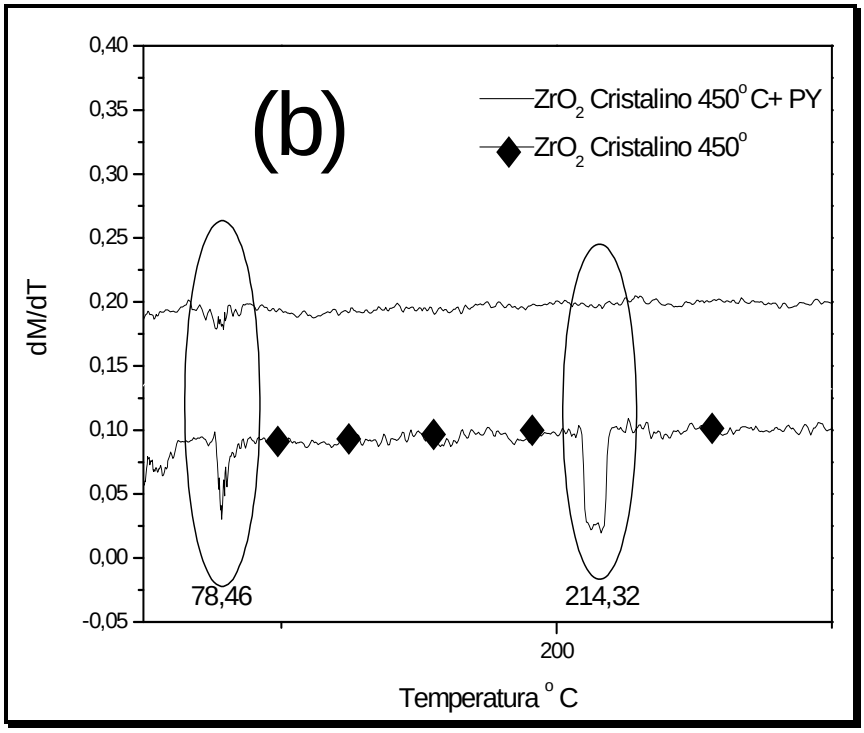


FIGURA 4.7: (a) Análise térmica da superfície do ZrO_2 e (b) Variação das massas em função da temperatura, para o material cristalino e cristalino com adsorção de PY.

O DTA mostra um pico exotérmico na região de 970 ^{o}C, Figura 4.7 (a), o que esta de acordo com o tratamento térmico, onde a mudança de fase inicia-se a 900°C.

Os resultados sugerem que o melhor caminho para a formação do suporte catalítico vem do uso da resina polimérica e da alumina gama não calcinada, que é estável em meio aquoso80, tendo como razão de aquecimento 10°C/mim, além do que faz-se necessário um especial cuidado com o comportamento dos sítios catalíticos dos materiais que serão preparados: suporte catalítico e os catalisadoras. Entretanto os testes com a piridina indicam a possibilidade da formação de novos sítios catalíticos, especialmente na ausência de cloreto no meio reacional.

4.2 - Suporte Catalítico

A formação do suporte catalítico foi inicialmente analisada por intermédio da difração de raios X das amostras. Pode-se notar apenas a presença da alumina gama para a fração mássica de 10% em peso de Zircônio, ver Figura 4.8.

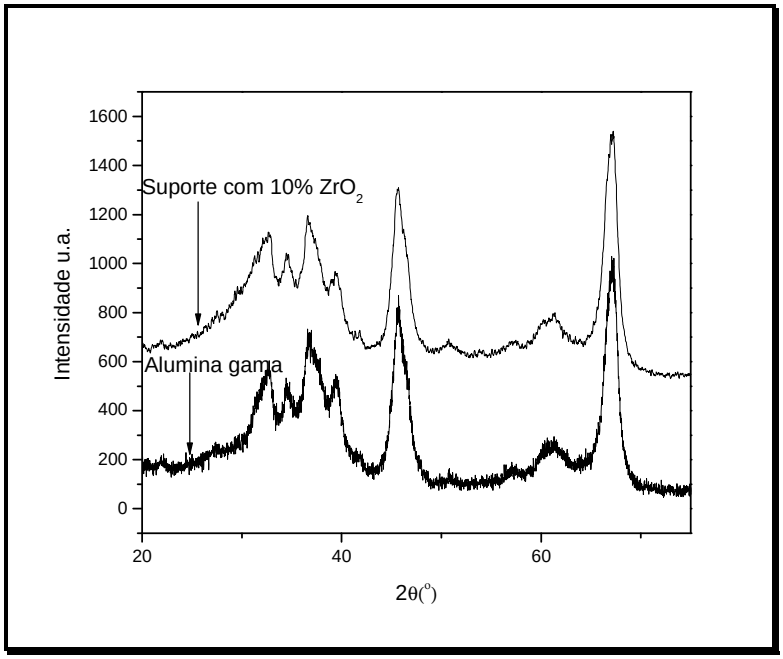


FIGURA 4.8: Padrão de DRX da variação mássica de ZrO_2.

A ausência dos picos de difração referentes ao ZrO_2 pode estar indicando baixa sensibilidade do equipamento para esta analise ou formação de uma solução sólida de Zr-O-Al amorfa[53,81,82],portanto justificando o não aparecimento dos picos do ZrO_2. A sensibilidade do equipamento de DRX mostrou-se suficiente, ver Figura 4.9. Para justificar esta afirmativa preparou-se uma mistura mecânica de óxidos realizadas em um almofariz de ágata, em diferentes

concentrações de óxido de zircônio na fase monoclínica em γ-Al_2O_3, com o intuito de se detectar a formação das fases no sistema cuja fração mássica é muito baixa.

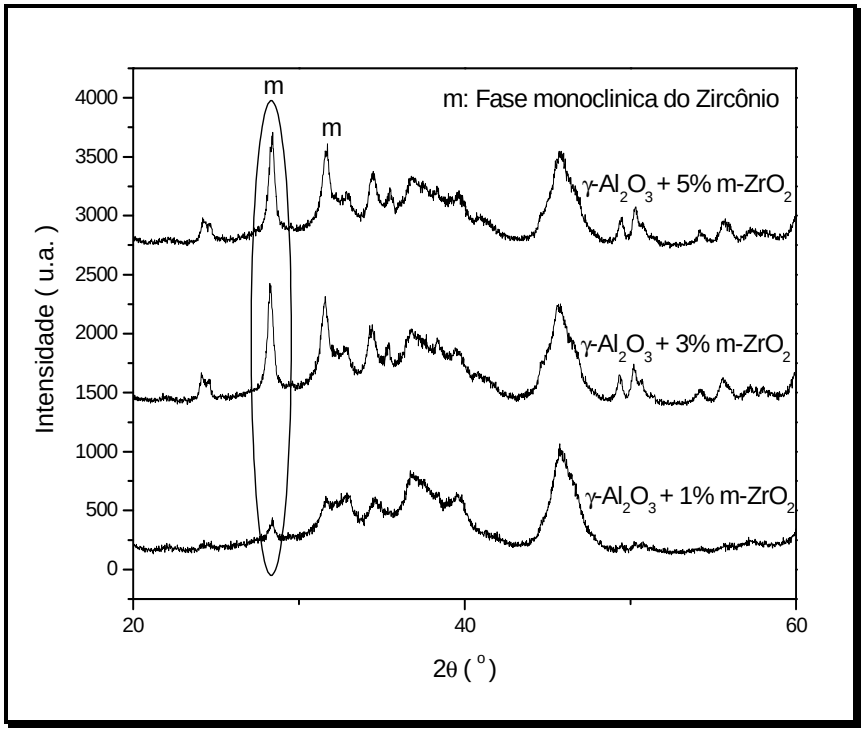


FIGURA 4.9: Padrão de DRX da variação mássica de ZrO_2.

A concentração de zircônio na superfície foi analisada com o auxilio do DRX, onde se observou que a solução sólida esta presente ate a fração mássica de 23%, onde após esta porcentagem houve a formação de fase adicional, ver Figura 4.10.

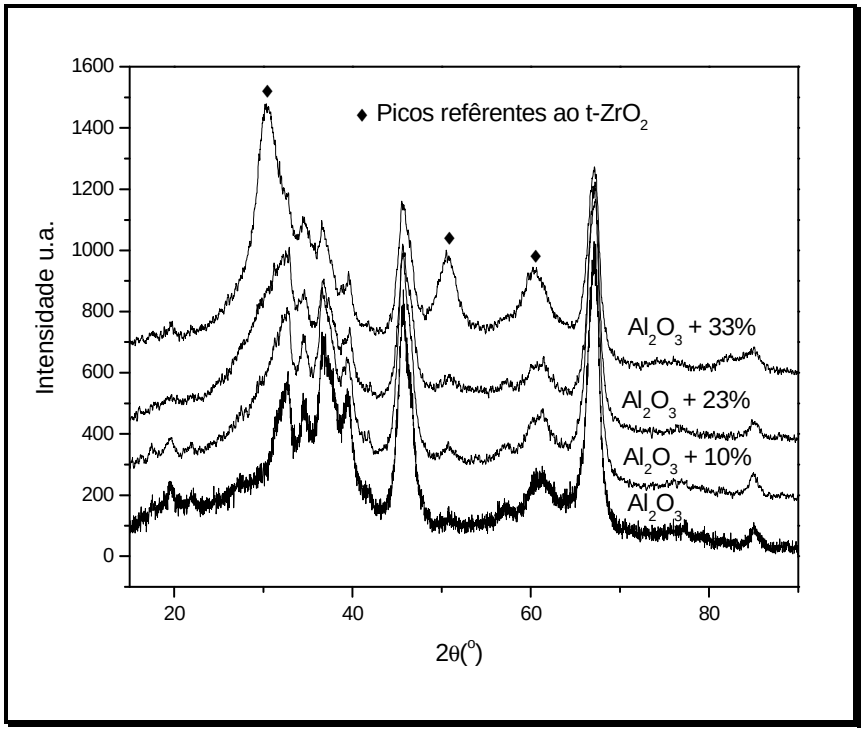


FIGURA 4. 10:Padrão de DRX da variação mássica de ZrO_2.

A solução sólida formada terá uma porcentagem especifica em peso para o total recobrimento, que será dependente da área superficial do suporte usado, Figura 4.10. Esta informação foi confirmada por DAMYANOVA[53] , que usou o mesmo suporte e obteve resultados próximos, na faixa de 12,2-17,1 W%(porcentagem em peso) e após esta concentração é formada a fase cristalina com a cobertura total a 28,6 W% . A Figura 4.11 ilustra o modelo proposto para a solução sólida, onde após 33% iniciara a segunda fase, na qual mantido o modelo original, passara de solução sólida para uma estrutura do tipo “core Shell”.

Optou-se por preparar o suporte catalítico com o mínimo de solução sólida, porque segundo GUO[83] a baixa porcentagem em peso melhora a área superficial.

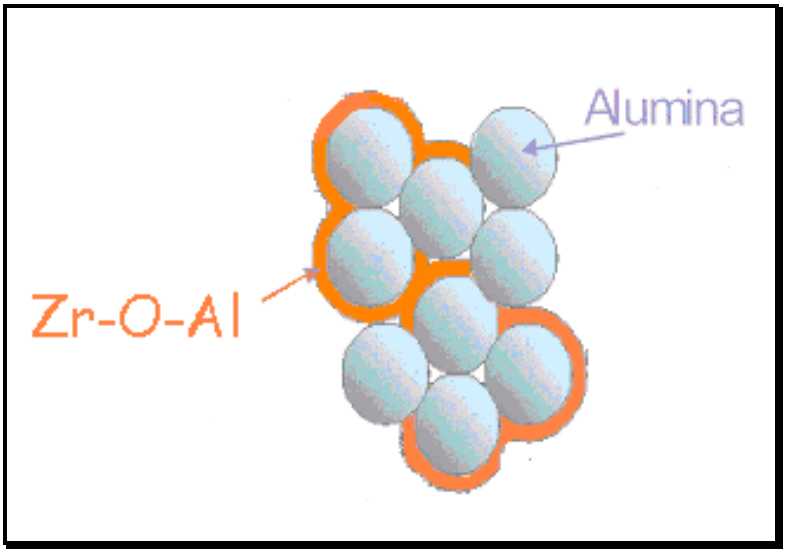


FIGURA 4.11: Imagem idealizada para solução sólida.

A solução sólida possui ligação Zr-O-Al, que altera o estado de oxidação do zircônio, quando comparado ao ZrO_2, estabilizando o novo sistema[53]. A ligação Zr-O-Al altera a energia de ligação, o que pode ser observado pelos dados de XPS, ver Tabela 4.4, onde se observa que a energia de blindagem do Zr $3d_{5/2}$ da amostra rica em zircônio possui valor de 182.1 eV, coerente com os valores de blindagem do Zr^{4+} observado na literatura[84], a diminuição na porcentagem de Zr na solução leva a um suave aumento no valor de blindagem, passando a 182.4 eV, o que pode estar indicando alteração no estado de oxidação do Zr^{4+}, especialmente em baixas percentagem de zircônio na solução.

TABELA 4.4: Energia de ligação para zircônia obtida por XPS.

ZrO_2 (% peso)	**$Zr^{4+}/(Al^{3+} + Zr^{4+})$**	**Zr $3d_{5/2}$**	**O 1s**
10	0,081	182,4	534,0
23	0,200	182,0	534,1
33	0,260	182,1	534,2

As razões iônicas $Zr^{4+}/(Al^{3+} + Zr^{4+})$

A ligação formada entre o Zr-O-Al na solução sólida, permite a estabilização do sistema, especialmente devido à manutenção da baixa da energia superficial, inibindo o crescimento[85- 88].

A estabilidade do sistema pode ser notada quando se observa o tratamento térmico do material com o auxilio do DRX, como mostra a Figura 4.12.

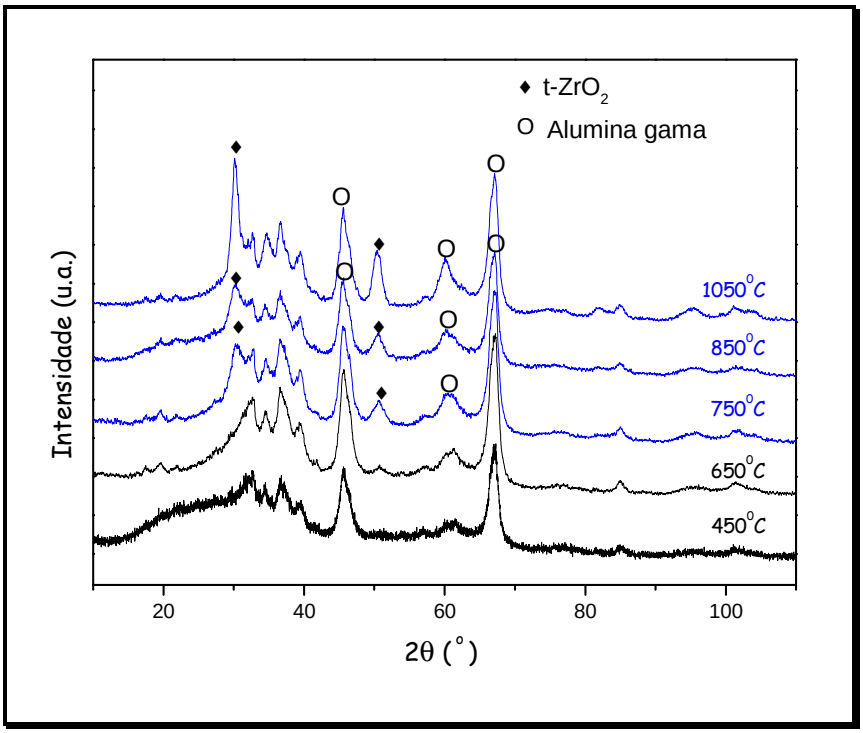


FIGURA 4. 12: Padrão de DRX do tratamento térmico.

Os dados de DRX da Figura 4.12 nos indicam que o t-ZrO_2 foi mantido estável até 1050 °C. A partir de 650°C iniciou-se um colapso neste sistema devido a energia térmica ultrapassar o limite da tensão superficial.

A temperatura critica (TC) para a manutenção do suporte catalítico sem a formação da fase adicional foi de 650°C, onde segundo NISTOR[89] a separação e cristalização da fase que ocorre nesta temperatura são dependentes da composição.

Após a temperatura critica inicia-se a formação de um sistema bifásico, Figura 4.13, devido a coalescencia dos materiais, o que minimiza a energia de superfície.

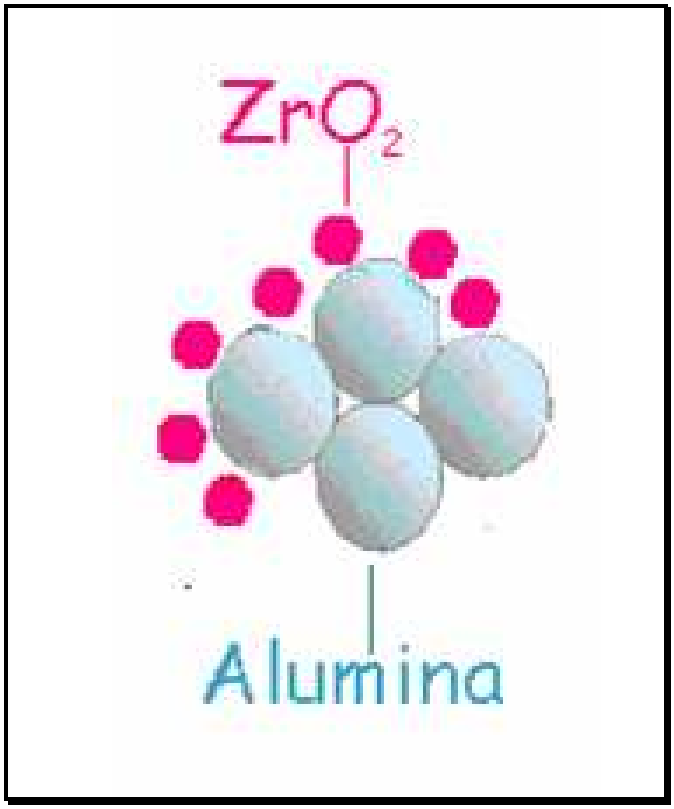


FIGURA 4.13: Modelo proposto para o sistema bifásico formado após a temperatura crítica.

Os dados de XPS da Tabela 4.5, mostram um aumento da percentagem(%) atômica do Alumínio e concomitantemente uma diminuição na percentagem de Zircônio a superfície do material, estão de acordo com o modelo proposto.

TABELA 4.5: Energia de ligação para o material formado após a temperatura crítica obtida por XPS

Material	Temperatura (^{o}C)	Al (% atomica)	Zr (% atomica)
Suporte Catalítico	450	23,02	2,03
Suporte Catalítico	1050	28,63	1,35

O suporte catalítico manteve valores altos para as áreas superficiais, ver Figura 4.14, o que segundo MOREAU[89] catalisadores com alta área superficial tem alta influência nos resultados. O alto valor relativo da área superficial observado quando comparado à alumina, Figura 4.14 reflete a baixa influência do Zircônio na área total. O diâmetro médio de poro do suporte catalítico possui valor de 12,97nm.

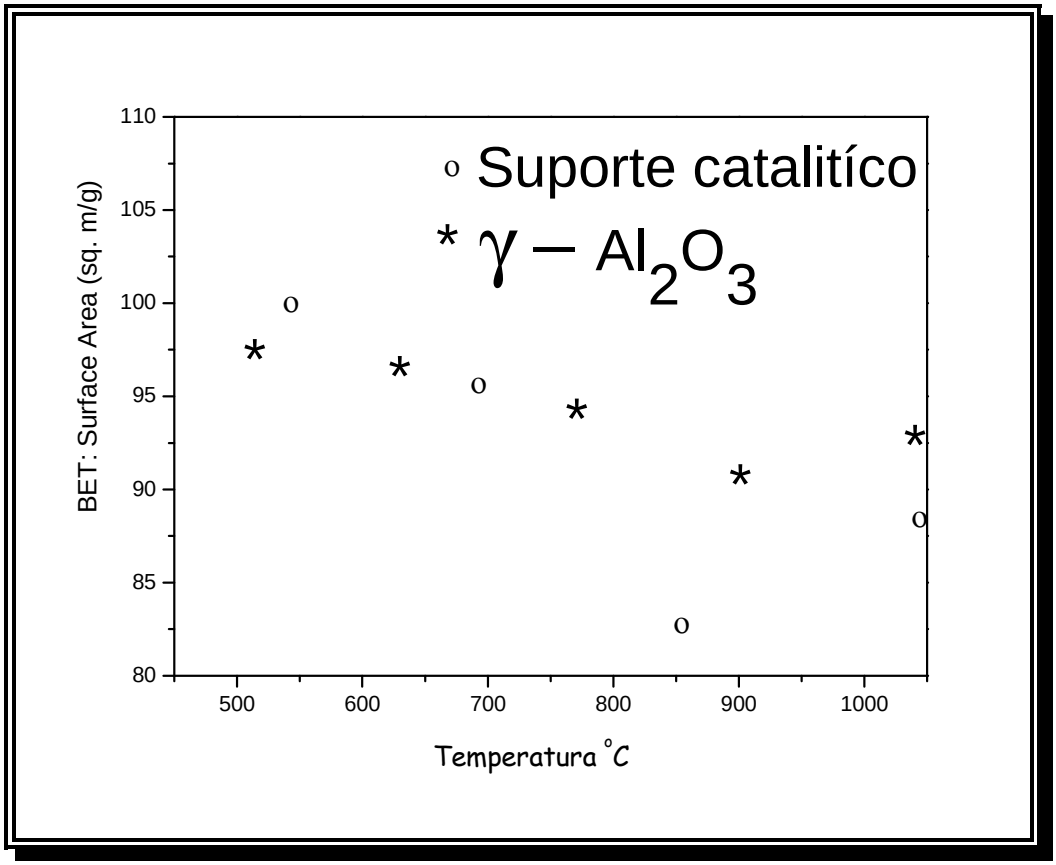


FIGURA 4.14: Variação da área superficial do suporte catalítico comparado a gama-alumina em função da variação da temperatura.

O aparecimento da fase adicional no material após a temperatura critica (TC) deveria implicar no aparecimento de um pico exotérmico na mesma região, o que não foi observado, ver Figura 4.15(b), indicando que o material possui muito pouco Zircônio, o que tornou imperceptível o pico exotérmico referente à passagem do zircônio amorfo a cristalino.

A presença do zircônio na superfície da alumina indica a criação de sítios de menor energia, estes sítios diminuem os processos exotérmicos presentes na superfície do material, o que pode ser observado quando comparamos os DTA(s) das Figuras 4.15(a) e 4.15(b).

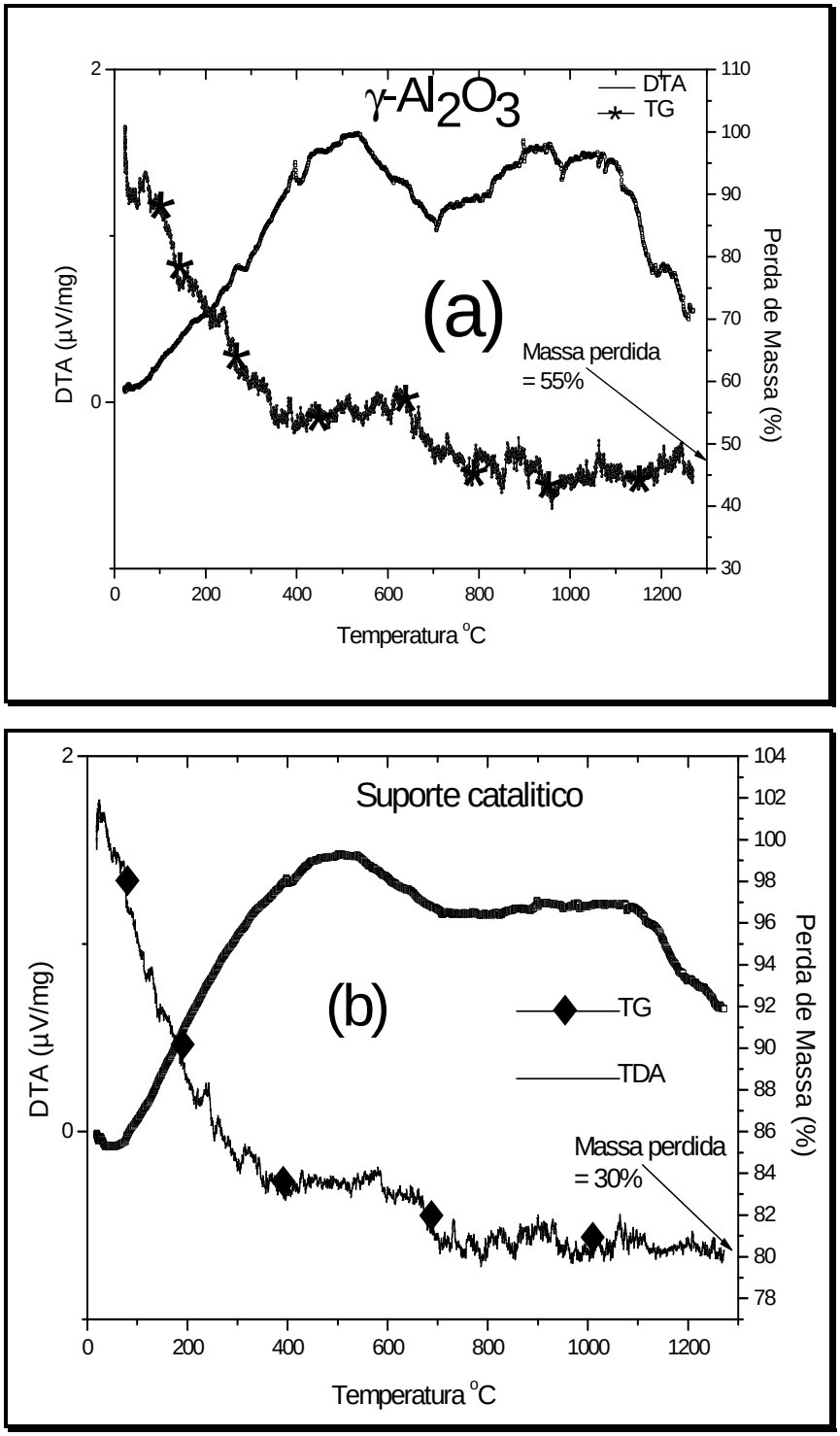
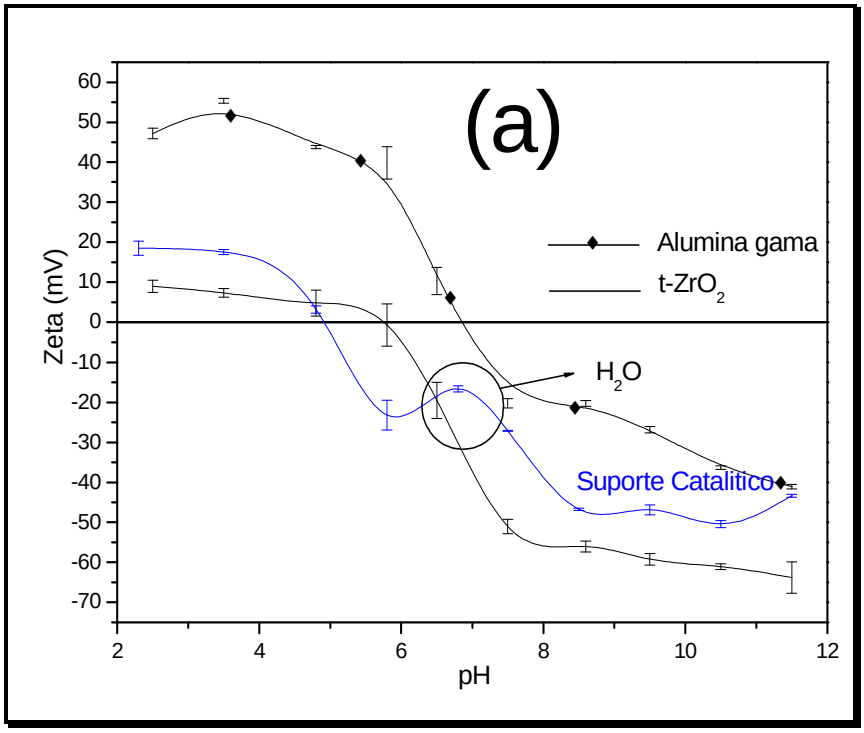


FIGURA 4.15: (a)TG/DTA da alumina gama e (b) TG/DTA do suporte catalítico.

Os dados de TG indicam uma grande variação de perda de água superficial (25%), quando comparamos a gama alumina e o suporte catalítico, Figura 4.15(a) e 4.15(b), o que segundo PERI[90] esta perda de água pode auxiliar na melhorara o suporte catalítico. A perda de água induz o aumento do caráter nucleofilico na superfície do material[76].

A alumina, base do suporte catalítico, apresenta em sua superfície sítios ácidos e básicos[91], a deposição em sítio ácido de alumina gama já foi reportada na literatura[80], porem não para ZrO_2 , contudo os resultados obtidos com o auxilio do potencial zeta indicou que houve a adição nos sítios básicos da alumina gama, quando se segue a rota da resina polimérica ver Figura 4.16(a), onde o ponto isoelétrico deslocou-se para pH mais ácido, porem para a mistura de óxidos, procedimento descartado para este trabalho devido a baixa estabilidade do ZrO_2, ver Figura 4.2, pode-se observar os resultados obtidos na literatura[80] (Figura 4.16(b)).



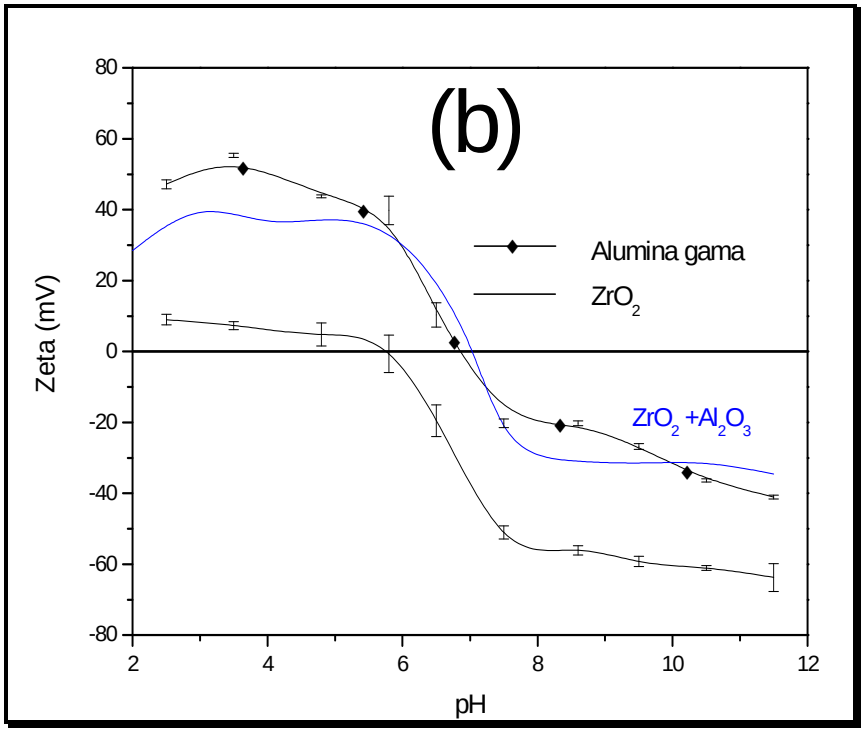


FIGURA 4.16: (a) Potencial zeta do suporte catalítico e (b) Potencial zeta da mistura de óxidos

O suporte catalítico apresenta uma diminuição sensível na estabilidade em pH na região de 7, este aumento na floculação do sistema é devido à adsorção

de água nos sítios do suporte catalítico. Esta tendência também é seguida para materiais com espessura maior, como observado na Figura 4.17.

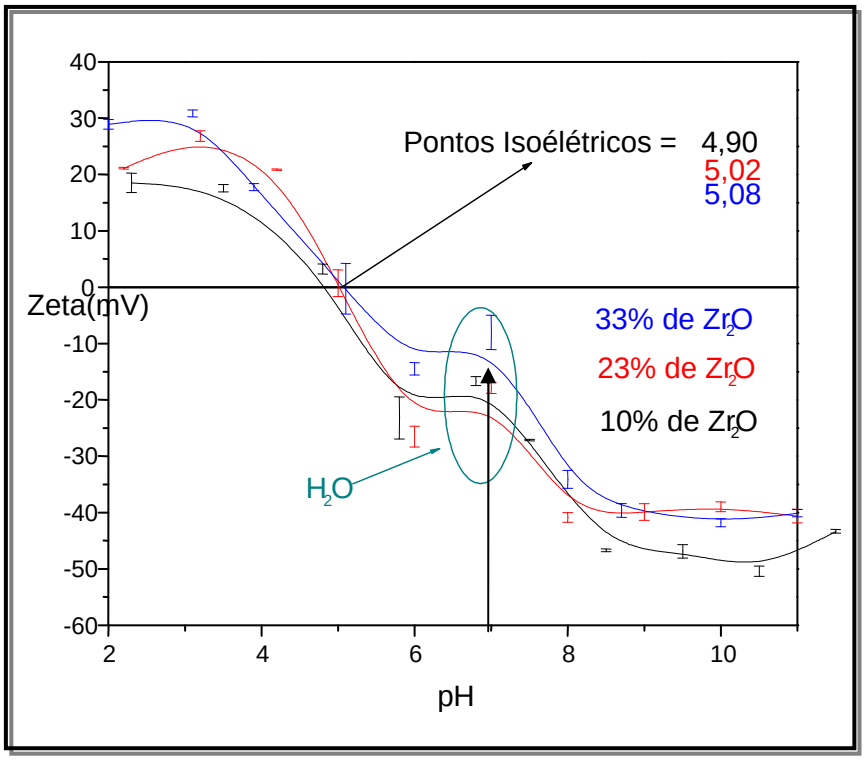


FIGURA 4.17: Valores de potenciais Zetas dos materiais com diferentes espessuras.

A espessura da camada, apesar de ainda não estar bem entendida, interfere na superfície dos materiais formados, isto se deve em especial a influência do zircônio presente na superfície. A tendência de aumento da espessura leva o ponto isoelétrico a valores de pH mais básicos, indicando um aumento nos sítios básicos dos suportes (Figura 4.17).

A adsorção de água a superfície foi constatada nos materiais, independente da espessura que as mesmas possuam como mostra a Figura 4.17.

A água em região de pH próximo de 7, possui constante de dissociação muito baixa, tornando possível a adsorção da mesma á superfície do material, como base de Lewis. Quando isto ocorre, há uma alteração na densidade eletrônica da água, isto se deve a polarização da água (constante dielétrica igual a 78), causando um aumento na interação eletrostática entre a superfície e o meio. O caráter iônico da água induz a formação de pontes de Hidrogênio levando ao aumento da floculação[76]. A Figura 4.18(a) ilustra o modelo proposto para o aumento da floculação.

A piridina foi usada inicialmente para analisar o comportamento dos sítios catalíticos na superfície do suporte catalítico, porem passou a evitar o processo de floculação, ver Figura 4.19.

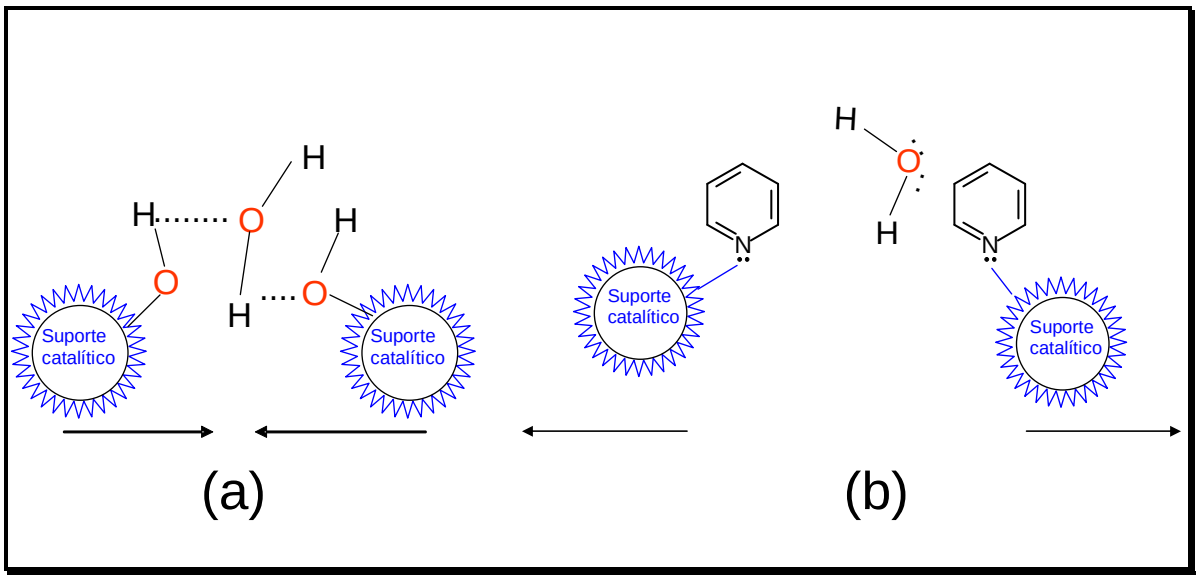


FIGURA 4.18: (a) Modelo proposto onde à água é adsorvia a superfície do suporte catalítico causando aumento na floculação e (b) Modelo proposto onde à PY é adsorvia a superfície do suporte catalítico causando diminuição na floculação.

A adsorção da PY deslocou o ponto isoelétrico para valores de pH mais básico, o que indica que a PY adsorveu em sítios ácidos do suporte catalítico (Figura 4.19).

A adsorção da piridina além de deslocar o ponto isoelétrico, diminuiu a floculação na região de pH próximo de 7, especialmente devido ao menor caráter iônico quando comparado ao da água. A adsorção da piridina foi confirnada pela analise de TG/DTA do material, onde se observou um pico exotérmico em 309°C, referente a piridina além do que o TG indicou um aumento na perda de massa de 5,5%, passando de 80%, Figura 4.15(b), para 85,5% com adsorção da piridina ver Figura 4.20.

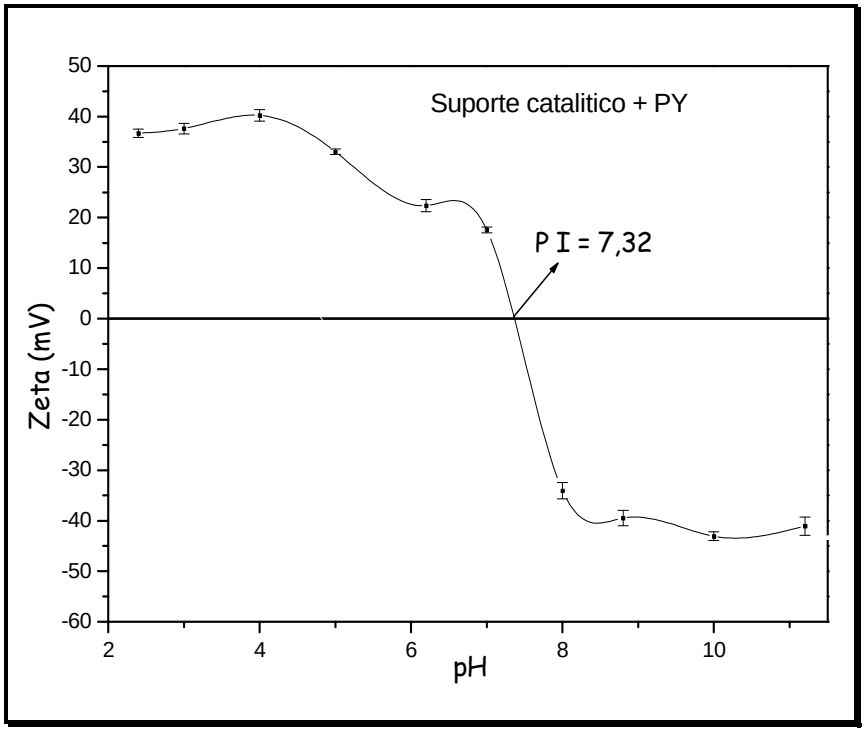


FIGURA 4.19: Potencial zeta do suporte catalítico e do suporte catalítico com PY adsorvida**.**

A diminuição da região de floculação é importante, pois é nela que ocorre geralmente a melhor região para formação dos materiais, o que foi confirmado por GEUZENS[92]

A adição de PY ao suporte diminui consideravelmente a floculação no sistema. A região de floculação passa de intervalos de pH na faixa de 4,5-8,5 a 7,0-8,0.

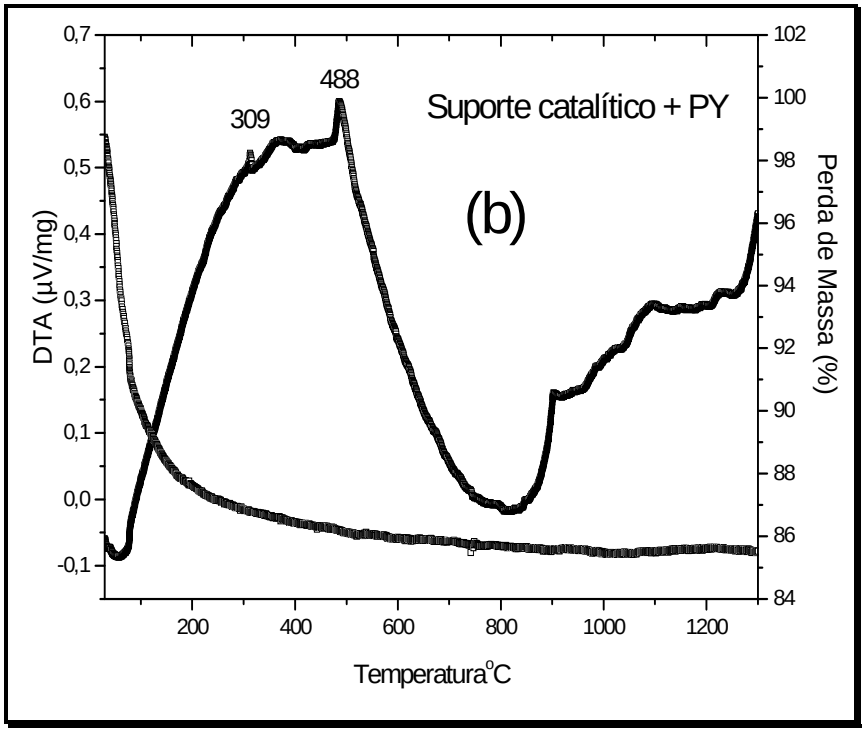


FIGURA 4.20: TG/DTA do suporte catalítico com PY adsorvida à superfície.

A rota usada na preparação do suporte catalítico permite a escolha do tipo de suporte a ser utilizado, solução sólida ou material bifásico. O uso do método sol gel tradicional, onde a única opção que existente era a formação de materiais com presença de fase. Outra grande vantagem desta rota é o controle da espessura da solução sólida apenas controlando a não saturação do zircônio na superfície.

Foi observado que a piridina além de indicar os sítios catalíticos presentes à superfície do suporte catalítico, também é capaz de diminuir a floculação no meio reacional, o que permite uma melhor estabilidade ao suporte catalítico.

O suporte catalítico formado, ainda manteve alta área superficial, o que é de grande valia para a formação de catalisadores.

4.3 Suporte catalítico com incorporação da Platina (Catalisador).

A incorporação da platina, para este trabalho, foi feita sobre o suporte catalítico: sobre a solução sólida. (Figura 4.21).

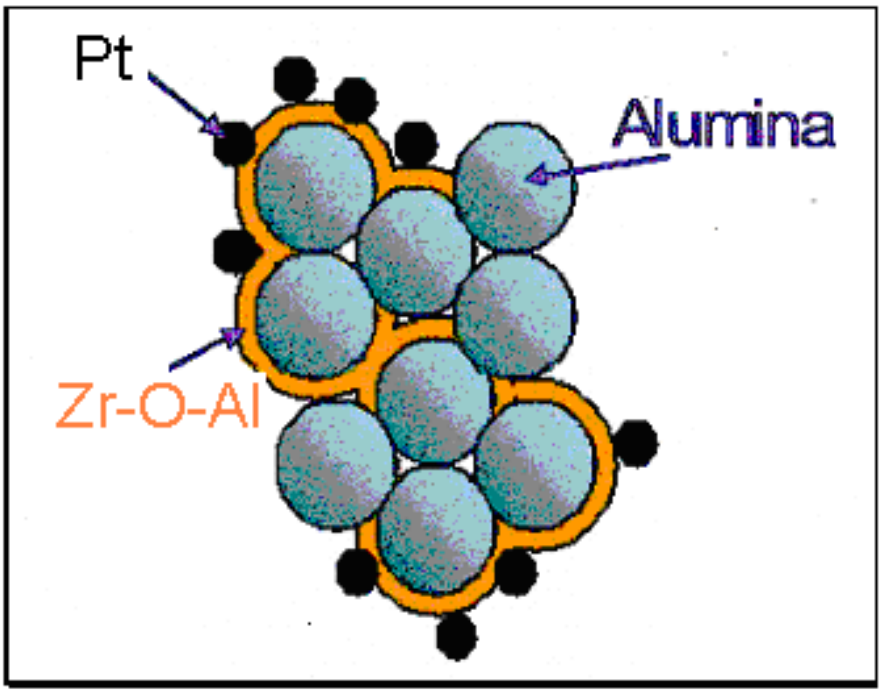


FIGURA 4.21: Imagem idealizada para a incorporação da platina.

A incorporação da platina ao suporte catalítico foi realizada de duas maneiras distintas, visando obter catalisadores com atividades catalíticas diferenciadas, especialmente devido a redução da platina, que segundo BURCH[93] pode ocorrer diretamente para platina metálica ou em etapas onde a platina passa por Pt^{2+} antes de ser completamente reduzida, ver Figura 4.22.

A redução da platina na rota 1 segue a equação b, onde a presença de material orgânico, que será oxidado, favorece a redução da platina em uma única etapa, especialmente a baixa temperatura (300°C). A ausência de material orgânico na rota 2 leva a redução total da platina a temperatura mais alta (450°C), além de ocorrer em duas etapas, como mostra a equação c.

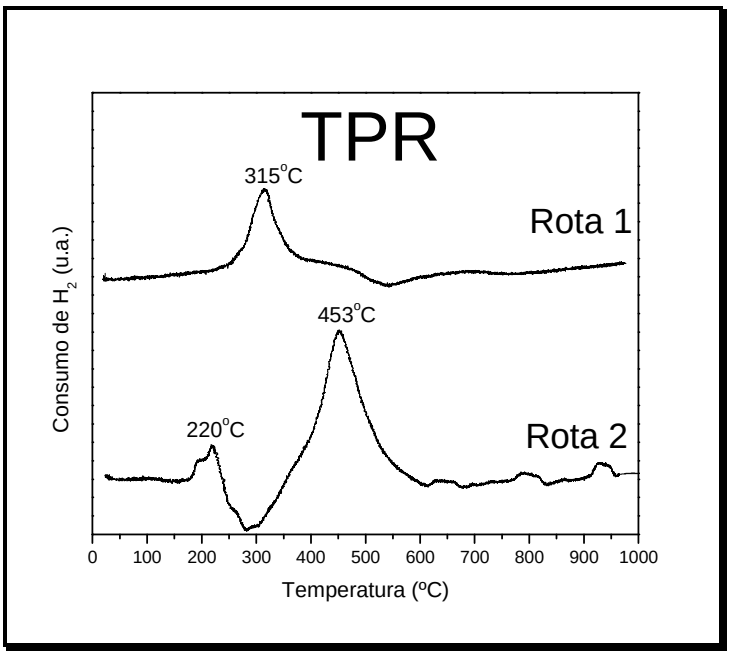
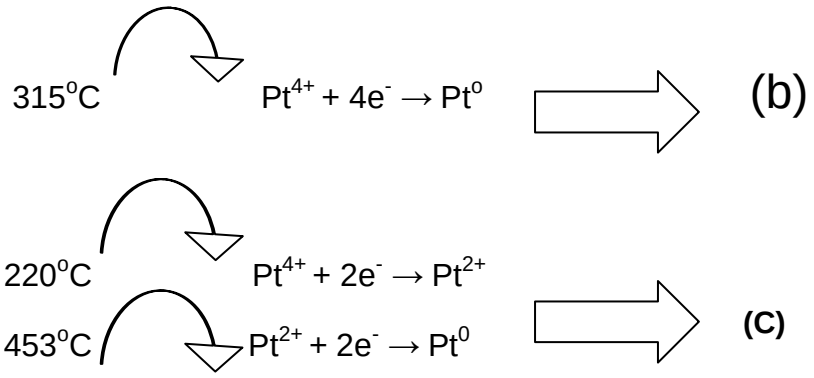


FIGURA 4.22: Dados de Temperatura Programada de Redução para incorporação da platina via rota 1 e rota 2.

Os dados de TPR indicam que a redução da platina, independente de do número de etapas que ocorrer, esta dentro do intervalo de sinterização do trabalho (450°C).



O deslocamento para temperaturas mais elevadas indica uma maior energia de ativação para redução destas espécies devido a um tamanho de partícula maior, Segundo CATALUNA[62]. O aumento do tamanho, especialmente na rota 2, indica uma menor dispersão do metal na superfície do suporte catalítico. O aumento de partícula pode ser comprovado pelos mapas dos elementos de superfície dos catalisadores, Ver Figura 4.24 e 4.26 e pelos dados de DRX após temperatura

crítica, Figura 4.28(a) e 4.28(b), especialmente devido a mudança estrutural do catalisador, que perde a solução sólida amorfa facilitando a observação da platina presente em grande parte no seio desta solução.

A Figura 4.24 mostra a imagem de ADF e BF da amostra preparada pela rota 1. Observa-se claramente nanopartículas de Pt (algumas partículas indicadas por setas vermelhas) distribuídas no suporte catalítico. As imagens de ADF mostram simplesmente duas fases, ou seja, Pt e uma fase de óxido. Não é observada a presença de duas fases de óxidos. Este resultado concorda com os dados de DRX, ilustrado na Figura 4.23, quanto a única fase entre os óxidos de alumino e zircônio esta presente, infelizmente o equipamento de DRX não possui sensibilidade para detectar a platina dispersa nesta solução (3%), apenas sendo possível esta detecção após 30% de fração mássica de platina, Figura 4.23.

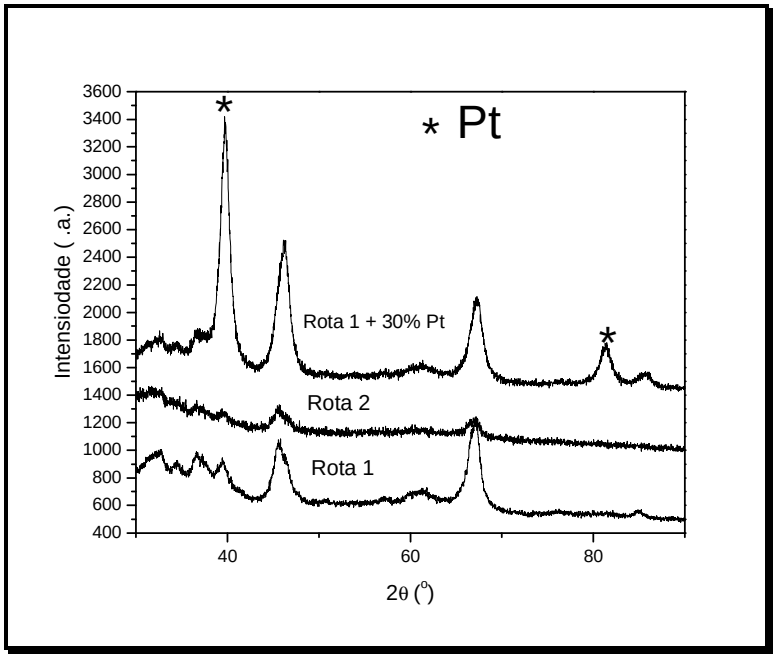


FIGURA 4.23: Padrão de DRX para as rotas onde houve impregnação da platina.

A solução sólida fornada foi confirmada com o auxilio dos dados de contraste da imagem em ADF, que é sensível ao numero atômico dos elementos (conhecido como Z contraste)[94], sendo assim esperado observar uma diferença de contraste entre Al_2O_3 e ZrO_2 , caso exista a separação de fase destes óxidos, o que não houve.

O tamanho médio das nanopartículas de Pt estimado para esta amostra é de 3,9 nm, Figura 4.24.

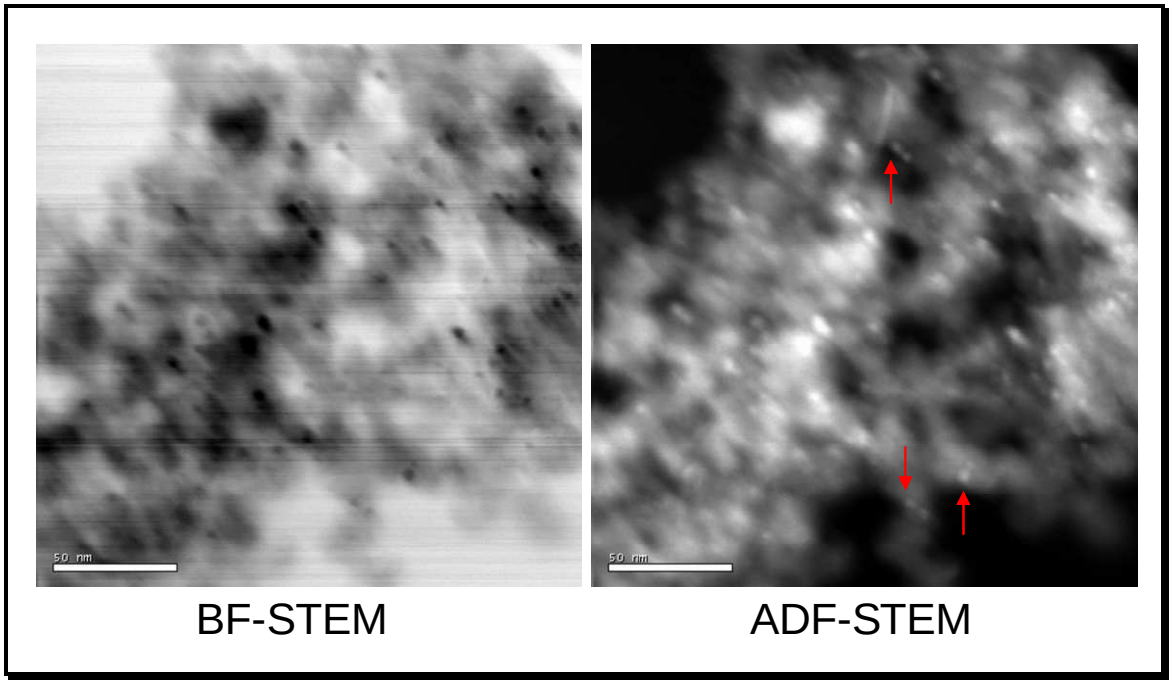


FIGURA 4.24: ADF e BF STEM imagem obtida da amostra preparada pela rota 1

Uma análise mais detalhada das fases presentes na amostra preparada pela rota 1 pode ser obtido a partir dos mapas de distribuição de elementos, obtidos por EDS. A Figura 4.25 ilustra os mapas dos elementos obtidos, bem como imagem de ADF (Fig. 4.25 f) da região analisada.

As imagens mostram de forma clara a presença de Pt, Zr, e Al. O mapa de Pt (Fig. 4.25a) confirma que as nanopartículas observadas em ADF são Pt. Observam-se ainda a sobreposição entre a localização espacial dos elementos Zr e Al, quando comparamos as Fig. 4.25b e 4.25c. Isto é mais claramente observado no mapa em que é somado ao mapa de Al e o mapa de Zr (Fig. 4.25e) Outro fator relevante é a associação entre os elementos Pt e Zr, como pode ser observado no mapa da Fig. (Fig. 4.25d). Este fato é muito importante, pois sugere que as nanopartículas de Pt estão sobre a uma camada rica em Zr, segundo JUNG[92] a platina é fixada preferencialmente no plano (111) do zircônio que causa forte interação entre ambos, havendo transferência de elétrons para o átomo de zircônio. Pode-se observar também que não existe um recobrimento completo da Al_2O_3 pelo Zr.

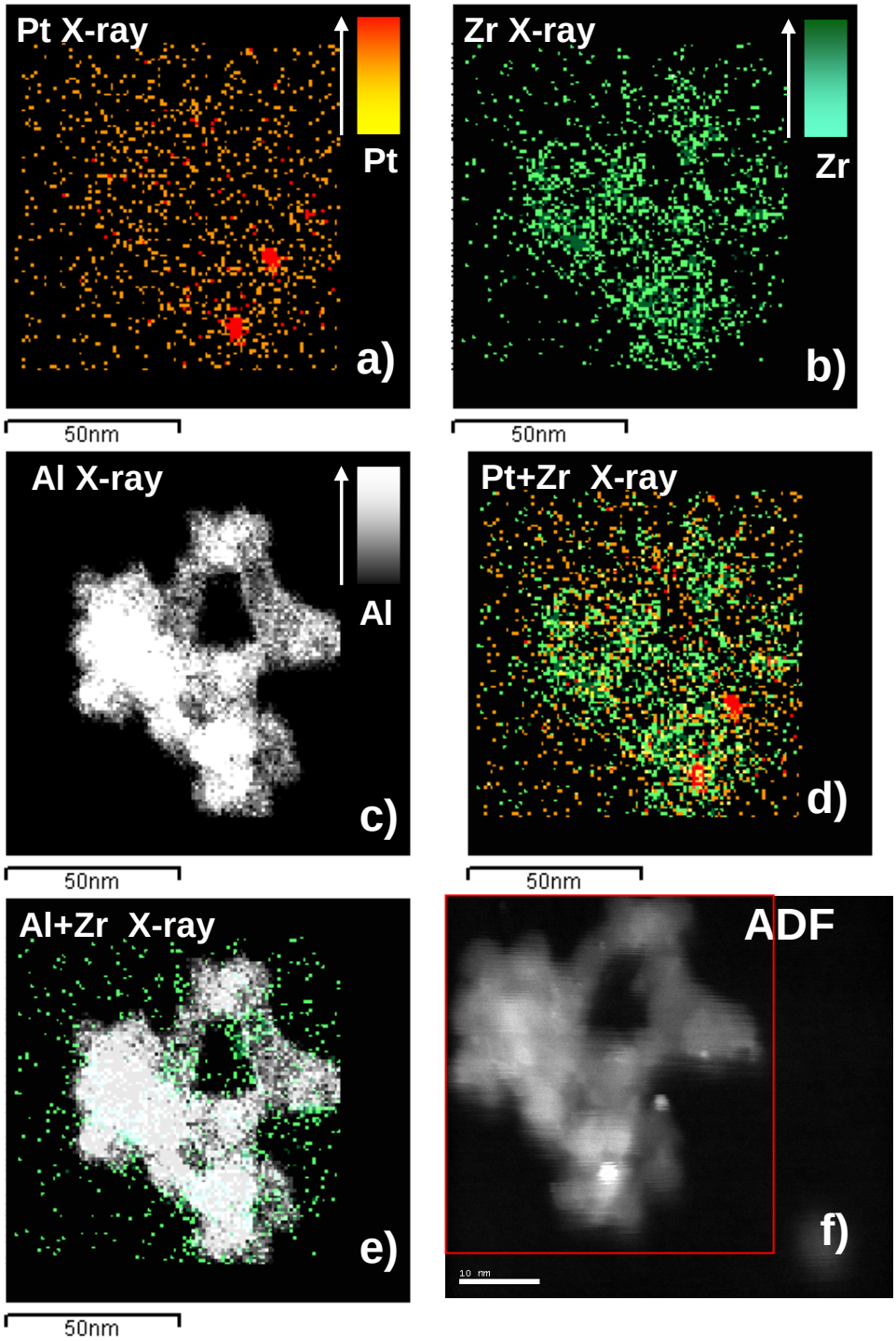


FIGURA 4.25: Mapas de elementos obtidos por EDS (rota 1).a Fig.4.27f mostra a região analisada.

A rota 2 expõe mais a platina ao tratamento térmico, o que possivelmente auxiliou no crescimento das partículas de platina, como mostra o mapa da Figura 4.26.

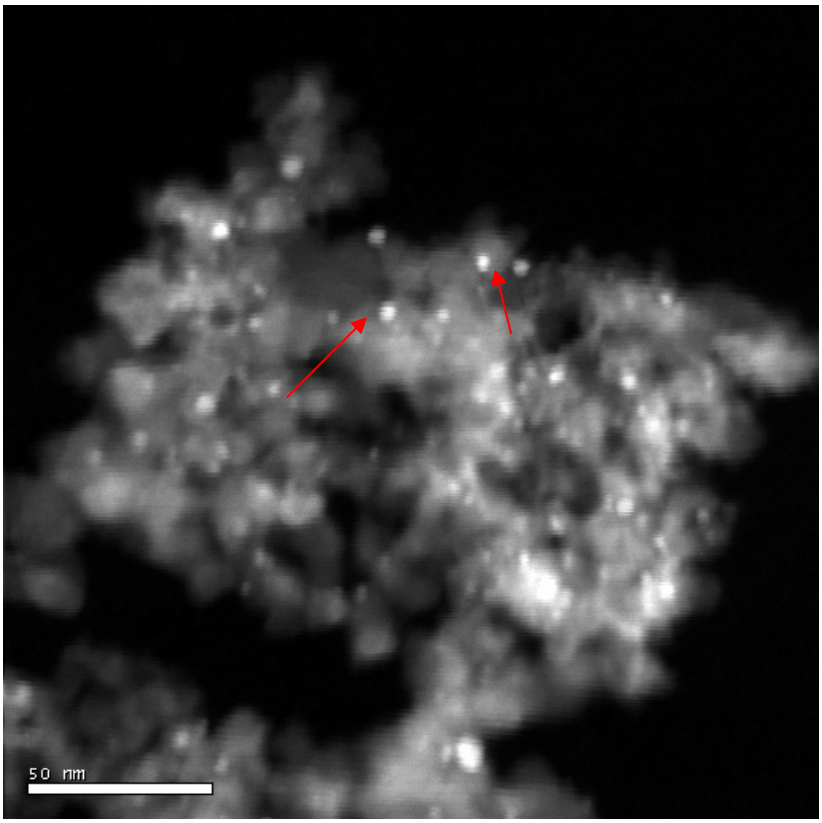


FIGURA 4.26: ADF imagem da amostra preparada pela rota 2, às setas vermelhas indicam a presença de nanopartículas de Pt.

As Figuras 4.25 e 4.27 indicam que a morfologia dos materiais preparados pelas rotas 1 e a rota 2 são similares, apenas variando o tamanho médio da partícula de platina.

O mapa de elementos presentes no material obtido pela rota 2 (Figura 4.27), confirma tal afirmação, onde a platina esta sobre o zircônio, o qual está sobre a alumina gama, mas ha regiões onde a cobertura não foi efetiva (Figura 4.27e), onde as setas indicam uma região rica em alumina, mas pobre em zircônio.

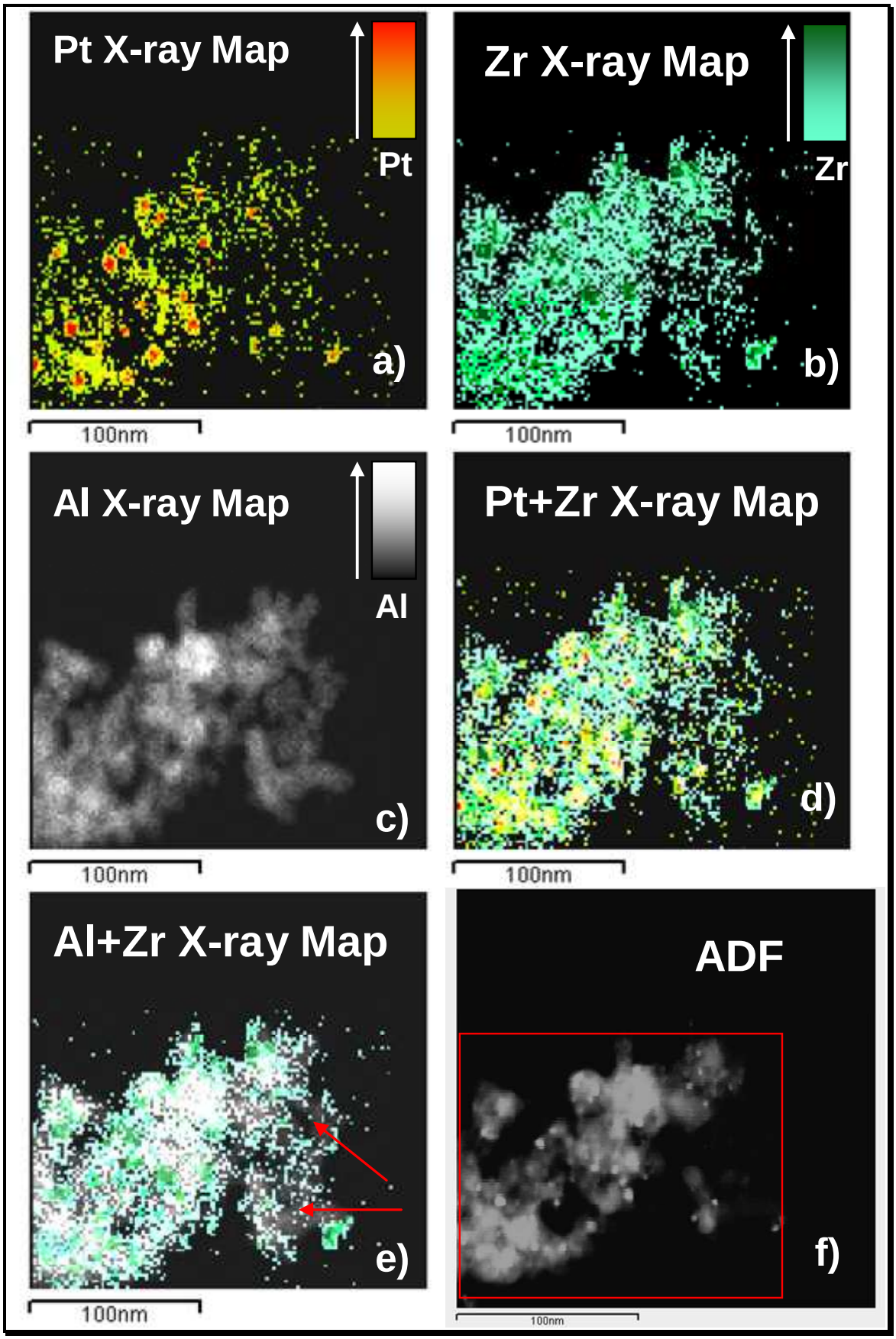


FIGURA 4.27: Mapas de elementos obtidos por EDS (rota 2)

A imagem 4.27f indica a região analisada pelos mapas de EDS, onde a única diferença aparente entre as rotas é o tamanho médio das partículas de platinas, onde na rota 1 este tamanho é de 3,9 nm e na rota 2 é de 4,6 nm.

A presença da platina metálica na superfície dos catalisadores, apesar da variação do tamanho, é de grande valia para a maior eficiência dos catalisadores, especialmente devido a sua configuração eletrônica que permite a doação de um elétron sem necessidade do desprendimento de grandes quantidades de energia.

Independente da rota de preparação foi observado uma boa correlação entre as concentrações esperadas e obtidas para o Zr, apenas destoando no caso da platina para ambas as rotas, como mostra a Tabela 4.6. Isto se deve a presença da platina não somente a superfície do material, região de leitura do XPS, mas também alojada no seio do suporte catalítico. A rota 1 teve este comportamento um pouco mais sentido devido a sua rota de síntese, ver Tabela 4.6.

TABELA 4.6: Energia de ligação para o catalisador formado pelas rotas 1 e 2, obtidos por XPS

Amostra	Temperatura (^oC)	Al (% atômica)	Zr (% atômica)	Pt (% atômica)
Suporte catalítico	450	23,02	2,03	0
Rota 1	450	25,25	2,14	0,12
Rota 2	450	25,63	2,11	0,14

A presença da platina na superfície dos catalisadores, mantendo a estrutura desejada foi analisada por DRX, concomitantemente com o tratamento térmico. Os dados referentes ao tratamento térmico mostram que a temperatura crítica manteve-se em 650^oC para ambas as rotas. A partir da TC pode-se observar o aparecimentos dos picos referentes a platina e o zircônio, mas com intensidades diferentes, dependendo da rota utilizada, indicando que a multiplicidade dos planos referentes a Pt é maior para a rota 2 , o que esta de acordo com o tamanho da platina na rota 2 (maior), ver Figura 4.28(a) e 4.28(b).

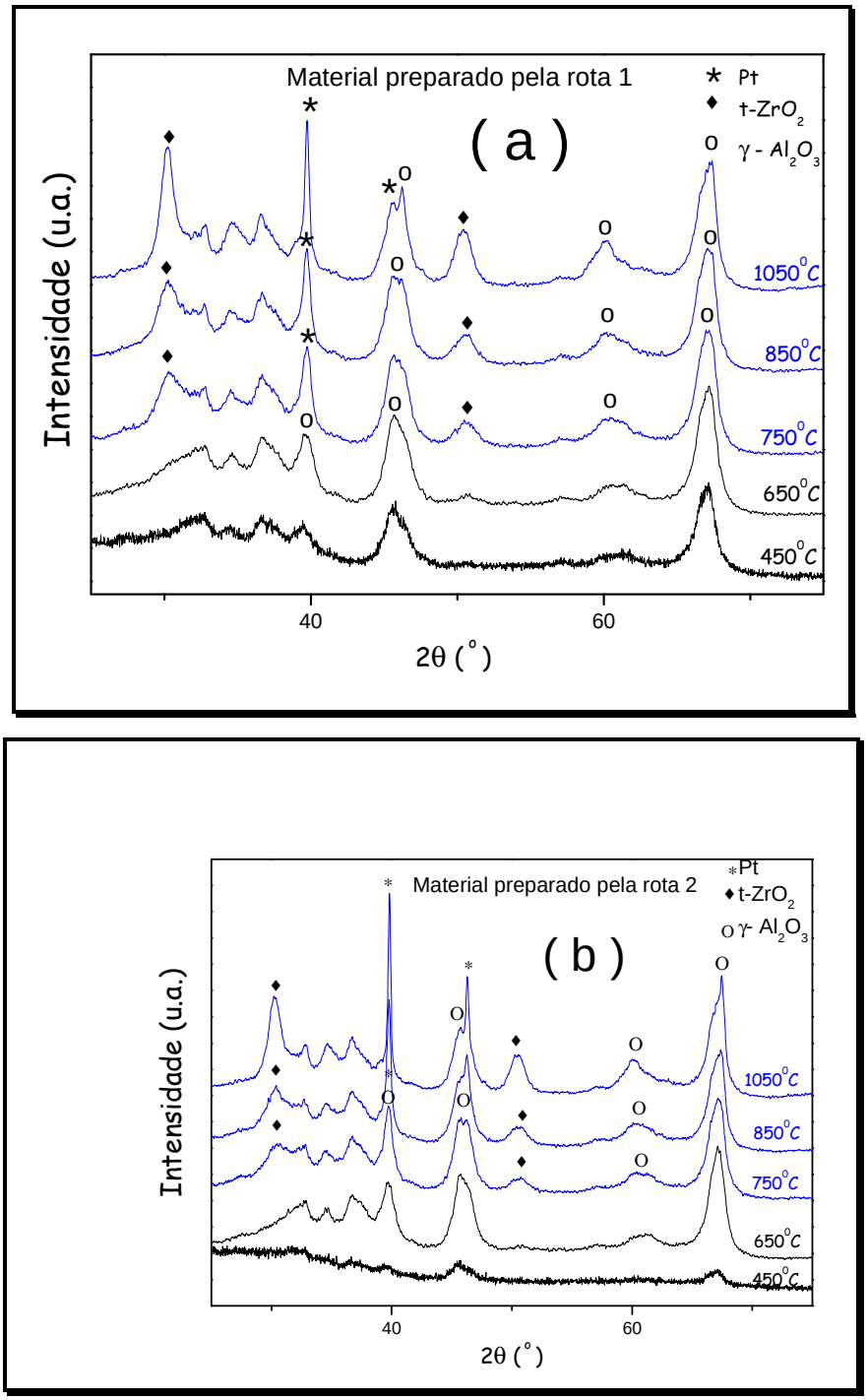


FIGURA 4.28: Padrão de DRX para o tratamento térmico na rota 1(a) e rota 2 (b).

O tratamento térmico leva a modificações estruturais e morfológicas nos catalisadores, especialmente quando a temperatura ultrapassa a TC, ver Figura 4.28, onde a partir TC há um colapso do sistema proposto tornando possível a detecção dos picos de DRX da platina juntamente com o do óxido de zircônio tetragonal, indicando que movimento térmico tende a aproximar as partículas,

visando diminuir a energia de superfície. Portanto a TC passou a ser o limitante do catalisador nos moldes proposto.

A mudança na estrutura do catalisador, especialmente após a temperatura critica, deveria apresentar liberação de energia na forma de calor devido à reorganização do sistema. Esta liberação de calor não pode ser sentida devido a baixa concentração dos materiais a superfície, ver Figura 4.29.

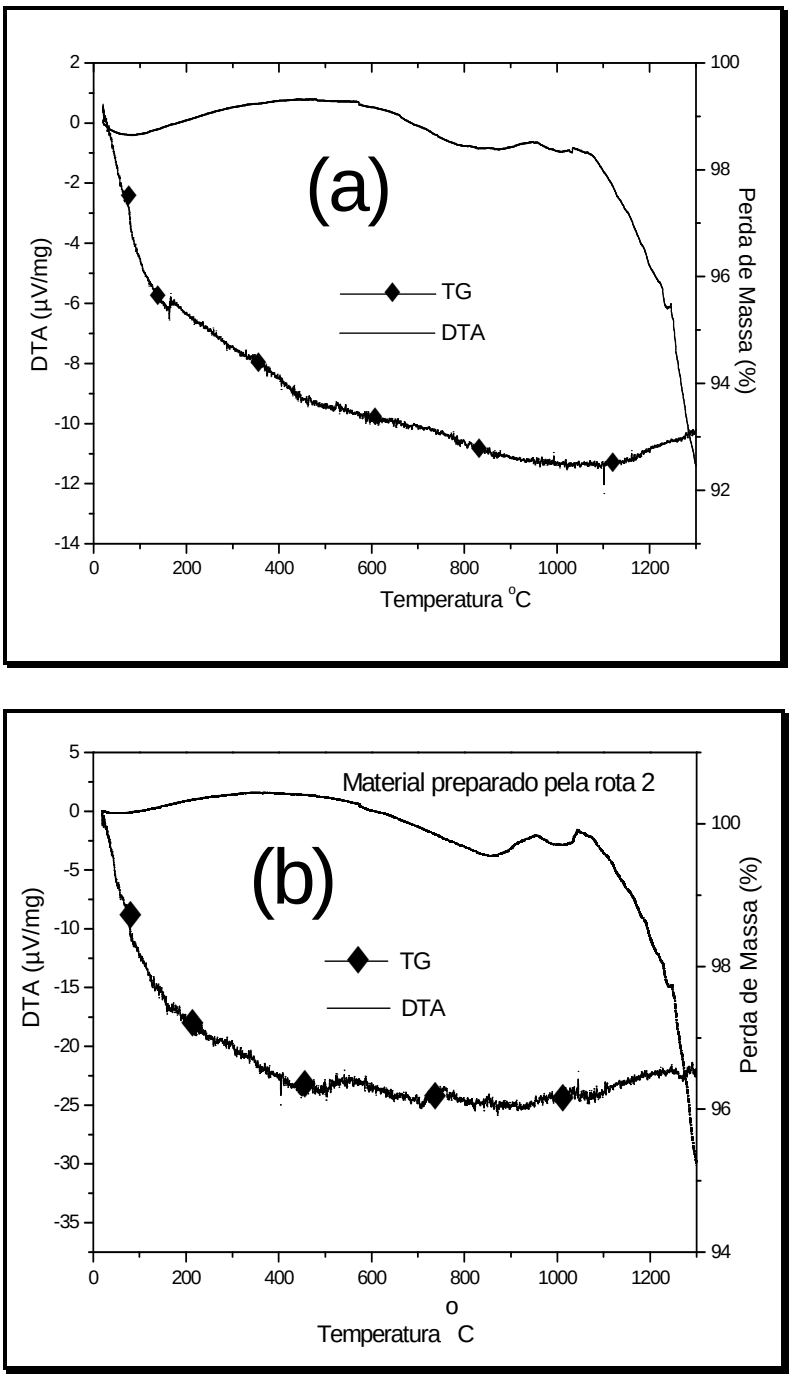
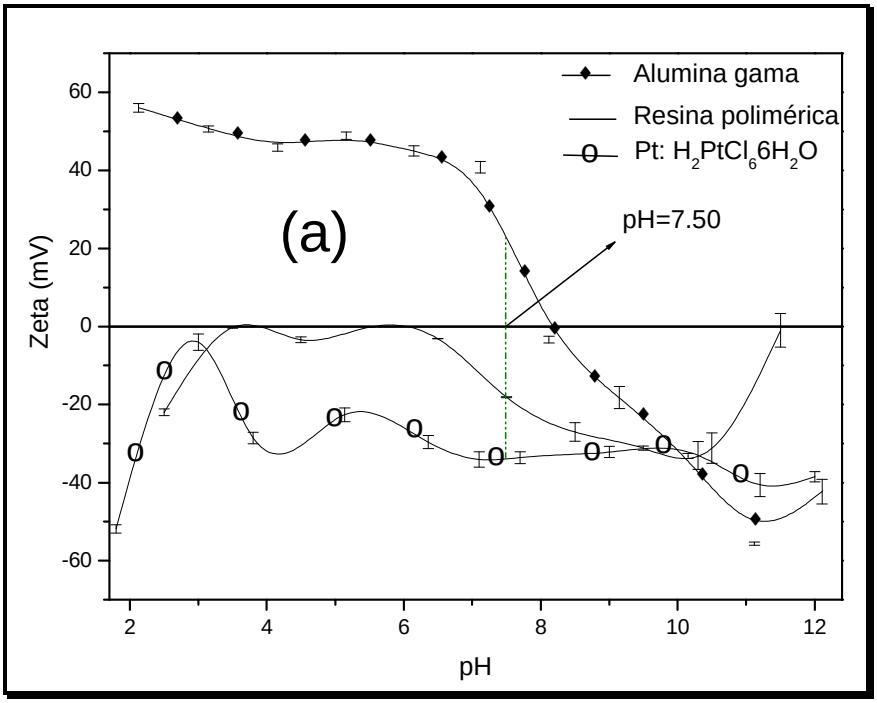


FIGURA 4.29: TG/DTA do material preparado pela rota 1 (a) e pela rota 2 (b).

A termogravimetria dos catalisadores confirmou os dados de XPS da Tabela 4.6, onde a presença de Pt (% atômica) é 16% menor na rota 1, com isso tornou possível uma maior quantidade de água adsorvida a superfície.

O comportamento da platina na superfície do suporte depende da rota de síntese do suporte.

A deposição da platina sobre o suporte catalítico, em especial sobre o zircônio, foi realizada na região de pH 7,5 para a rota 1 e pH 3,50 para a rota 2 devido a melhor estabilidade entre os precursores. A região apresenta maior atração eletrostática entre as superfícies do suporte catalítico e da platina, Figura 4.30(a) e 4.30(b), o que favorece a formação do material com a arquitetura planejada.



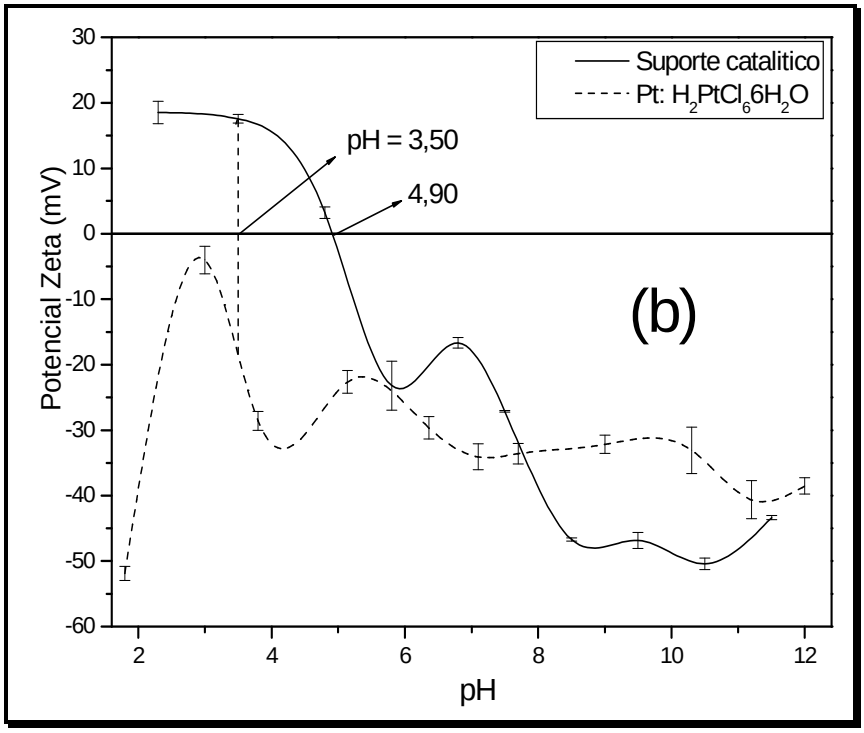


FIGURA 4.30: Potencial zeta dos precursores no ambiente de incorporação da platina, segundo as rotas 1 (a) 2 rota 2 (b).

O processo de incorporação da platina pela rota 1 induz a competição entre a resina polimérica e a platina, isto se deve ao fato de que ambas possuem superfície carregada negativamente em meio aquoso. A região de maior estabilidade para os precursores esta posicionado ao redor do pH 7,50 onde a superfície da γ-Alumina esta carregada positivamente, como visto na Figura 4.30(a) possibilitando a

formação do catalisador com a arquitetura desejada, mas concomitantemente ocorreu a deposição da platina sobre a γ-Alumina, o que pode ser observado na Tabela 4.6, onde há um aumento da porcentagem atômica de Zr na superfície e proporcionalmente uma diminuição na percentagem de Al.

O valor de pH obtido no ponto isoelétrico do catalisador preparado através da rota 2, quando comparado ao da rota 1 indica que houve uma maior influência da platina na superfície do material, ver Figuras 4.31. Houve um deslocamento do ponto isoelétrico para pH mais ácido indicando que a platina fixou-se em sítios básicos do suporte catalítico, aumentando o número de sítios ácidos quando comparado com os sítios presentes no material preparado pela rota 1.

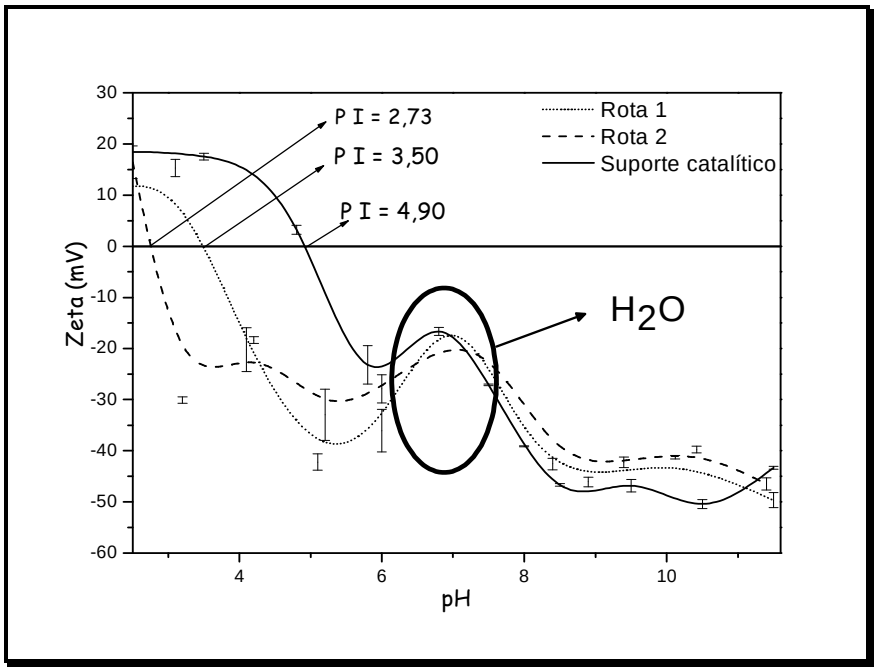


FIGURA 4.31: Potencial zeta dos catalisadores formados a 450°C.

Os sítios catalíticos formados nos catalisadores não alterarão a influência da água na região de pH 7, como mostra a Figura 4.31.

As similaridades entre as imagens dos mapas de elementos presentes nas Figuras 4.25 e 4.27, indicam a presença de sítios catalíticos similares na superfície de ambos os catalisadores. Porém, o comportamento destes sítios catalíticos formados foram analisados através da adsorção de PY.

A adsorção da PY na superfície do material obtido pela rota 2 ocorreu nos sítios ácidos, comportamento semelhante ao do suporte catalítico com a adsorção da PY e contrário ao material obtido pela rota 1, ver Figura 4.32, indicando

que apesar de superfícies semelhantes, os materiais provavelmente possuem atividades catalíticas diferentes.

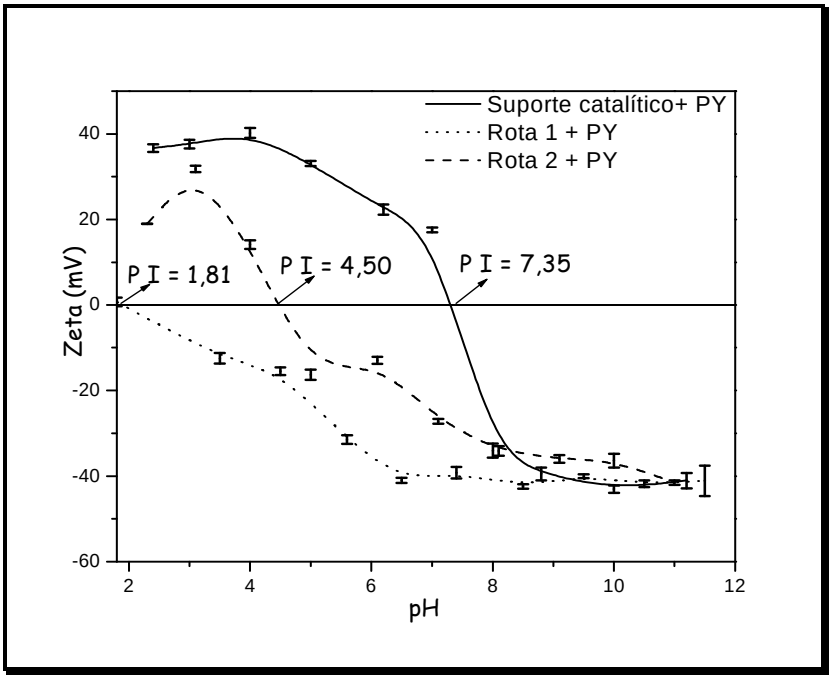


FIGURA 4.32: Potencial zeta dos catalisadores com adsorção de piridina.

A adsorção da PY, no material obtido pela rota 1, deveria ocorrer em sítios ácidos abundantes na superfície do material, mas não o fez, preferindo adsorver-se nos poucos sítios básicos restantes, provavelmente nos sítios básicos pertencentes ao zircônio não recoberto pela platina (Figura 4.25 d). A adsorção de PY, foi confirmada pelo pico exotérmico em 309°C para a rota 1 e 312 ^{o}C para a rota 2, além do aumento da perda massa que passou de 3,7 para 11% na rota 1 e de 7 para 11% na rota 2, Figura 4.33 (a) e (b).

A adsorção de PY atenuou sensivelmente a floculação na região de pH 7,0 como mostra a Figura 4.31, provavelmente seguindo o modelo proposto na Figura 4.18.

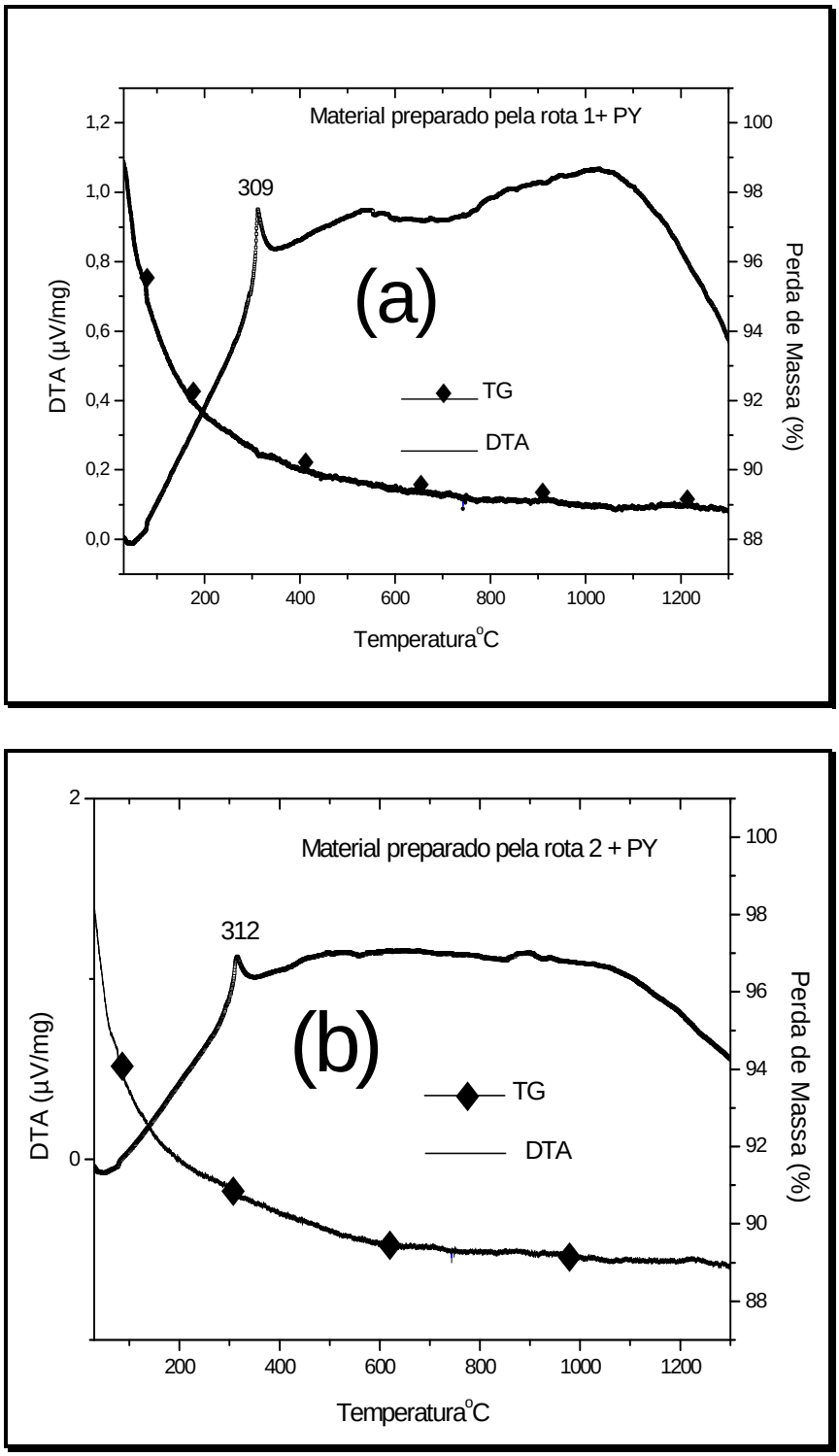


FIGURA 4.33: (a) TG/DTA do material preparado pela rota 1 e (b) pela rota 2, com adsorção de piridina.

Os dados obtidos por potencial zeta indicam a formação de novos sítios catalíticos e que esses novos sítios catalíticos sofrem interferência do zircônio presente na superfície.

Os novos catalisadores possuem área superficial relativamente alta (Tabela 4.7), o que os credencia a serem catalisadores com elevado desempenho. O pequeno diâmetro médio de poro (5,43 nm para a rota 1 e 5,22 nm para a rota 2) impedira por difusão o acesso de parte da superfície a moléculas de grande porte o que torna o catalisador seletivo.

TABELA 4. 7: Área superficial dos catalisadores formados por rotas diferentes.

Temperatura°C	Al_2O_3 (S_{BET}) m^2g^{-1}	Rota 1 (S_{BET}) m^2g^{-1}	Rota 2 (S_{BET}) m^2g^{-1}
450	102,62	90,95	97,37
550	94,45	94,49	98,94
650	95,54	95,48	107,31
750	93,79	90,49	96,49
850	89,94	104,79	95,73
1050	91,08	84,70	85,22

Os catalisadores preparados possuem diferentes sítios catalíticos em sua superfície, o que devera proporcionar diferentes caminhos de atuação para os mesmo.

De modo geral os catalisadores formados possuem características dos seus materiais formadores e de sua rota de formação, como altas áreas superficiais, diferentes sítios catalíticos dentre outras. Contudo apenas os testes catalíticos poderão indicar qual o melhor catalisador e qual a melhor rota de síntese para um objetivo especifico.

CONCLUSÕES

5 - CONCLUSÕES

- ✓ O suporte catalítico apresenta regiões desprovidas da nanocamada de ZrO_2;

- ✓ A nanocamada de ZrO_2, presente na superfície do suporte possui temperatura crítica a 650° C;

- ✓ A adsorção de piridina a superfície dos materiais diminuiu a região de floculação.

- ✓ A presença de sítios afins nos materiais foi confirmada pelos testes com adsorção de piridina;

- ✓ O processo de redução da platina, nos catalisadores, ocorre em diferentes temperaturas de acordo com a rota de síntese;

- ✓ O tratamento térmico leva a formação de aglomerados após a temperatura critica, o que inviabiliza o catalisador com a arquitetura proposta.

.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aplicação do método de síntese para outros óxidos como TiO_2 e óxidos de terras raras sobre a alumina gama;

- ✓ Estudo da influência da menor região de floculação, com o uso da piridina, na formação de novos materiais;

- ✓ Estudo do uso de procedimento misto de síntese (mistura de óxidos e uso da resina polimérica) na busca de controle sobre a quantidade de sítios ácidos ou básicos presentes na superfície do material.

- ✓ Estudo da viabilidade do suporte contendo duas fases distintas. ;

- ✓ Estudos para quantificação dos diferentes centros catalíticos no suporte e nos catalisadores formados;

- ✓ Realização dos testes catalíticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. BURDA, G.C. “The Origins of Particle Size Effects in Heterogeneous Catalysis”’ *Chem. Rev*. **105**: 1025-1102, 2005.
2. LEITE, E.R. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotech*., vol. 6,(ed. By H.S. Nalwa), Am. Scientific Publisher, Los Angeles, 2004.
3. INTERANTE, L. V.; HAMPDEN-SMITH, M. J. *Chemistry of Advanced Materials: an Overview.* Willey-VCH: New York, 1998.
4. ALIVISATOS, A.P.” Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals”. *J. Phys. Chem*.**100**: 13226, 1996.
5. ALIVISATOS, A. P.” Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots“. *Science*, **271**: 933, 1996.
6. MORUP, S.; *Nanomagnetism,* ed. By A. Hernando, Kluwer Academic publishers, Boston, p. 93, 1993.) (K. O’Grady & R. W. *Chantrell, Magnetic Properies of Fine Particles,* Elsevier, Amsterdam, p.93, 1992. Gleiter, H.; *Acta Mater*. **2000**, 48, 1.
7. Orlandi, M.O., “*Síntese e Caracterização de Nanoestruturas a Base de* SnO_2”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, **2005**. Tese de doutorado, 101p.
8. HUBER, T.E.; NIKOLAEVA, A.; KONOPKO, L. &&& GRAF, M.J “ Quantum Confinement and Surface-State Effects in Bismuth Nanowires “.*Physica E.* **37**: 194-199, 2007.
9. MULVENEY, P.” *Ordered layered Assemblies of Nanoparticles*.; *MRS Bulletin*. **26**: 992-997, 2001.
10. EISBERG, R & RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. 18ª edição, ed Campos, 1974, p 84-113.
11. FARADAY, M.; Philos. Trans *. Roy. Soc. (London)* 147,1957, p. 145.
12. GOLE, J.L. & WANG, Z.L.” SnO_x Nanocrystllites Supported by Silica Nanostructures “.*Nano Letters.* **1**(8): 449-451, 2001.
13. O’REGAN, B. & GRATZEL, M.; “A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO2 Films**”** *Nature*, **353**: 737-740, 1991

14. LI, W.; OSORA, H.; OTERO, L.; DUNCAN, D. C.; FOX, M. A.; Photoelectrochemistry of a Substituted-Ru(bpy)$_3^{2+}$-Labeled Polyimide and Nanocrystalline SnO_2 Composite Formulated as a Thin-Film Electrode". *J. Phys. Chem. A*, **102**: 5333-5340, 1998.
15. BEDJA, I.; KAMATA, P. V.; LAPIN, A. G.; HOTCHANDANI, S.;" Photosensitization of Nanocrystalline ZnO Films by Bis(2,2'-bipyridine)(2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II)" *Langmuir*.**13**(8): 2398-2403,1997.
16. KAVAN, L.; KRATOCHVILAVA, K.; GRÄTZEL, M. "Study of Nanocrystalline TiO_2 (anatase) Electrode in the Accumulation Regime" *J. Eletroanal. Chem.* **394**: 93-102,1995.
17. CROU, F.; APPETECHI, G. B.; PERSI, L.; SCROSATI, B. " Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries"**.** *Nature*. **394**: 456-458, 1998.
18. Weller, D.; Moser, A. "Thermal Effect Limits in Ultrahigh-Density Magnetic Recording". *IEEE Trans. Magn*. **35**: 4423, 1999.
19. Sun, S.; Weller, D. " Magnetic Nanostructures and Materials for Magnetic Random Access Memory". *J. Magn. Soc. Jpn*. **25**: 1434, 2001.
20. DAI, J.; TANG, J.; HSU, S. T.; PAN, W. " Magnetic Nanostructures and Materials for Magnetic Random Access Memory" .*J. Nanosci. nanotech.* **2**: 281-291, 2002.
21. WEI, C.; GROUGUIST, D. & Roark, J." Voltage Tunable Electroluminescence of CdTe Nanoparticle Light Emitting Diodes" *J. Nanosci. nanotech.* **2**: 47-53, 2001.
22. COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M. C.; ALIVISATOS, A. P." Light-Emitting Diodes Made from Cadmium Selenide Nanocrystals and a Semiconducting Polymer". *Nature.* **370**: 354-357,1994.
23. FELDAMANN, C." Preparation of Nanoscale Pigment Particles".*Adv. Mater*., **17**: 1301-1303, 2001.
24. HAGFELDT, A.. & GRATZEL, M." Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems". *Chem. Rev*. **95**: 49-68, 1995.
25. YAMAZOE, N." New Approaches for Improving Semiconductor Gas Sensors" *Sensors and Actuators B*, **5**: 7-19,1991.

26. AHMADI, T.S.; WANG, Z.L.; GREEN, T.C; HENGLEIN, A. & MOSTAFA, A.E. “Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles”. *Science*, **272**: 1924 - 1925 ,1996.
27. CIOLA, C. *Fundamentos da Catálise.* 1ª edição, ed Moderna LTDA, 1981, p 1-19.
28. ARAKAKI, L.& AIROLDI, C. “ O Relevante Papel do Agente Sililante na Modificaçãode polímeros”. *Quím. Nova.* **22**: 246, 1999.
29. STOCZ´NSKI, J.; GRABOWSKI, R.; OLSZEWSKI, P.; KOZLOWSKA, A.; STOCH,J.; LACHOWSKA,M. & SKRZYPEK, J. “ Effect of Metal Oxide Additives on the Activity and Stability of Cu/ZnO/ZrO_2 Catalysts in the Synthesis of Methanol from CO_2 and H_2.” . *Appl. Catal. A.* **310**: 127-137, 2006.
30. WU, X.; XU, L. & WENG,D. “ The Thermal Stability and Catalytic Performance of Ce-Zr Promoted Rh-Pd/γ-Al_2O_3 Automotive Catalysts”. *Appl. Surf. Scien.* **221**: 375-383, 2004.
31. SOUZA, M.V.M. & SCHMAL, M. “ Autothermal Reforming of Methane Over Pt/ZrO_2/Al_2O_3 Catalysts *“. Appl. Catal. A.* **281**: 19-24, 2005.
32. BENVENUTTI, E.V. & DAVANZO.” Estudo por Espectrocopia no Infravermelho da Interação Metal-Suporte em Pt-TiO_2. A Influência da Adsorção de Hidrogênio “. *Quím. Nova.* **22:** 5, 1999.
33. BOND, G.C. “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes” *Surf. Sci*. **156**: 966, 1985.
34. PAJONK, G.M. “Contribution of Spillover Effects to Heterogeneous Catalysis” *Appl. Catal*., **202**: 157-169, 2000.
35. KUBO, R.K. “Electronic Properties of Metallic Fine Particles *J. Phys. Soc*. *Japan* .**17**(6): 975-986, 1962.
36. ZHAO, J. FAN, W. WU, D. & SUN, Y. “Synthesis of Highly Stabilized Zirconia Sols from Zirconium *n*-Propoxide-Diglycol System et al, *J. Nom-Cryst. Solids*, **261**: 15-20, 2000.
37. R. E. CONNICK, R.E. “The Interaction of Hydrogen Peroxide and Hypochlorous Acid in Acidic Solutions Containing Chloride Ion”. *J. Am. Chem. Soc.* **71**: 1509, 1947.

38. JOHNSON, J.S. & KRAUS, K.A." Hydrolytic Behavior of Metal Ions. VI, Ultracentrifugation of Zirconium(1V) and Hafnium(IV); Effect of Acidity on the Degree of Polymerization [1,2] "*J. Am. Chem. Soc*. **78**: 3977, 1956.

39. MOSTAFA, A. E. "Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes". *Acc. Chem. Res.* **34**: 257-264, 2001.

40. A. R. ARMSTRONG, A.R. & EDWARDS, P.P. "*Chapter 6. Chemistry of superconducting oxides.* Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. **88**: 331,1991.

41. SAGEL-RANSIJN, C. D.; WINNUBST, S.; BURGGRAAF, A. J.; VERNIWEIJ, H. "Grain Growth in Ultrafine Grained Y-TZP Ceramics" *j. Euro.Cera. Soci.* **17**: 1133, 1997.

42. PIJOLAT, M.; DAUZAT, M. & SOUSTELLE, M. « Influence of Water Vapour and Additives on the Surface Area Stability of γ-Al_2O_3 ".*Solid State Ionics.* **50**: 31-39, 1992.

43. SAFONOV, A.A.; YANTS, A .A.B. & KOKIN, A.A. "Oxygen Vacancies in Tetragonal ZrO_2: ab Initio Embedded Cluster Calculations". *Microe.Engi.* **69**: 629-632, 2003.

44. PIJOLAT, M.; DAUZAT, M. & SOUSTELLE, M. « Influence of Water Vapour and Additives on the Surface Area Stability of γ-Al_2O_3 ".*Solid State Ionics.* **50**: 31-39, 1992.

45. GRDIG, S.V.; MAURER, R.; KOEPPEL, A & BAIKER, A. "Copper-Catalyzed Synthesis of Methylamines from CO_2, H_2 and NH_3 . Influence of Support" *J. Mole. Catal. A.* **127**: 133-142, 1997.

46. DESHPANDE V. M., RAMNARAYIAN K. e NARASIMHAN C. S. Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts - II.Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols. *Journal of Catalysis* .**121**: 174, 1990.

47. POUILLOUX Y., AUTIN F. & BARRAULT J. Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into unsaturated alcohols. Relationships between Catalytic Properties and Composition of Cobalt-Tin Catalysts. *Catalysis Today.***63**: 87, 2000.

48. PSARO, R. & RECCHIA, S." Supported Metals Derived from Organometallics". *Catal. Today.* **41**: 139-147, 1988.

49. BRAYNER, R.; CIUPARU, D.C.G.M.; .; FIEVET-VICENT, F. & BOZON, V.F. “Preparation and Characterization of High Surface Area Niobia, Ceria-Niobia and Ceria-Zirconia “.*Catalysis Today.* **57**: 261-266, 2000.
50. GALVITA, V.V.; SEMIN, G.L.; BELYAEV, V.D.; SEMIKOLENOV, V.A.; TSIAKARAS, P.& SOBYANIN, V.A. “Synthesis Gas Production by Steam Reforming of Ethanol”. *Appl. Catal. A: Gene.* **220**: 123-127, 2001.
51. TROVARELLI, A. “Catalytic Properties of Ceria and CeO_2-Containing Materials”. *Catal. Revi.* **38**: 439 – 520,1996.
52. CALOGERO, F.S. & CAVALLARO, S. “Hydrogen Production from Methane Through Catalytic Partial Oxidation Reactions”. *Jour. Power Sour.* **87**: 28-38, 2000.
53. PIERRE, A.C. “Sol-Gel Processing of Ceramic Powders”. *Ceram. Bulle.* **70**: 1281-1287, 1991.
54. DAMYANOVA, S.; GRANGE, P. & DELMONT, B. “Surface Characterization of Zirconia-Alumina Alumina and Silica Carriers”.*J. Catal*.**186**: 421-430, 1997.
55. WANG, J.; CHEN, H & LI, Q. “ Influence of the Brönsted and Lewis Acid Sites in Platinum/ Solid Acid Catalysts on the Hydrogenation of Benzene and Toluene “.*React. Kinet. Catal. Lett.* **69**(2): 277-284, 2000.
56. JUNG, C.; ISHIMOTO, R.; TSUBOI, H.; KOYAMA, M.; ENDOU, A.; KUBO, M.; CARPIO, C.A.D. & MIYAMOTO, A.” Interfacial Properties of ZrO_2 Supported Precious Metal Catalysts: A Density Functional Study “.*Appli. Catal. A.* **305**: 102-109, 2006.
57. KAKAIHANA, M. “Sol-Gel Preparation of High Temperrature Superconducting Oxides “.*J. Sol-Gel Scie. Tech.* **6**(7): 55, 1996.
58. PECHINI,,M.P. “Method of Prepararing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same form a Capacitor”. U. S. Patent Nº 3330697, july 11 (1967).
59. WILLIAMS,D.B.,CARTER,C.B.,*Transmission Electron Microcopy: a Textbook for Materiais Science.* v. 1, 1ª edição, Nova Iorque, Plenum Press,1996.
60. NASCENTE, P.A.P. “ Materials Characterization by X-ray Photoelectron Spectroscopy” . *J. Mole. Catal. A*, **228**: 145-150, 2005.

61. LEE, J.D. *Química Inorgânica Não Tão Concisa.*Editora Edgar Blücher LTDA, 1996, p 406-415.
62. CORDELAIR, J., GREIL,P. "Application of the Methold of images on electrostatic Phenomena in Aqueous Al_2O_3 and ZrO_2 Suspensions".*J. Coll. Inte. Scie,***265**: 359-371, 2003.
63. CATALUÑA, R. PICCINI, C. SORIA, J. ARIAS, A.M. "Caracterização de Catalisadores $Cu/CeO_2/Al_2O_3$ por Redução a Temperatura Programada e Atividade para Oxidação de CO". *Quim. Nova*. **24**: 55-59, 2001.
64. SURYANARAYANA, C.; NORTON,M.G. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach.* Plenum Press, 1998. p 21-60, 207-222.
65. SANTILLI ,C.V.; PULCINELLI, S.H. " Análise da Textura de Materiais Cerâmicos a Partir das Isotermas de Adsorção de Gases". *Cerâmica*. **39**(259): 11-16,1993.
66. PAVIA, D.L; LAMPMAN, G.M. & KRIZ, G.S. *Introduction to Spectroscopy.* 2º Ed. Washington, Saunderes College Publishing, p 490.
67. JUNG, C.; ISHIMOTO, R.; TSUBOI, H.; KOYAMA, M.; ENDOU, A.; KUBO, M.; CARPIO, C.A.D. & MIYAMOTO,A." Interfacial Properties of ZrO_2 Supported Precious Metal Catalysts: A Density Functional Study". *Aplli.Catal A.* **305**: 102-109, 2006
68. BYE, G.C.& SIMPKIN, G.T. " Influence of Cr and Fe on Formation of α-Al_2O_3 from γ - Al_2O_3" . *J.Amer. Ceram. Soc.* **57**: 367-371,1974.
69. SAITO, Y.; TAKEI, T.; HAYASHI, S.; YASUMORI, A. & OKADA, K. "Effect of Amorphous and Crystalline SiO_2 Additives on γ-Al_2O_3-to-α-Al_2O_3 Phase Transitions". *J. Ceram. Soc.* **81**(8): 2197-2200, 1998.
70. BLONSKI, S. & GAROFALINI, S.H. "Molecular –Dynamics Simulations of Alpha-Alumina and Gamma-Alumina Surface".*Surf. Scie.* **295**: 263-274.
71. GOLVÊA, D.; MURAD, B.B.S.. "Influência das Características Ácido-Básicas da Superfície dos Oxidos na Estabilidade Suspensões Cerâmicas de Al_2O_3 ou SnO_2 com Dispersantes Comerciais". *Cerâmica*: **47**(301): 51-56, 2001.
72. YANG, M.; NEUBAUER, C.M.;& JENNINGS, H.M. "Interparticle Potencial and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions". *Adv. Cem. Bas. Mat.* **5**: 1-7, 1997.

73. GOLVÊA, D.& CASTRO, R.H.R. " Estudo de estabilidade de dispersões utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes" *Cerâmica*.**46**(300): 214-219, 2000.
74. FENGGIU, T.; XIAOXIAN, H.; YUFENG, Z. & JINGKKUN, G. " Effect of Dispersants on Surface Chemical Properties of Nano-Zirconia Suspensions". *Ceram. Inter*. **26**: 93-97, 2000.
75. SOLOMONS, T.W.G & FRYHLE, C.B. *Química Orgânica1*. 7ª ed. Editora LTC, 2000. p.79-81.
76. ATKINS, P.W. *Físico-Química.*6ª ed. Editora J.C,1997. p.336-339.
77. ZHU, G.; WANG, C.; ZHANG, Y.; GUO,N.; ZHAO, Y.; WANG, R.; QIU, S.; WEI, Y & BAUGHMAN, R.H. " Highty Effective Sulfated Zirconia Nanocatalysts Grown out of Colloidal Silica at High Temperature" *Chem. Eur. J.* **10**: 4750-4754, 2004.
78. VIGUÉ, H.; QUINTARD, P.; MÉJEAN, M. & LORENZELLI, V. " An FT-IR Study of the Chlorination of γ – Alumina Surface". *J. Euro. Ceram. Soc.* **18**: 305-309, 1998.
79. COSTA, P.; FERREIRA, V.; ESTEVES, P & VASCONCELLOS, M. *Ácidos e Bases em Química Orgânica.* 1ª ed. Editora Bookman, Bookman Companhia Editora e Sociedade Brasileira de Química, 2005. 19-42.
80. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S & WOTHERS, P. *Organic Chemistry*. 1ª ed. Oxford, Oxford University Press. 2001, p 204-211.
81. YAMAMATO, T.; HATSUI, T.; MATSUYAMA, T.; TANAKA, T & FUNABIKI, T. "Structures and Acid-Base Properties of La/Al-Role of La Addition to Enhance Thermal Stability of γ-Al_2O_3 ". *Chem. Mater.* **15**: 4830-4840, 2003.
82. ALVAREZ, C. M.; FIERRO, J.L.G.; RUIZ, A.G.& RAMOS, R." Surface Characterization of Zirconia-Alumina Alumina and Silica Carriers". *J. Collo. Inter. Scie.***159**: 454-459, 1993.
83. KERKHOF, F.P.J.M. & MOULIJN, J.A. "Quantitative Analysis of XPS Intensities for Supported Catalyst "*J. Phys. Chem*. **83**(72): 1612-1619, 1979.
84. GUO, Y.; LU, G.; ZHANG, Z.; JIANG, L.; WANG, X.; LI, S.; ZHANG, B & NIU, J. " Effects of ZrO_2/Al_3O_3 Properties on the Catalytic Activity of Pd

Catalysts for Methane Combustion and CO Oxidation "*Catal. Today.***123**: 1-8, 2007.

85. MOULDER, J.F.; STICKLE, W.; SOBOL, P.E. & BOMBEM, K.D. *Handbook os X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Perkin-Elmer Corporation. 1992.
86. BOKHIMI, X.; MORELES, A.; GARCÍA-RUIZ.; XIAL, T.D.; CHEN, H.; & STRUTTS, P.R. Transformation of Yttrium-Doped Hydrated Zirconium in to Tetragonal and Cubic Nanocrystalline Zirconia ". *Journal of Solid State Chemistry*, **142**: 409-418, 1999.
87. WEBER, B. C.; GARRET, H. J.; MOVER, F. A.; & SCHWARTZ, M. A. " Observation on The Stabilization Zirconia " *J. Am. Ceram. Soc.* **39**(6): 197– 207, 1995.
88. NAVROTSKY, A. " Energetic Clues to Pathways to Biomineralization: Precursors, Clusters, and Nanoparticles "*. PNAS.* 101(33): 12096-12101, 2004.
89. BECHEPECHE, A. P.; TREU Jr., O.; LONGO, E.; SANTOS, C. O. P.; VARELA, J. A. "Experimental and Theoretical Aspects of the Stabilization of Zirconia". *J. Mat. Scien*. **34**: 2751-2756, 1999.
90. NISTOR, L.C.; RICHARD, O.; ZHAO, C.; BENDER, H. * TENDELOO, G.V. "Thermal stability of atomic layer deposited Zr:Al mixed oxide thin films: An in situ transmission electron microscopy study" . *J.Mater.Res.* **20**: 1741-1750, 2005.MOREAU, F. & BOND, G.C. " Influence of the Surface Area of the Support on the Activity of Gold Catalysts for CO Oxidation" . *Catal. Today:* ***122*****:** 215-221, 2007.
91. PERI, J.B. & HANNAN, R.B." Surface Hidroxyl Groups on γ-Al_2O_3 ". *J. Chem.Phis.* ***64****:* 1526-1530, 1960.
92. DOMINGUEZ, J.M.; HERNADEZ, J.L. & SANDOVAL, G. "Surface and Catalytic Properties of Al_2O_3-ZrO_2 Solid Solutions Prepared by Sol-Gel Metholds". *Appli. Catal. A.* **197**: 119-130, 2000.
93. GEUZENS, E.; VANHOYLAND, G.; D´HAEN, S.; MULLENS, S.; LUYTEN, J.; VANBAEL, M.K.; RUL, H.V.& MULLENS, J. " Synthesis of Zirconia-Alumina and Alumina-Zirconia Core Shell Particles Via Heterocoagulation Mechanism".*J. Euro. Ceram. Soci.* **26**: 3133-3138, 2006.

94. BURCH, R.” Platinum-tin Reforming Catalysts I. The Oxidation State of the Interaction Between Platinum and Tin” *J. Catal.* **71**(2): 348-359, 1981.
95. Williams, D.B. & Carter, C.B “Transmission Electron Microscopy” Plenum Press, New York 1996.