

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

**“MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ÓXIDOS:
PROPOSTA DE UM MODELO SIMPLES E SUA
APLICAÇÃO EM SISTEMA ALUMINA-ZIRCÔNIA”**

Cleocir José Dalmaschio

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 FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

Bolsista: CNPq

São Carlos – SP
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

D148ms

Dalmaschio, Cleocir José.

Modificação superficial de óxidos : proposta de um modelo simples e sua aplicação em sistema alumina-zircônia / Cleocir José Dalmaschio. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

77 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Recobrimento. 2. Óxidos de zircônio. 3. Monocamada. 4. Dispersão. 5. Suportes de catalisadores. I. Título.

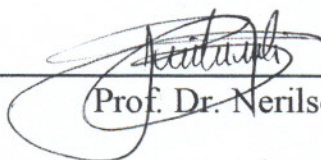
CDD: 541.33 (20ª)

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

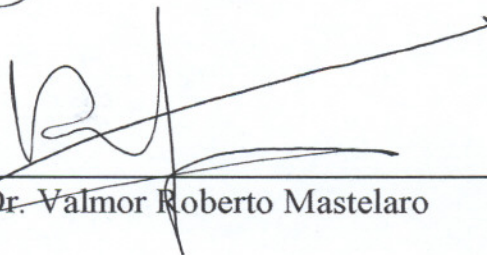
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato **Cleocir José Dalmaschio** realizado em 18 de julho de 2008:*



Prof. Dr. Edson Roberto Leite



Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

“Ninguém Ignora Tudo,
Ninguém Sabe Tudo.
Por Isso Aprendemos Sempre.”

Paulo Freire

Dedico esta dissertação...

*... Aos meus pais, Anelcides e Claumir, pelo amor e apoio a mim
dedicado durante toda minha vida.*

... A minha irmã Josélia pelo amor e amizade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela graça da vida a cada dia;

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite pela orientação, discussão, participação e sugestões que possibilitaram a realização deste trabalho e também pela amizade.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pelos ensinamentos e amizade;

Ao Prof. Dr. Emerson Camargo, pela amizade e pelas valiosas dicas;

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi, por participar na avaliação deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Pedro Nascente, pelas análises e tratamento dos dados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro, pelas análises e tratamento dos dados de espectroscopia de absorção atômica e por participar da avaliação deste trabalho;

Ao Pesquisador Dr. Caue Ribeiro, por seus ensinamentos e amizade;

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: PIAU, PASTA, RAFA, BEREBA, GRAZI, DIOGO, LAÉCIO, JÚLIO, MARIO, ELIDIA, ANA PAULA, SALGADINHO, ZIZO, TIAGO, VAGUIM, LARISSA, FLÁVIO, LUÍS, LEMÃO, CRIS VILA, RORI, VALÉRIA, ELAINE, RENILSON, IEDA, ALEXANDRE, LANFREDI, SAGÜI, ERIKE, MARCO AURÉLIO, ROSANA, RICAS, RENATA, JOSÉ ESPINOSA, KIRIAM, ZAMPA, ISMAEL, DANI, MADALENA, VIVI, GIOVANI, DIEGO, MARCELO BBG, MARCELO QUEIXADA, SILVÉRIA, CRIS CAZAL e em especial ao VALDEMIR por estar sempre disposto a ajudar. Agradeço todos pela amizade, incentivo, colaboração e momentos descontraídos durante esses dois anos de convívio;

A todos os amigos, que não citei. Em especial aos da turma Química 2003 da UFV;

Aos amigos de república, EDCARLOS e VAGNER;

Ao **CNPq**, pela bolsa fornecida;

A FAPESP / CEPID, pelo auxílio financeiro na manutenção e implementação dos laboratórios;

A CAPES, pelo financiamento do programa de pós-graduação;

Ao LNLS, por possibilitar as análises de XAS e HRTEM, através de sua infraestrutura;

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

Sumário

1 - Introdução	1
1.1 - A Criação de Modelos e o Método Científico.....	2
1.2 - Óxido de Alumínio – Al ₂ O ₃	5
1.3 - Óxido de Zircônio – ZrO ₂	10
1.4 - Zircônia e Alumina	14
2 - Objetivos	19
3 - Modelagem Proposta para o Recobrimento	20
4 - Materiais e Métodos	29
4.1 - Caracterização Textural.....	29
4.2 - Potencial Zeta.....	30
4.3 - Difração de Raios X (DRX).....	31
4.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	31
4.5 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	33
4.6 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	34
4.7 - Síntese da Resina Precursora Polimérica	35
4.8 - Preparação dos Suportes	39
4.9 - Recobrimento dos Suportes	39
5 - Resultados e Discussão.....	42
5.1 - Resultados prévios	42
5.1 - Recobrimento Utilizando Etapa Única de Dispersão	44
5.2 - Recobrimento por Múltiplas Etapas de Dispersão	65
6 - Conclusões	70
7 - Referências Bibliográficas.....	71
8 - Anexo I.....	76

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Propriedades estruturais das aluminas.	8
Tabela 1.2: Propriedades estruturais da zircônia.	11
Tabela 5.1: Propriedades das aluminas utilizadas como suportes:.....	42
Tabela 5.2. Composições em porcentagem atômica das amostras de alumina B obtidas por XPS.	55
Tabela 5.3: Energias de ligação dos elétrons 2p do Al e 3d _{5/2} do Zr determinadas nas amostras de alumina B.	58
Tabela 5.4: Razão de zircônio por nm ² de alumina B, referente aos átomos de Zr que apresentam energias de ligação dos elétrons 3d _{5/2} próximas a 183eV.	59

Lista de Figuras

Figura 1.1: Seqüência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico, realizada em pressão atmosférica e em ar	6
Figura 1.2: Gráfico obtido por Kaluza e colaboradores relacionando a dependência entre a quantidade de MoO_3 adsorvido e a área superficial das aluminas utilizadas.....	10
Figura 1.3: Óxido de zircônio monoclinico. a) Representação da célula unitária do ZrO_2 monoclinica. b) Difratoograma de raios X do ZrO_2 monoclinico.....	12
Figura 1.4: Óxido de zircônio tetragonal. a) Representação da célula unitária do ZrO_2 tetragonal. b) Difratoograma de raios X do ZrO_2 tetragonal.....	13
Figura 1.5: Óxido de zircônio cúbico. a) Representação da célula unitária do ZrO_2 cúbico. b) Difratoograma de raios X do ZrO_2 cúbico.....	13
Figura 1.6: Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	15
Figura 3.1: Representação idealizada do recobrimento de um suporte com diferentes teores de material modificador. a) Suporte; b) Suporte parcialmente recoberto; c) Suporte completamente recoberto; d) Formação da rede cristalina do modificador.....	20
Figura 3. 2: Diagrama que relaciona a porcentagem em massa de óxido de zircônio tetragonal com a área superficial do suporte a ser recoberto.	25
Figura 3.3: Distinção entre formação de monocamada de modificador e limite de saturação superficial. a) Monocamada de unidades ZrO_2 . b) Monocamada de células unitárias - limite de saturação superficial.	27
Figura 3.4: Diagramas representando a porcentagem em massa do material modificador em função da área superficial do suporte a ser recoberto para diferentes óxidos: La_2O_3 , MoO_3 , TiO_2 e MgO	27
Figura 4.1: Fluxograma apresentando as principais etapas da preparação da resina polimérica de zircônio.....	36

Figura 4.2: Principais reações envolvidas na síntese da resina polimérica de zircônio.....	38
Figura 4.3: Fluxograma representando as principais etapas da formação do recobrimento das aluminas por óxido de zircônio.	40
Figura 5.1: Potencial Zeta da alumina B e da resina em função do valor de pH.....	43
Figura 5.2: Difratomogramas de raios X para a alumina B (Al_2O_3 de área $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e da mistura mecânica dessa com o óxido de zircônio.	45
Figura 5.3: Difratomogramas de raios X para a alumina A (Al_2O_3 de área $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio.....	46
Figura 5.4: Esquema das distâncias interatômicas que podem levar a detecção de uma borda alargada nos difratogramas da alumina A para a região de 2θ entre 25° e 35°	47
Figura 5.5: Difratomogramas de raios X para a alumina B (Al_2O_3 de área $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio.	48
Figura 5.6: Difratomogramas de raios X para a alumina C (Al_2O_3 de área $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio.....	49
Figura 5.7: Difratomogramas de raios X para a alumina D (Al_2O_3 de área $7,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio.....	50
Figura 5.8: Diagrama previsto a partir do modelo proposto e dados experimentais de DRX para o recobrimento das aluminas de diferentes áreas superficiais com óxido de zircônio.....	51
Figura 5.9: Mapas de concentrações obtidos através de EDS para amostra de alumina B contendo 10% em massa de ZrO_2	52
Figura 5.10: Imagens de HRTEM para duas amostras de alumina B recobertas com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2): a) Amostra contendo 20% em massa de ZrO_2 ; b) Amostra contendo 30% em massa de ZrO_2	53
Figura 5.11: Razão atômica Zr/Al em função da razão nominal, determinadas por XPS e estimadas para uma solução homogênea.	56

Figura 5.12: Espectros de XPS referentes à região dos elétrons do orbital 3d do Zr^{4+} para: a) Óxido de zircônio obtido a partir da calcinação da resina; b) Alumina B recoberta com 20% (m/m) de óxido de zircônio.....	57
Figura 5.13: Espectros de XANES obtidos na borda K do Zr para a alumina B recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio.....	61
Figura 5.14: Espectros de EXAFS obtidos na borda K do Zr para a alumina B recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio.....	62
Figura 5.15: Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS, obtidos na borda K do Zr para a alumina B recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio.....	63
Figura 5.16: Difrátogramas de raios X para a alumina B (Al_2O_3 de área $111\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) recoberta através de deposições sequenciais de óxido de zircônio.....	65
Figura 5.17: Medidas de potencial zeta em função do pH obtidas para a alumina B, alumina recoberta com 30% (m/m) de zircônia, zircônia e resina polimérica.....	67

Lista de Símbolos e Abreviaturas

BET	Isoterma que descreve adsorção em multicamadas;
DRX	Difração de Raios X;
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia;
EXAFS	Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção;
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução;
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;
m	Fase monoclínica do ZrO_2 ;
m/m	Razão massa/massa. Massa do modificador dividida pela massa total;
STEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura;
t	Fase tetragonal do ZrO_2 ;
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
XANES	Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção;
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raios X;
XPS	Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X;
α	Fase hexagonal da alumina;
γ	Fase cúbica da alumina.

Resumo

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE ÓXIDOS: PROPOSTA DE UM MODELO SIMPLES E SUA APLICAÇÃO EM SISTEMA ALUMINA-ZIRCÔNIA: Neste estudo foi proposto um modelo que possibilita prever o limite de óxido modificador de superfície que resulta no completo recobrimento de um suporte com uma monocamada de células unitárias. A partir de tal limite, deve ser formada a rede cristalina do material modificador. De acordo com a proposição, a identificação da fase cristalina do modificador para teores de recobrimento inferiores ao delimitado, é um indício que o método de deposição adotado não resulte em elevada dispersão. A aplicabilidade do modelo foi demonstrada no recobrimento de alumina por óxido de zircônio, utilizando uma resina obtida via método dos precursores poliméricos. Os resultados de caracterização por difração de raios X (DRX) apresentaram excelente correlação com o diagrama construído a partir do modelo. Mapas de concentrações obtidos por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), evidenciaram que a deposição do modificador ocorre sobre o suporte. Através de análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) observou-se, abaixo do limite de saturação, um material monofásico (alumina) sem indício de formação de fase amorfa. Acima do limite, dois parâmetros de rede distintos foram observados nas imagens, sendo um associado à alumina e outro ao óxido de zircônio tetragonal. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) comprovaram que o aumento na concentração de zircônia é acompanhado do enriquecimento da superfície pelo modificador devido à formação do recobrimento. Com esta técnica detectou-se também uma forte interação suporte-recobrimento com formação de ligações Al-O-Zr. Análises de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) reforçaram o argumento de que a rede cristalina foi formada para concentrações acima do limite de saturação proposto no modelo. Uma melhor dispersão do modificador sobre o suporte foi evidenciada quando o método de múltiplas etapas de deposição foi utilizado. Medidas de potencial zeta indicaram interações atrativas mais intensas entre suporte e resina frente às interações modificador e resina, o que explica a melhor dispersão obtida ao se utilizar múltiplas etapas de deposição.

Abstract

SUPERFICIAL MODIFICATION OF OXIDES: PROPOSAL OF A SIMPLE MODEL AND ITS APPLICATION IN ALUMINA-ZIRCONIA SYSTEM: In this study a model that makes possible to foresee the limit of modifier oxide of surface that results in the complete support coating with a unit cells monolayer was proposed. From such limit, the lattice of the modifying material should be formed. According to the proposal, the identification of the crystalline phase of the modifier for coating levels lower than the delimited can be an indication that the deposition method adopted does not result in high dispersion. The model's applicability was demonstrated in aluminas coating with zirconium oxide by using a resin obtained through the polymeric precursors method for dispersion of modifier. The characterization results for X-ray diffraction (DRX) presented excellent correlation with the diagram built from the model. Concentrations maps obtained by energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) evidenced that the modifier deposition occurs on the support. Through high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) analysis a monophase material (alumina) without indication of amorphous phase was observed below the saturation limit. Above the limit, two different lattice parameters were observed in the images, being one associated to the alumina and other to the tetragonal zirconium oxide. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses proved that the increase in the zirconium oxide concentration is accompanied by enrichment of the surface by the modifier due to the coating formation. With this technique a strong support-coating interaction, with formation of Al-O-Zr bonds, was also detected. X-ray absorption spectroscopy (XAS) analyses reinforced the argument that the lattice was formed for concentrations above the saturation limit proposed in the model. A better dispersion was evidenced using multiple steps for dispersion of the modifier. Zeta potential measurements indicated attractive interactions more intense between support and resin than between modifier and resin, which explain the better dispersion possible when multiple steps were used.

1 - Introdução

A pesquisa direcionada à obtenção de materiais nanométricos tem atingido maiores projeções ao longo dos anos, sendo que considerável empenho é dispensado para fabricação de materiais nanoestruturados com propriedades funcionais. Parcela expressiva desses esforços é devotada às pesquisas de estruturas tipo *core-shell* ou simples recobrimento de superfícies¹.

O isolamento de partículas utilizando recobrimento permite obter materiais com propriedades diferenciadas quando comparadas aos cristais originais². Por exemplo, o recobrimento pode ser utilizado para passivação química³, funcionalização de superfícies⁴ e alterações de propriedades ópticas^{5, 6} de diversos materiais. Em catálise, o recobrimento pode atuar como uma membrana seletiva para processos que ocorrem na superfície de um suporte⁷ ou como a fase ativa, permitindo melhorar propriedades importantes para processos catalíticos, tais como: atividade⁸, seletividade⁹ e redução no processo de envenenamento¹⁰. Na área da nanoeletrônica, o recobrimento possibilita a criação de componentes e/ou dispositivo com funcionalidade elétrica específica¹¹. Sensores com melhor precisão e limite de detecção também podem ser obtidos utilizando tal tipo de estrutura¹². Para partículas coloidais, o recobrimento possibilita a alteração da carga, funcionalidade e reatividade da superfície, permitindo melhorar a estabilidade e dispersão de tais partículas¹. Diante da gama de aplicações, é possível visualizar a importância do recobrimento para modificação superficial, com o objetivo de obter materiais com propriedades químicas e físicas interessantes do ponto de vista tecnológico.

Dependendo da propriedade desejada, a espessura do recobrimento que resulta em melhor desempenho pode variar, de modo que a estrutura obtida pode ser formada por um suporte revestido com uma camada muito fina do material utilizado como recobrimento. Este tipo de estrutura, que será objeto de estudo neste trabalho, é de significativo interesse principalmente para a área de catálise, pois a melhor eficiência de alguns tipos de catalisadores pode ser atingida quando a superfície do suporte estiver completamente recoberta com uma camada bidimensional do material modificador de superfície¹³.

Quando o recobrimento forma uma camada espessa, a estrutura obtida é geralmente denominada *core-shell* (núcleo-casca). Isso porque o material depositado forma uma casca sobre o suporte que atua como núcleo.

Buscando compreender melhor o processo de recobrimento, será apresentada neste trabalho uma proposta de modelo simples que permite fazer previsões acerca da quantidade de material necessário para resultar em um completo recobrimento do suporte, determinando a partir de que ponto deve ser identificada a formação da rede cristalina referente ao material de recobrimento.

1.1 - A Criação de Modelos e o Método Científico

Para esclarecer fenômenos e eventos, é natural do ser humano utilizar as sensações e as manifestações observáveis. Quando essas não permitem conclusões claras, recorre-se à reflexão e ao conhecimento acumulado, através da formulação de hipóteses. Utilizando dos erros e acertos das hipóteses formuladas e da necessidade de uma descrição qualitativa e quantitativa dos estudos, conceitos e conclusões obtidos, uma linguagem formal foi introduzida, surgindo assim, os modelos¹⁴.

Eventualmente, as hipóteses e modelos permitem fazer previsões sobre os resultados a serem obtidos, simplificando o trabalho de experimentação e facilitando a interpretação dos resultados. Isso se deve ao fato de que, em geral, os modelos exigem a construção de esquemas abstratos da realidade, nos quais os fenômenos são reduzidos aos seus perfis mais convenientes¹⁵.

No processo de abstração para desenvolvimento de hipótese e modelo, é preciso certo critério no que diz respeito à rigorosidade da formulação comparada com a rigorosidade dos experimentos ou observações feitas¹⁶. Normalmente, não é útil propor uma hipótese que leva em consideração parâmetros de difícil controle experimental. Também, pode não ser proveitoso fazer observações excessivas em um experimento que pode ser explicado por um modelo simples e de poucas variáveis.

Dessa forma, para o desenvolvimento de modelos e hipóteses deve-se basear em preconceitos dos fenômenos observáveis, sendo que o sucesso ou fracasso das proposições pode estar intimamente relacionado aos fenômenos

selecionados e negligenciados¹⁶. Assim, a atividade de selecionar os fenômenos relevantes é uma tarefa essencial, ainda que não trivial. Deste modo, o progresso do conhecimento não resulta apenas de descobertas ou elaborações geniais, mas do contínuo e sistemático esforço de detalhamento e seleção dos fenômenos significativos a serem interpretados.

Essa possibilidade de abstração dos aspectos mais significativos, de determinado ponto de vista, permite que se concentre o conhecimento em modelos. Segundo Capra¹⁷, o que torna a formulação e transmissão de conhecimento tão bem sucedida é a descoberta de que podemos utilizar aproximações para descrever os fenômenos, desde que se esteja satisfeito com uma compreensão aproximada da natureza, onde apenas os grupos fenomenológicos mais interessantes são selecionados, desconsiderando outros que se mostram menos relevantes. Utilizando deste recurso, é possível explicar muitos episódios observáveis na natureza em termos de poucos e, conseqüentemente, compreender diferentes aspectos da natureza de forma aproximada, sem precisar entender tudo ao mesmo tempo. Esse é o método científico, onde as conclusões obtidas de reflexões e experimentos são aproximações da verdadeira natureza das coisas; o erro envolvido na aproximação é, não raro, suficientemente pequeno para tornar significativa essa aproximação.

Como os modelos e as leis concentram a essência do conhecimento, que quando transmitidos e utilizados podem auxiliar na elucidação de fenômeno, não é conveniente tirar conclusões apenas pelas sensações ou manifestações imediatas de serem observadas. A formulação de hipóteses e modelos e a recorrência à reflexões e ao conhecimento acumulado permitem obter conclusões mais úteis e, possivelmente, mais exatas. Isso porque, durante reflexões e formulações de hipótese é permitido se utilizar do conhecimento já adquirido, o qual é um fator fundamental e essencial na busca de esclarecimentos de novos fatos e para a superação de situações.

A cada nova situação a ser enfrentada, o conhecimento já adquirido permite maior precisão na seleção dos fenômenos essenciais para explicação das observações. Isso porque, o conhecimento é um processo dinâmico de construção e reconstrução do que se sabe e do que se observa no mundo físico. E o método científico, longe de ser uma receita, é também uma criação vinculada aos parâmetros do sistema em questão de criação e recriação do conhecimento. Assim, os modelos apresentam uma dimensão heurística na medida em que são factíveis

de evolução e de assegurar a percepção de outros aspectos não imaginados antes de sua elaboração. Apresentando uma dinâmica própria, uma faixa de aplicabilidade que pode se ampliar com pesquisas posteriores¹⁴.

Em sua essência, um modelo é criado para descrever de forma simplificada os fenômenos, sendo que a descrição do mundo real é um desafio¹⁵. Esta limitação filosófica de percepções para uma completa descrição é que permite e exige o aparecimento de modelos com suas características básicas, a partir das quais podem ser aprimorados.

De forma generalizada, os modelos apresentam três características básicas¹⁵:

- Características de mapeamento – modelos sempre moldam algo, ou seja, são representações de originais ou protótipos;
- Características de redução – modelos geralmente não mapeiam todos os atributos do original que eles representam, mas unicamente aqueles que são relevantes para quem modela;
- Característica de pragmatismo – modelos não são em si pertencentes à mesma classe que seus originais. Eles sempre cumprem suas funções de substituição orientadas unicamente para objetos dependentes de operações mentais ou factuais, dentro de uma faixa limitada de tempo.

Assim, um modelo dentro dos vários aspectos, sempre busca uma analogia com o real e é construído por formalismos matemáticos, fenomenológicos ou conceituais, simplificando os problemas. Dessa forma, se permite testar hipóteses e tirar conclusões utilizando um número limitado de experimentos.

Ainda que o modelo apresentado neste trabalho esteja muitíssimo distante da grandiosidade desse exemplo, um modelo clássico que resume a criação e evolução de uma formulação é o modelo atômico, que surgiu originalmente em 1803 quando Dalton sustentou cientificamente a idéia de que o átomo era uma esfera indivisível. Desde então, passou por várias e progressivas revisões e aperfeiçoamentos, tais como o modelo de Thomsom em 1903, o modelo de Rutherford-Bohr em 1913 até o modelo proposto pela mecânica quântica, que é aceito atualmente¹⁸.

Nenhum dos modelos atômicos descreve de forma real o átomo, mas mesmo o modelo mais simples proposto por Dalton permitiu avanços no conhecimento sobre este assunto. O modelo que será apresentado aqui, apesar da

sua simplicidade, busca auxiliar na compreensão de estudos sobre modificações superficiais. Para averiguar sua aplicabilidade, este foi utilizado no estudo do recobrimento de aluminas por óxido de zircônio.

1.2 - Óxido de Alumínio – Al_2O_3

A alumina é um dos compostos químicos inorgânicos mais utilizados mundialmente¹⁹ com uma produção anual, em 2007 de $58,85 \times 10^9$ kg. Dessa quantidade $4,36 \times 10^9$ kg, ou seja, menos de 10% são destinados à aplicações tecnológicas²⁰, sendo a grande parcela, cerca de 90%, destinada a indústria metalúrgica. A maior parte dessa enorme produção é obtida através do processo Bayer, que permite a obtenção de grande volume a um baixo custo¹⁹.

Dentre as aplicações tecnológicas para a alumina, uma área de destaque é a catálise, podendo ser utilizada como suporte ou fase ativa. Quando utilizada como suporte permite a dispersão de fases ativas como metais ou ligas metálicas utilizadas como catalisadores de reforma²¹. Nos casos em que a alumina atua como fase ativa pode ser utilizada em vários processos como, por exemplo, reações de dessulfurização²² (processo Claus) e desidratação de etanol²³.

Sua utilização em catálise está associada às características exibidas pelas diversas fases deste material. O termo alumina não se refere propriamente a um único composto, mas a uma série de óxidos e hidróxidos de alumínio de fórmula geral $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, onde $0 < n \leq 3$ ²². Embora a água esteja contida na fórmula geral desses compostos, a mesma quando na estrutura da alumina encontra-se na forma de grupos hidroxilas.

A desidratação dos hidróxidos, que são geralmente as formas precursoras das aluminas, produz uma variedade de materiais denominados aluminas de transição, apresentadas na Figura 1.1. Em temperaturas elevadas, normalmente superiores a 1200 °C, todas as formas precursoras tendem a formar o coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) que é a fase termodinamicamente mais estável da alumina.

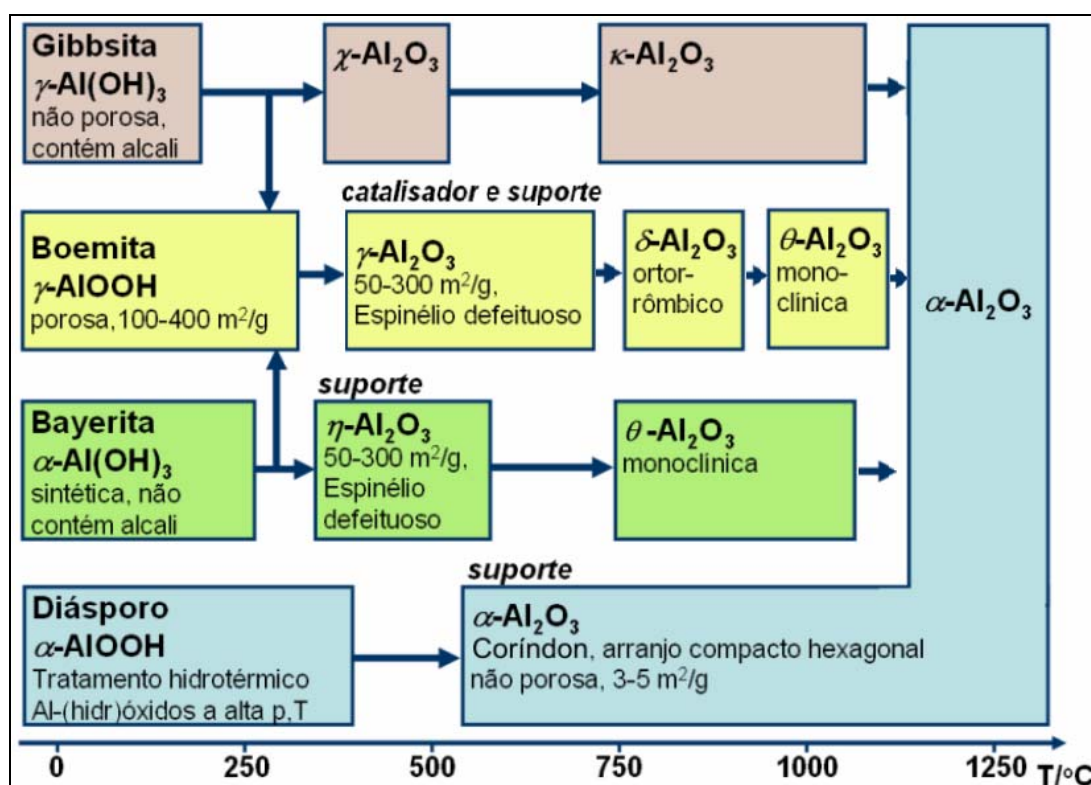


Figura 1.1: Seqüência de formação de aluminas de transição via tratamento térmico, realizada em pressão atmosférica e em ar²².

As seqüências de transformações apresentadas na Figura 1.1 não são reversíveis. Além disso, como as aluminas de transição contêm uma quantidade variável de hidroxilas e não são estequiometricamente definidas, estes materiais não podem ser considerados polimorfos verdadeiros da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Assim, o diagrama esquemático da Figura 1.1 não deve ser confundido com um diagrama de fases²⁴.

A seqüência de transformação dos produtos formados durante o tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio em temperaturas próximas a 200 °C, apresentada na Figura 1.1, está relacionada a parâmetros como: tamanho de partícula do hidróxido, pressão de vapor de água na atmosfera de tratamento térmico e impurezas²⁴. Sendo que o produto resultante da transição de bayerita e gibbsita a boemita está condicionado a formação de um ambiente hidrotermal local durante o processo de tratamento térmico.

De forma a simplificar o grande número de aluminas de transição, estas podem ser dispostas em dois grandes grupos, distinguidos a partir de seus padrões

de difração de raios X¹⁹: **grupo- γ** , que é composto por aluminas obtidas entre 250 °C e 750 °C e compreende as formas χ -, η - e γ -Al₂O₃. As principais características dessas aluminas são a baixa cristalinidade e a estrutura com extensiva porosidade que confere a esses materiais elevada área superficial; **grupo- δ** , que são aluminas obtidas entre 750 °C e 1100 °C e incluem as formas κ -, θ - e δ -Al₂O₃. Essas aluminas possuem uma estrutura mais bem ordenada, que resulta em um padrão de difração de raios X com picos mais estreitos se comparada ao grupo- γ ²⁵. A diferença nos padrões de difração de raios X está relacionada a temperatura de formação das aluminas. Para o grupo γ -Al₂O₃, que se forma a temperaturas inferiores, a energia térmica é insuficiente para permitir um arranjo perfeito dos cátions Al³⁺. À medida que o sistema recebe energia para vencer as barreiras de ativação, então este evolui para estruturas mais ordenadas, resultando na transição para as aluminas do grupo- δ ²⁶.

As aluminas de transição possuem difratogramas semelhantes à estrutura do espinélio MgAl₂O₄. Na estrutura desse material, os oxigênios estão empacotados na forma cúbica de face centrada, enquanto os íons Mg²⁺ ocupam as posições tetraédricas e os íons Al³⁺ as posições octaédricas. No caso das aluminas, não há a presença do cátion divalente, surgindo por isso o termo espinélio defeituoso, frequentemente utilizado para designar as aluminas de transição. Como a estrutura possui apenas cátions trivalentes, algumas posições da rede permanecem vazias, para que a neutralidade elétrica do sólido seja garantida. Em um espinélio normal A²⁺B³⁺ (AB₂O₄), a célula unitária é formada por 32 ânions e 24 cátions (8 A²⁺ : 16 B³⁺). Entretanto, só 21,4 íons Al³⁺ estão disponíveis para as posições dos cátions na alumina. Como consequência, para as aluminas de transição ocorre o surgimento das vacâncias de cátions aleatoriamente dispersos na rede. Embora exista uma desordem significativa na rede do cátion alumínio, a sub-rede de oxigênio é razoavelmente bem ordenada²⁵.

Nas aluminas, o arranjo cristalino dos óxidos e hidróxidos são baseados em íons de alumínio hexacoordenados por íons oxigênios e/ou hidróxidos, sendo essa coordenação octaedral organizada em um empacotamento cúbico ou hexagonal. Internacionalmente é aceito a nomenclatura onde o prefixo α designa empacotamento hexagonal, sendo o empacotamento cúbico é designado pelo prefixo

γ ²². Algumas propriedades estruturais de uma alumina com empacotamento cúbico e outra hexagonal estão apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Propriedades estruturais das aluminas.

Forma	Sistema cristalino	Unidades por célula unitária	Comprimento dos eixos/Å		Densidade/ (g cm ⁻³)	Referência
			a	c		
γ -Al ₂ O ₃	Cúbico	10,7	7,95	...	3,39	27
α -Al ₂ O ₃	Hexagonal	5,3	5,54	9,02	3,74	28

Na superfície das partículas de alumina normalmente são encontrados grupos hidroxilas, pois ao se truncar um cristal, surgem ânions e cátions coordenativamente insaturados que quando expostos, adsorvem uma variedade de moléculas para compensar, pelo menos em parte, esta insaturação gerada pelo truncamento. No caso dos óxidos, o que normalmente se observa é a adsorção química e/ou física de grande quantidade de água quando exposto à atmosfera²⁶. Mesmos após tratamento térmico a temperaturas elevadas (em torno de 400 °C) e sob vácuo, tais grupos podem ser detectados através de técnicas apropriadas, como a espectroscopia no infravermelho.

A formação dos grupos hidroxilas na superfície da alumina resulta na presença de sítios ácidos e básicos neste material, que muitas vezes é um dos atrativos que a torna interessante para aplicações em catálise. Dois fatores que chamam a atenção para aplicações tecnológicas são seu reduzido custo e a facilidade de obtenção deste material com elevada área superficial frente a outros óxidos, mantendo esta a temperaturas relativamente elevadas quando submetida a tratamento térmico (Figura 1.1). Esses dois fatores motivam a utilização da alumina como suporte, seja para dispersão de uma fase ativa, seja para alteração de sua superfície através do recobrimento com outro óxido.

No recobrimento de aluminas para modificação superficial, busca-se incorporar um modificador sobre o suporte, visando alterar as propriedades da superfície, tornando-a mais eficiente para aplicações em catálise. Neste sentido, um modelo que descreve a incorporação do modificador sobre a superfície da γ -Al₂O₃ foi

proposto por Chen e Zhang²⁹. No trabalho se reportou a capacidade de dispersão através da formação de uma monocamada de diversos óxidos metálicos sobre a γ - Al_2O_3 . Para isso se considerou que o plano preferencialmente exposto na superfície da alumina é o (110). Como conclusão, os autores enfatizaram que a capacidade de dispersão é dependente principalmente da estrutura superficial do suporte e da valência do cátion metálico no óxido utilizado como modificador. Essa dependência proposta estabelece uma relação de linearidade entre a quantidade em massa de material modificador e a área superficial da alumina.

Utilizando óxido de magnésio para modificação superficial de γ - Al_2O_3 , Wang e colaboradores³⁰ determinaram, por meio de análise quantitativa de difração de raios X (DRX), o limite de dispersão do MgO sobre o suporte. Os resultados indicam que a capacidade de dispersão segue uma relação de linearidade entre a quantidade em massa do modificador e a área do suporte. A relação descrita refere-se à formação de uma monocamada de unidades MgO dispersa sobre o suporte.

Kaluza e colaboradores³¹ determinaram a dependência entre a quantidade de material modificador e a área superficial do suporte, que resulta na saturação superficial da alumina pela formação de uma monocamada do modificador. Para isso, utilizaram 15 aluminas de diferentes áreas superficiais, compreendidas em um intervalo entre 11 e 279 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Para dispersão do óxido de molibdênio, o qual atuou como modificador, foi utilizado a técnica de dispersão assistida por solvente. A quantidade de modificador sobre o suporte foi determinada através de espectroscopia de absorção atômica. Assim, obtiveram uma relação de linearidade entre a área superficial da alumina utilizada como suporte e a quantidade em massa de modificador, como ilustrado na Figura 1.2.

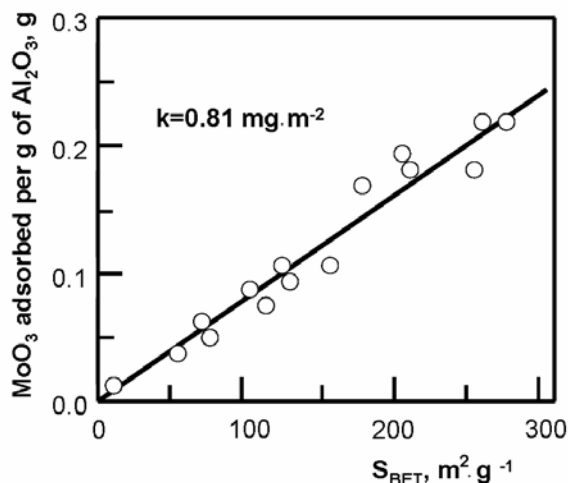


Figura 1.2: Gráfico obtido por Kaluza e colaboradores³¹ relacionando a dependência entre a quantidade de MoO_3 adsorvido e a área superficial das aluminas utilizadas.

Dos trabalhos que discutem a formação de monocamada nota-se a existência de uma relação de linearidade entre a quantidade de material modificador e a área do suporte que resulta no completo recobrimento. Sendo a monocamada formada pela dispersão bidimensional de unidades modificadoras $MO_{x/2}$, onde M^{x+} é o metal formador do óxido que efetua a modificação superficial.

Baseado nessas observações, espera-se também uma relação de linearidade entre a massa do modificador e área do suporte, quando diferentes aluminas forem utilizadas como suporte a serem recobertas com óxido de zircônio.

1.3 - Óxido de Zircônio – ZrO_2

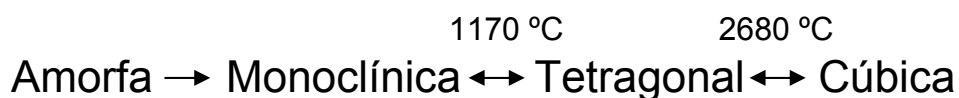
A zircônia possui elevado ponto de fusão (2709 °C) e densidade relativamente alta, quando comparada com outros óxidos, como a alumina. Sua baixa condutividade térmica e alta resistência à corrosão a torna um material frequentemente empregado como refratário. Apresenta ainda propriedades interessantes para diversas aplicações como, por exemplo: sensor de oxigênio, cerâmicas finas, catalisadores, entre outras²⁶.

Como catalisador é um material muito atrativo por apresentar em sua superfície, simultaneamente, sítios ácidos e básicos³². Pode atuar também como

agente redutor ou oxidante²⁶, dependendo das condições em que é exposta. Por possuir estas propriedades, é um óxido bastante explorado, seja como catalisador³³ ou como suporte para outras fases ativas³⁴.

Suas propriedades podem ser influenciadas através do método de preparação, sendo possível obter fases metaestáveis dependendo da metodologia adotada. Por exemplo, Bokhini e colaboradores³⁵ sintetizaram zircônia tetragonal nanocristalina, utilizando hidrólise catalisada de alcoóxido, para temperatura de tratamento térmico de 400 °C, caracterizando assim uma fase metaestável. Para partículas de ZrO₂ nanométricas, a fase tetragonal é comum de ser obtida, sendo que o favorecimento na obtenção desta fase para materiais nesta escala é relacionado a um efeito de minimização na energia de superfície³⁶.

O óxido de zircônio microcristalino quando preparado em ar e pressão atmosférica pode ser encontrado nas seguintes fases polimórficas: amorfa, monoclinica, tetragonal e cúbica³⁶. Nestas condições, apresenta as seguintes transições de fase, quando submetido a tratamento térmico:



A Tabela 1.2 apresenta algumas propriedades estruturais da zircônia nas suas diferentes fases.

Tabela 1.2: Propriedades estruturais da zircônia³⁷⁻⁴⁰.

Forma	Sistema cristalino	Unidades por célula unitária	Comprimento dos eixos unitários/(Å)			Densidade/(g. cm ⁻³)	Referência
			a	b	c		
Amorfo	-	-	-	-	-	5,68	37
m-ZrO ₂	Monoclínico	4	5,14	5,20	5,32	5,82	38
t-ZrO ₂	Tetragonal	2	3,64	...	5,27	5,86	39
c-ZrO ₂	Cúbico	4	5,06	6,30	40

Para a estrutura monoclínica, apresentada na Figura 1.3 juntamente com seu difratograma de raios X, o íon Zr^{4+} está coordenado a sete íons oxigênio, sendo que a distância de ligação Zr-O apresenta dois valores diferentes: 207 pm para os oxigênios que estão em coordenação tripla com o Zr^{4+} e 221 pm para os oxigênios que estão tetracoordenando o Zr^{4+} ⁴¹.

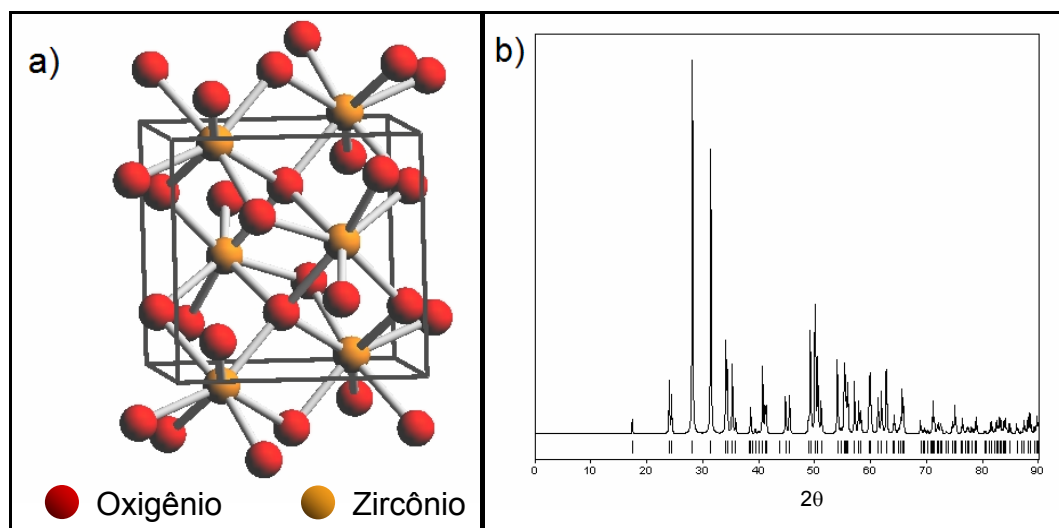


Figura 1.3: Óxido de zircônio monoclínico: a) Representação da célula unitária do ZrO_2 monoclínica; b) Difratograma de raios X do ZrO_2 monoclínico⁴².

Na forma tetragonal, apresentada na Figura 1.4 juntamente com seu difratograma de raios X, os íons Zr^{4+} estão em coordenação óctupla com os ânions oxigênio, possuindo uma distorção devido aos quatro íons oxigênio existentes a uma distância de 208 pm, que estão na forma de um tetraedro achatado e quatro oxigênios a 236 pm em um tetraedro alongado.

É freqüente a zircônia nanocristalina que se encontra na fase tetragonal apresentar, através de simulações computacionais de dados de espectroscopia de absorção de raios X (XAS), o zircônio heptacoordenado ou com valores inferiores de coordenação^{43,44}.

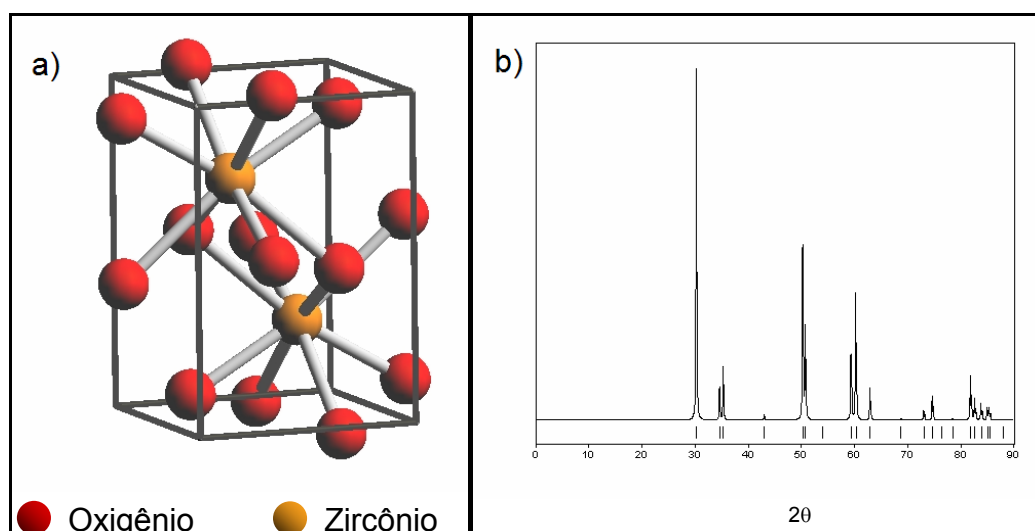


Figura 1.4: Óxido de zircônio tetragonal: a) Representação da célula unitária do ZrO_2 tetragonal; b) Difratoograma de raios X do ZrO_2 tetragonal⁴².

Sob altas temperaturas, a zircônia apresenta-se arranjada na forma cúbica de face-centrada, como ilustrado na Figura 1.5 juntamente com seu difratograma de raios X. Nessa estrutura, cada íon Zr^{4+} é coordenado por oito átomos de oxigênio num arranjo de dois tetraedros idênticos, sendo as distâncias de ligações Zr-O todas iguais e de comprimento 222 pm³⁶.

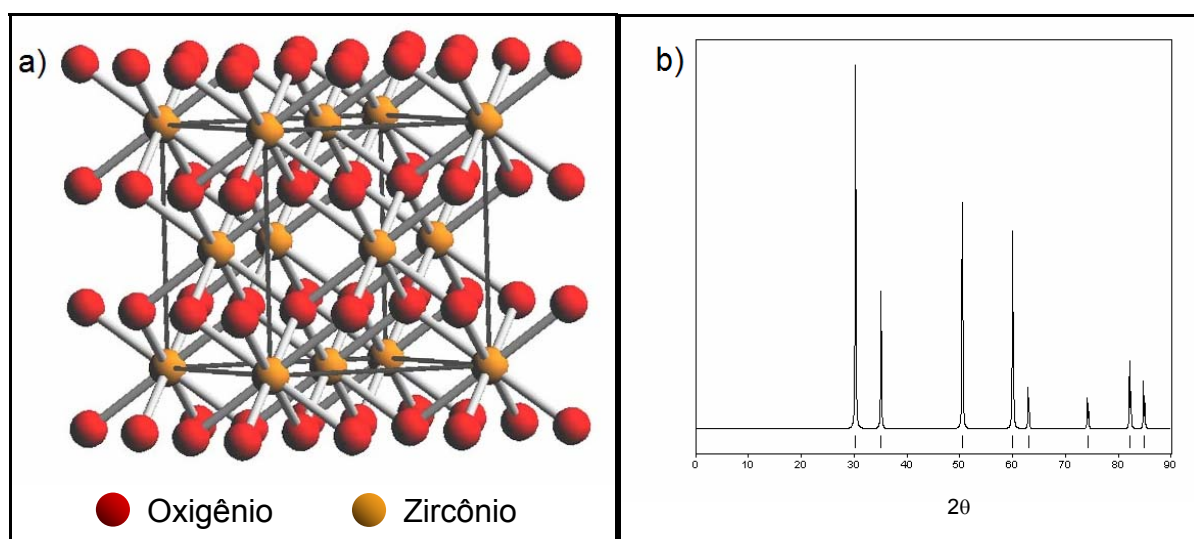


Figura 1.5: Óxido de zircônio cúbico: a) Representação da célula unitária do ZrO_2 cúbico; b) Difratoograma de raios X do ZrO_2 cúbico⁴².

O polimorfismo da zircônia pode ser observado pela técnica de difratometria de raios X. Como ilustrado nas Figuras 1.3b, 1.4b e 1.5b, é perceptível

a distinção entre a fase monoclinica das fases cúbica e tetragonal. Porém, algumas dificuldades podem existir na diferenciação entre as fases cúbica e tetragonal, através de DRX devido à superposição dos picos mais intensos destas fases. Desta forma, é necessário examinar as reflexões de altos ângulos (2θ entre 70° e 90°), onde a baixa intensidade dos picos torna possível uma separação das reflexões e a identificação dessas fases. Entretanto, materiais nanométricos normalmente resultam em baixa resolução nos difratogramas de raios X. Como consequência, não é possível uma distinção clara entre as fases cúbica e tetragonal para nanocristais de ZrO_2 através desta técnica.

1.4 - Zircônia e Alumina

Quando combinados, os óxidos de alumínio e zircônio apresentam propriedades interessantes para diversas aplicações. Como exemplo, a resistência mecânica dos compósitos $Al_2O_3-ZrO_2$ é largamente afetada pelas fases de zircônia presentes. No caso em que ZrO_2 tetragonal é a fase de zircônia predominante em um sistema de composição alumina-zircônia, há um aumento na resistência mecânica do compósito formado ⁴⁵.

Em catálise, a combinação destes dois óxidos também é intensamente explorada. Neste caso, busca-se unir as propriedades de elevada área superficial e baixa densidade da alumina com as propriedades superficiais da zircônia, que apresenta desempenho notório em diversos processos catalíticos. Por exemplo, atuando como catalisador, tem-se que a zircônia suportada em alumina apresenta resultados excelentes na síntese de etileno a partir de CO e H_2 , sendo estável sob as condições de reação por um período de 400 h ⁴⁶. Alumina recoberta com uma camada de zircônia também pode ser aplicada como suporte de outras fases ativas ^{34,47}.

No processo de recobrimento, o objetivo é depositar o modificador sobre o suporte de modo a alterar sua superfície dando a essa características do material depositado. Para isso, não deve ocorrer solubilidade entre os materiais utilizados como suporte e modificador. Neste sentido, a formação de uma solução sólida entre alumina e zircônia é pouco provável, visto que a diferença entre os raios atômicos do Zr^{4+} e do Al^{3+} é de 64%, sendo que o raio atômico para o cátion zircônio

é de 87 pm enquanto que do alumínio é 53 pm¹⁸. Quantidades apreciáveis de um soluto só podem ser acomodadas numa solução sólida, quando a diferença entre os raios atômicos dos dois átomos for menor do que aproximadamente 15%. Caso contrário, os átomos do soluto provocarão distorções substanciais na rede cristalina e ocorrerá a formação de uma nova fase⁴⁸.

Além da razão entre o raio dos cátions não favorecer a formação de uma solução sólida entre os óxidos, outros fatores como a estrutura cristalina distinta dos dois materiais, a diferença de eletronegatividade e as diferentes valências dos cátions também não favorecem a solubilidade entre estes óxidos. Como resultado de todos esses fatores, o diagrama de fases para o sistema alumina-zircônia, ilustrado na Figura 1.6, demonstra uma baixa solubilidade entre esses materiais, mesmo em elevadas temperaturas.

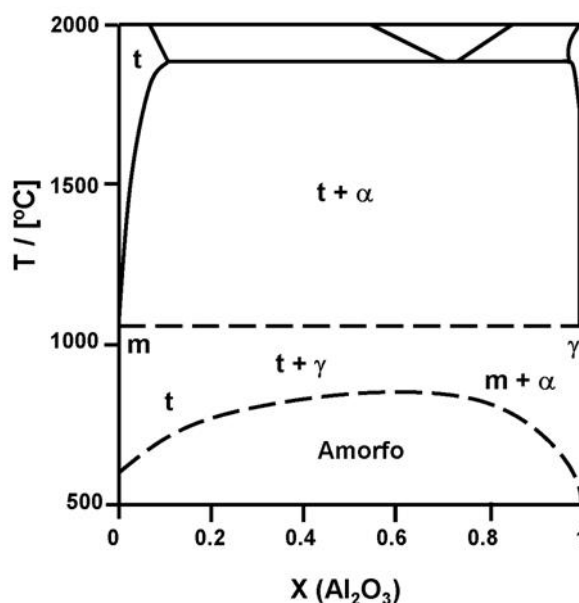


Figura 1.6: Diagrama de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ⁴⁴.

Pelo diagrama da Figura 1.6 pode ser observado que a solubilidade máxima de Al_2O_3 em ZrO_2 é em torno de 7% em mol para a temperatura de aproximadamente 1900 °C. Nessa mesma temperatura a solubilidade do ZrO_2 na alumina é no máximo de 3% em mol, como pode ser observado no diagrama. Entre as temperaturas de 1050 °C e 1900 °C, o sistema é composto da estrutura t- ZrO_2 , formando uma solução sólida na qual pequena quantidade de alumina está presente e da estrutura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formando uma solução sólida com quantidade limitada de

zircônia. Abaixo de 1050 °C, a ausência de soluções sólidas terminais indica que os óxidos quando obtidos nestas temperaturas são completamente insolúveis.

De acordo com o diagrama de fases da Figura 1.6, em um processo de recobrimento utilizando estes dois óxidos, a formação de uma solução sólida de alumina-zircônia não deve ocorrer para temperaturas inferiores a 1050 °C. Porém, essa insolubilidade não impede que, durante o processo de recobrimento, ocorra a formação de ligações do tipo Al-O-Zr entre os mesmos, como sugerido em alguns trabalhos^{32,49}.

Na modificação superficial da sílica através de dispersão de zircônia foi observada, por técnicas espectroscópicas, a formação de ligações do tipo Si-O-Zr. Utilizando a mesma metodologia para recobrimento de γ -Al₂O₃, ligações do tipo Al-O-Zr não puderam ser observadas por espectroscopia no infravermelho. Isso se deve a intensa absorção da alumina na região abaixo de 1000 cm⁻¹, na qual a ligação Al-O-Zr deveria apresentar sinal de absorbância⁵⁰.

Apesar dos trabalhos apresentarem certa concordância em relação ao tipo de interação entre alumina e zircônia, existe uma discrepância entre os valores que são reportados como limites de saturação superficial. Isso porque o surgimento da fase cristalina da zircônia é detectada para diferentes concentrações do modificador.

Utilizando uma técnica que permite o crescimento de uma camada atômica epitaxial sobre o suporte, Kytökivi e colaboradores⁵⁰ buscaram depositar zircônia sobre a superfície de uma alumina de área superficial 190 m² g⁻¹. Para isso utilizaram reações de saturação do suporte com ZrCl₄ e vapor de H₂O, através de sucessivas etapas. Após o processo de saturação, o material foi calcinado a 600 °C. Utilizando a técnica de difração de raios X, identificaram o surgimento da zircônia cristalina para concentrações superiores a 14,2% em massa de ZrO₂, o que corresponde a 4,2 Zr nm⁻². Como conclusão acerca do surgimento da fase cristalina, os autores sugerem que para esta concentração nem toda a superfície encontrava-se recoberta, em função da formação de aglomerados do material modificador.

Damyanova e colaboradores⁴⁹ prepararam zircônia suportada em alumina de área superficial 210 m² g⁻¹ por impregnação, utilizando uma solução de n-propóxido de zircônio em n-propanol. Após impregnação o material foi calcinado a 500 °C e observou-se a formação de cristalitos de zircônia por DRX para concentrações superiores a 17,1% em massa, concentração essa que corresponde

a $4,8 \text{ Zr nm}^{-2}$. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) indicaram que a dispersão se dá pela formação de uma monocamada até o limite de 17,1% em massa do material modificador; acima deste valor observaram uma considerável perda de dispersão.

Faro e colaboradores³², utilizando solução de acetato de zircônio em benzeno, impregnaram zircônia sobre a superfície de uma alumina de área superficial $224 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, utilizando múltiplas etapas de dispersão. O material obtido foi calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ e caracterizado por diferentes técnicas, entre elas DRX e XPS. Os resultados indicam que o zircônio apresenta-se como grupos isolados na superfície e na subsuperfície do suporte. Através dos difratogramas de raios X foi observado que picos pouco intensos referentes à zircônia cristalina puderam ser identificados para a concentração mais elevada utilizada no trabalho (20,1% em massa), nesta concentração a razão de zircônio pela área do suporte é de $5,5 \text{ Zr nm}^{-2}$. As amostras foram caracterizadas também pela técnica de espectroscopia de absorção de raios X⁵¹. Os resultados indicaram que a fase suportada consiste de Zr^{4+} e que não há Zr como segundo vizinho, ou seja, não é observado ligações do tipo Zr-O-Zr, comum em zircônia cristalina.

Márquez-Alvarez e colaboradores⁵² impregnaram zircônia sobre alumina de área superficial $175 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, através da dispersão de tetra-t-butóxido de zircônio, utilizando como solvente isopropanol. Após eliminação do solvente, o material foi calcinado a $547 \text{ }^\circ\text{C}$. Análises de XPS indicaram alta dispersão da zircônia sobre o suporte. O difratograma de raios X da amostra contendo 15% em massa de zircônia apresentou os picos referentes ao ZrO_2 cúbico, indicando a formação da fase cristalina do material de recobrimento para concentrações superiores a $4,9 \text{ Zr nm}^{-2}$.

Natio e Tanimoto⁵³ dispersaram zircônia sobre a superfície de uma alumina com área superficial de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Para isso, utilizaram como precursor do zircônio uma solução de tetrapropóxido de zircônio diluído em hexano. Após dispersão e remoção do solvente, o material obtido foi calcinado a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. A caracterização por XPS indicou baixa dispersão do ZrO_2 sobre a alumina em concentrações superior a 1% em massa, sendo que uma quantidade de 10% em massa de ZrO_2 deveria ser suficiente para recobrir 99% da superfície do suporte se a dispersão fosse perfeita. Porém, apresentou um recobrimento de apenas 20% da superfície de acordo com os dados de XPS. Considerando o percentual que

resultaria no completo recobrimento do suporte seria necessária, segundo os autores, uma concentração de $5,4 \text{ Zr nm}^{-2}$ para recobrir perfeitamente a superfície do suporte, se a dispersão se desse com a formação de uma monocamada de ZrO_2 .

Portanto, averiguando os trabalhos descritos pode-se perceber que cada autor apresenta um valor distinto de concentração de zircônia, a partir da qual é identificada a fase cristalina do modificador. Em geral, tais discrepâncias são atribuídas ao método adotado para dispersão do modificador. Dentre esses autores citados, apenas um apresenta de forma direta, descrita no texto, o valor teórico de $7,4 \text{ Zr nm}^{-2}$, que seria a quantidade necessária para efetuar o completo recobrimento da superfície da alumina com uma monocamada de unidades ZrO_2 ³².

Inserido neste contexto de modificação superficial, o trabalho aqui apresentado propõe que a quantidade máxima de material modificador que resulta no completo recobrimento do suporte, sem formação da rede cristalina do material depositado sobre o suporte, é dada pela formação de uma monocamada de células unitárias do material de recobrimento.

2 - Objetivos

Neste trabalho buscou-se atingir os seguintes objetivos:

- Desenvolver um modelo simples que permita prever a quantidade de material necessário para o completo recobrimento de um suporte por uma monocamada de células unitárias;
- Aplicar o modelo desenvolvido para efetuar o recobrimento de aluminas por óxido de zircônio e caracterizar o recobrimento formado com o propósito de averiguar a modelagem proposta.

3 - Modelagem Proposta para o Recobrimento

Uma forma de melhor entender como ocorre um processo é criando um modelo compatível ao que se deseja estudar. Neste sentido, foi desenvolvida uma modelagem simples para descrever a modificação superficial de sólidos, tendo como objetivo auxiliar na compreensão de como é formado o recobrimento de óxidos particulados. Com isto, pretende-se determinar o limite de saturação superficial a partir do qual deve ser formada a rede cristalina do material modificador do suporte.

Para desenvolvimento do modelo idealizado foi necessário propor três hipóteses que tornam possível uma formulação simplificada, sendo estas:

1. A superfície a ser recoberta é uniforme, sendo plana em escala microscópica;
2. A deposição do material modificador se dá na superfície do suporte até completo recobrimento deste, não ultrapassando além de uma camada enquanto o suporte não estiver perfeitamente recoberto pela unidade monomérica modificadora;
3. A rede cristalina do material modificador é formada após a saturação superficial, quando se inicia o ordenamento tridimensional do material modificador.

A Figura 3.1, que ilustra o suporte contendo diferentes teores de material modificador em uma das faces, pode ser associada às hipóteses apresentadas.

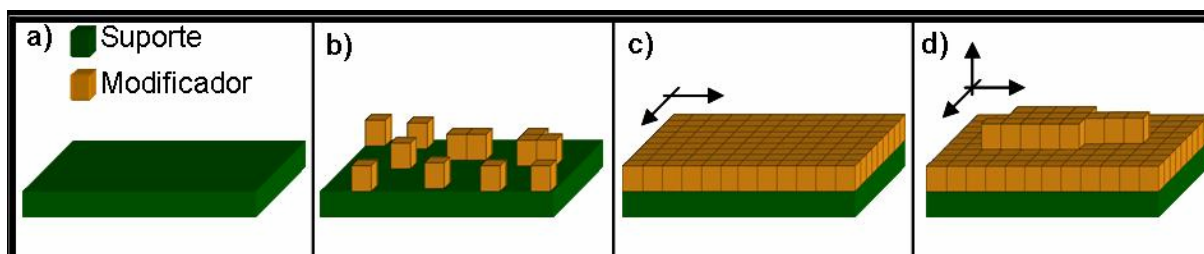


Figura 3.1: Representação idealizada do recobrimento de um suporte com diferentes teores de material modificador: a) Suporte; b) Suporte parcialmente recoberto; c) Suporte completamente recoberto; d) Formação da rede cristalina do modificador.

A Figura 3.1a refere-se à primeira hipótese, na qual é considerada que a superfície do suporte é completamente plana. Esta consideração é válida quando a unidade depositada sobre o suporte é muito menor se comparada às dimensões da partícula a ter sua superfície modificada. Nesta hipótese também se assume a uniformidade da superfície, de modo que os planos expostos são tomados como equivalentes para o processo de deposição do material modificador. Assume-se então, que não há acúmulo preferencial em nenhuma das faces expostas.

As Figura 3.1b e 3.1c, que podem ser associadas à segunda hipótese, permitem visualizar a proposta de que até o completo recobrimento da superfície do suporte não ocorre a sobreposição da unidade modificadora. A proposição é que exista uma preferência do material modificador de depositar-se sobre o suporte formando um empilhamento bidimensional até o limite de saturação superficial (Figura 3.1c). Para que o processo transcorra neste sentido é necessário que as forças de adesão entre o modificador e o suporte sejam mais forte que as forças coesivas do próprio modificador, ou seja, é preciso que haja molhabilidade entre suporte e modificador.

A terceira hipótese, que se refere à formação da rede cristalina do material que está sendo depositado, relaciona-se à Figura 3.1d. Neste estágio, a quantidade de material modificador depositado é superior ao necessário para a saturação superficial com uma monocamada, o que resulta no empilhamento tridimensional da unidade modificadora. Sendo a célula unitária a unidade modificadora, nesse estágio inicia-se a formação da rede cristalina referente ao material depositado. Isso porque a rede cristalina é definida como uma composição sólida de átomos arranjados em um padrão periódico em três dimensões⁵⁴ e a célula unitária é a menor unidade hipotética que quando empilhada repetidamente sem lacunas, leva a formação da rede¹⁸. Assim, ao se atingir este estágio de recobrimento, é de se esperar que a fase do material suportado seja detectada por DRX.

Portanto, baseado nas hipóteses assume-se a situação representada pela Figura 3.1c como o limite de saturação superficial, onde a célula unitária é a unidade monomérica e o empilhamento bidimensional desta não leva a formação da rede cristalina do material modificador. Dessa forma, tem-se um modelo idealizado que representa o completo recobrimento da superfície de um suporte, antes do

surgimento da rede cristalina do material modificador. A partir destas idealizações podem ser desenvolvidas equações matemáticas simples, que possibilitam previsões acerca da quantidade do material necessário para que se atinja a saturação superficial de um suporte.

De forma a relacionar a área do suporte com a massa necessária para o recobrimento, dois parâmetros serão inicialmente considerados. O primeiro é a área superficial do suporte, que se faz necessária uma vez que ao se recobrir uma superfície a quantidade de material necessário para efetuar o recobrimento é função da área disponível. O segundo parâmetro é a área ocupada por uma unidade modificadora. Esta é considerada, pois a quantidade de unidades que efetuarão o completo recobrimento da superfície do suporte depende de suas dimensões. Dessa forma, a quantidade de unidades modificadoras necessárias para saturação da superfície do suporte é obtida através da razão entre a área a ser recoberta (A) pela área ocupada por uma unidade modificadora (Γ). Portanto, considerando um recobrimento sem sobreposição das entidades, ou seja, um caso ideal representado pela Figura 3.1c, a equação 1 expressa essa razão, onde n é o número de unidades que possibilitam o completo recobrimento.

$$n = \frac{A}{\Gamma} \quad (1)$$

Para se determinar a massa de material modificador que resulta no completo recobrimento é preciso conhecer a massa da unidade modificadora, que no caso é a massa de uma célula unitária (μ). Esta pode ser obtida pela equação 2, onde: Z é o número de fórmulas mínimas que a compõe (dado pelo número de átomos, moléculas ou íon do composto que forma a célula unitária), M é a massa molar e N_A a constante de Avogadro.

$$\mu = \frac{Z M}{N_A} \quad (2)$$

O produto do número de unidades modificadoras (n), que recobre completamente a superfície de um suporte, pela massa de uma unidade (μ) resulta

no valor em massa da quantidade necessária para saturação superficial. Assim, a equação 3 que representa tal produto, definido a partir da combinação das equações 1 e 2, determina a massa (m) necessária para o completo recobrimento da superfície do suporte através de um empilhamento bidimensional da unidade modificadora:

$$m = \frac{A Z M}{\Gamma N_A} \quad (3)$$

Para uma determinada fase do material modificador, a equação 3 estabelece uma relação linear entre a área superficial de um suporte com a quantidade em massa necessária para efetuar o recobrimento, pois os termos $\left(\frac{Z M}{N_A \Gamma}\right)$ são constantes. De forma a simplificar a equação, estes termos são substituídos por uma constante K . Sendo que esta constante depende apenas do material e das características da sua célula unitária. Fazendo tal substituição obtém-se a equação 4:

$$m = K A \quad (4), \quad \text{onde} \quad K = \frac{Z M}{N_A \Gamma}$$

A equação 4, por apresenta uma relação de linearidade entre a massa do modificador e a área a ser recoberta, é condizente com outros trabalhos de modificação superficial^{29,30,31}.

Para informar o teor de material modificador, em geral nos trabalhos não se utiliza a massa do modificador, mas sim a relação de porcentagem em massa deste em relação a massa total. Utilizando desse artifício, simplifica-se a quantidade de informações necessárias para descrição de um sistema, pois fica implícita a massa referente ao suporte. Assim, é mais conveniente, e torna-se mais claro e prático utilizar uma equação que descreva a porcentagem em massa do material suportado em função da área a ser modificada. Para este equacionamento, basta dividir a massa necessária para a saturação superficial (m) pela massa total (suporte (m_s) mais material de recobrimento (m)) e multiplicar por 100, para obter o valor em porcentagem tal como descrito pela equação 5. Nesta equação τ representa o

percentual em massa que é necessário para o completo recobrimento do suporte com uma monocamada de unidades modificadoras.

$$\tau = \left(\frac{m}{(m_s + m)} \right) \times 100 \quad (5)$$

Substituindo na equação 5 os valores de m , pelo que foi designado na equação 4 e tomando o valor de m_s como 1 g, obtém-se a equação 6. A substituição de m_s por 1 está condicionada a necessidade de se informar a área do suporte em m^2 por g deste, que é a forma normalmente descrita para os valores de área superficial.

$$\tau = \left(\frac{K A}{(1 + K A)} \right) \times 100 \quad (6)$$

De acordo com a terceira hipótese proposta no início do desenvolvimento e a partir da equação 6 é possível construir diagramas para um processo de recobrimento. Para isso, define-se a fase cristalina do material que efetuará o recobrimento e a seguir seleciona-se a ficha cristalográfica da fase definida. Desta retira-se os parâmetros Z e Γ necessários para calcular o valor da constante K . Na seleção da ficha cristalográfica é preciso certo critério, para que se adote a ficha com o menor valor de Z . Para os diagramas aqui apresentados, o valor de Γ é determinado de forma que a célula unitária ocupe a menor área possível sobre o suporte.

A partir deste desenvolvimento e utilizando a equação 6, foi construído um diagrama para o recobrimento a ser efetuado com o óxido de zircônio de estrutura tetragonal. Segundo a ficha cristalográfica deste óxido³⁹, a célula unitária é formada por duas unidades ZrO_2 , ou seja, $Z = 2$ e a área da base (Γ) desta é $13,25 \times 10^{-20} m^2$. Utilizando destes valores, calcula-se o valor da constante K .

$$K = \frac{2 \times 123,22}{6,02 \times 10^{23} \times 13,25 \times 10^{-20}} = 3,09 \times 10^{-3} g m^{-2}$$

A substituição do valor de K na equação 6 resulta na equação 7, a qual descreve o limite de saturação superficial de um suporte com uma monocamada de células unitárias do óxido de zircônio tetragonal.

$$\tau = \left(\frac{3,09 \times 10^{-3} A}{1 + 3,09 \times 10^{-3} A} \right) \times 100 \quad (7)$$

A Figura 3.2 ilustra o diagrama para um recobrimento formado por óxido de zircônio tetragonal, onde a linha de saturação foi construída a partir da equação 7.

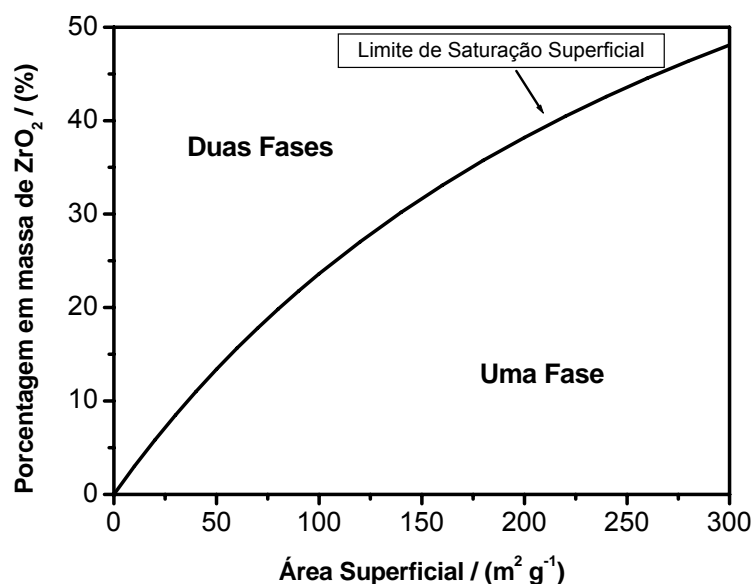


Figura 3.2: Diagrama que relaciona a porcentagem em massa de óxido de zircônio tetragonal com a área superficial do suporte a ser recoberto, de acordo com a equação 7.

No diagrama para o óxido de zircônio, a curva de saturação superficial, representada pela linha sólida, indica a quantidade de material modificador que resulta no empilhamento bidimensional de células unitárias do ZrO₂. Para teores de recobrimento inferiores ao delimitado pela linha de saturação, deverá ser identificada apenas a fase cristalina do suporte, indicado no diagrama como região de “uma fase”. Para teores de recobrimento superiores a esta linha, deverá ser identificada a

fase do suporte e a fase cristalina referente ao material de recobrimento, designada na Figura 3.2 como região de “duas fases”.

Pelo modelo apresentado, a ausência da fase cristalina para concentrações inferiores a linha de saturação do diagrama apresentado na Figura 3.2 está associada a uma elevada dispersão, que resulta numa distribuição bidimensional das unidades modificadoras. Para concentrações superiores a linha de saturação, como o suporte encontra-se completamente recoberto por uma camada de células unitárias, inicia-se o empilhamento tridimensional das unidades modificadoras e, como consequência, é formada a rede cristalina do material de recobrimento.

Pelo diagrama, evidencia-se a relação entre a área do suporte com a quantidade em massa necessária para seu pleno recobrimento. Dessa forma, para áreas superficiais mais elevadas necessita-se de maiores percentuais em massa do modificador para que se atinja a condição de formação da monocamada de células unitárias. Deve-se atentar que o diagrama apresentado descreve o limite teórico máximo, para que se atinja o pleno recobrimento do suporte, sem que seja formada a rede cristalina referente ao material modificador. A identificação da fase cristalina para teores de recobrimento inferiores ao delimitado pelo diagrama é um indício de que o método de deposição adotado não resulta em elevada dispersão.

A linha de saturação apresentada no diagrama da Figura 3.2, resulta numa razão de 15,4 átomos de Zr por nm^2 . Este valor é alcançado através do recobrimento utilizando uma monocamada de células unitárias. O recobrimento através de uma monocamada de unidades ZrO_2 poderia ser atingido, através de um método apropriado de dispersão, para uma razão de aproximadamente 7 átomos de zircônio por nm^2 , como proposto por Faro e colaboradores³². A Figura 3.3 ilustra a distinção entre o recobrimento de uma monocamada de unidades ZrO_2 e o recobrimento de uma monocamada de células unitárias do óxido de zircônio tetragonal. De acordo com a proposta apresentada, este é o limite de material modificador que pode ser depositado sobre um suporte sem formação da rede cristalina do modificador.

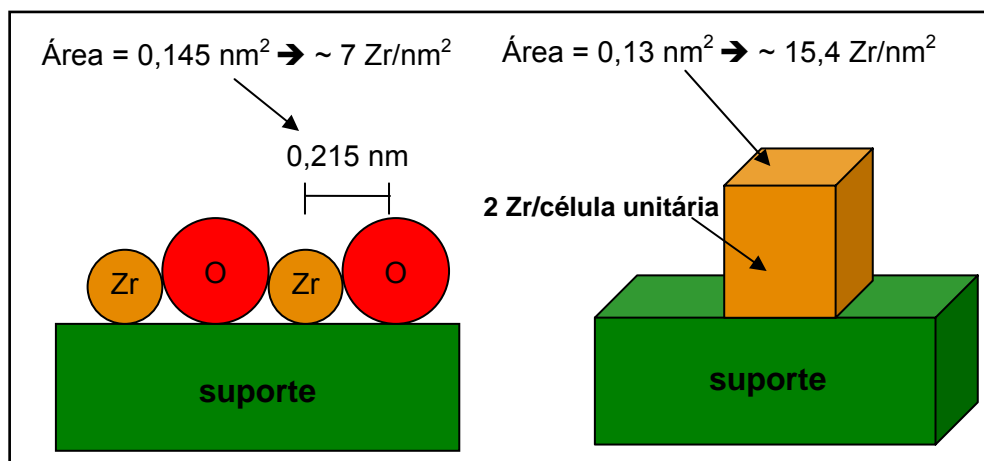


Figura 3.3: Distinção entre formação de monocamada de modificador e limite de saturação superficial: a) Monocamada de unidades ZrO_2 ; b) Monocamada de células unitárias - limite de saturação superficial.

A partir da equação 6 é possível construir o diagrama do recobrimento para diferentes materiais modificadores. Na Figura 3.4 estão representadas as curvas teóricas de saturação superficial para quatro diferentes óxidos, determinadas de forma similar ao descrito para o óxido de zircônio tetragonal.

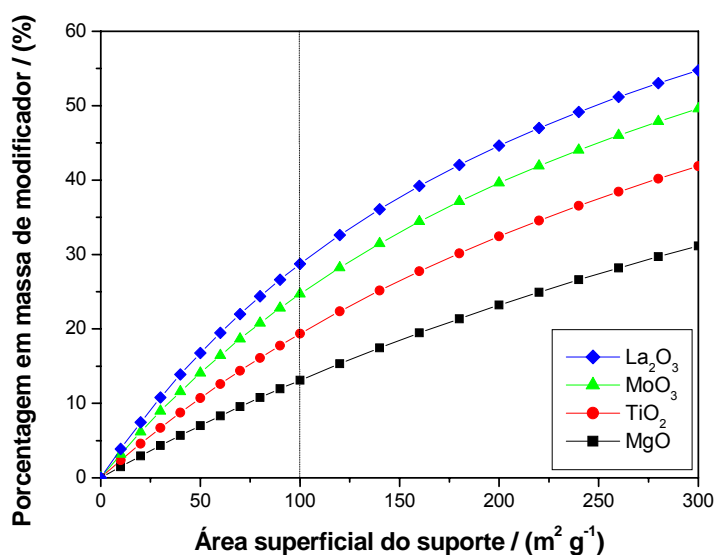


Figura 3.4: Diagramas representando a porcentagem em massa do material modificador em função da área superficial do suporte a ser recoberto para diferentes óxidos: La_2O_3 ⁵⁵, MoO_3 ⁵⁶, TiO_2 ⁵⁷ e MgO ⁵⁸.

Como pode ser observado na Figura 3.4, quanto maior a área superficial a ser recoberta, maior deverá ser o percentual em massa necessário para saturação superficial. Para um suporte de área superficial definida, a porcentagem em massa de modificador necessário para saturação é distinta para cada material de recobrimento. Isto pode ser visualizado na Figura 3.4 para o valor de área de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, representado pela linha vertical pontilhada. De acordo com o modelo apresentado, esta distinção na porcentagem de material modificador é função dos parâmetros da célula unitária e da massa molar do material de recobrimento.

O modelo foi desenvolvido, em primeiro momento para qualquer suporte, porém para que se obtenha sucesso em sua aplicação, alguns pontos devem ser observados. Entre estes, incluem-se: o material modificador e o suporte devem ser insolúveis, para a temperatura de tratamento térmico utilizado; o método de dispersão adotado deve ser eficiente, para que resulte em uma elevada dispersão e; a interação suporte-modificador deve favorecer a dispersão, sendo necessário a existência de um efeito de “molhabilidade” entre o suporte e o modificador.

Seguindo essas observações, conhecendo a área superficial específica do suporte e com o uso do diagrama proposto, é possível fazer previsões acerca da quantidade de material modificador necessário para o completo recobrimento do suporte. No intuito de averiguar o modelo apresentado, será descrito na próxima seção a metodologia adotada para dispersão do óxido de zircônio sobre quatro aluminas de diferentes áreas superficiais específicas.

4 - Materiais e Métodos

Nesta seção serão apresentados inicialmente os métodos de caracterização utilizados no desenvolvimento do trabalho. A seguir, estão descritos a metodologia de preparação e os materiais utilizados no desenvolvimento prático do recobrimento das diferentes aluminas com o óxido de zircônio.

4.1 - Caracterização Textural

Ao colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa do sólido. Esse fenômeno, denominado adsorção, ocorre em função de interações físicas e/ou químicas existentes entre o gás e o sólido. A partir de isotermas de adsorção é possível determinar propriedades texturais dos sólidos como área superficial específica, volume de poro e diâmetro médio de poro⁵⁹.

Neste trabalho análises de adsorção de nitrogênio foram utilizadas com o objetivo de se verificar a área superficial específica das diferentes aluminas utilizadas como suporte. Esses dados são importantes visto que o modelo apresentado propõe uma dependência entre a massa de material de recobrimento necessário para formação da monocamada e a área do suporte.

As isotermas de adsorção de nitrogênio, à temperatura de -196°C , foram obtidas em um equipamento *ASAP 2000 (Micromeritics)*. Anteriormente a obtenção das isotermas de adsorção, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, sob vácuo, à temperatura de 90°C , até atingirem pressão de degasificação inferior à $6\ \mu\text{mHg}$.

A área superficial específica foi determinada aplicando a isoterma de BET aos dados de adsorção do nitrogênio.

4.2 - Potencial Zeta

Partículas dispersas em um líquido frequentemente apresentam uma carga na superfície. Isso resulta de um ou mais mecanismos envolvendo ionização de moléculas, dissociação de grupos, adsorção iônica e defeitos da estrutura na superfície da partícula. Com a aplicação de um campo elétrico no líquido onde estas partículas carregadas estão dispersas, elas se moverão de acordo com a carga que possuem. A velocidade de translado destas é proporcional à magnitude da carga. A partir da velocidade e direção desse deslocamento é possível determinar o potencial zeta⁶⁰.

Neste trabalho, análises de potencial zeta foram realizadas para investigar o potencial nas partículas de alumina, em partículas de alumina recobertas com zircônia e na resina, em diferentes valores de pH. Essas análises foram realizadas com o objetivo de determinar a região de pH em que a dispersão da resina sobre a alumina fosse a melhor possível.

Para as medidas foi utilizado o equipamento automático Zeta Plus (*Brookhaven*). Como procedimento de análise, 0,05 g do material a ser analisado, em pó, foi dispersa em 50 mL de uma solução aquosa de KCl 0,02 mol L⁻¹, utilizado como eletrólito de suporte. Essa suspensão foi levada à ponteira ultrasônica por 5 minutos numa potência de 262,5 W, utilizando um método pulsado de dispersão, sendo 2 s ligado e 2 s desligado. A seguir, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L que teve o volume completado com água ultrapura.

Para a resina polimérica, utilizou-se uma massa de 4 g de resina dispersa em um litro de solução aquosa de KCl 0,001 mol L⁻¹. Os ajustes de pH foram efetuados utilizando soluções 0,1 mol L⁻¹ de KOH ou HCl.

Para garantir confiabilidade dos resultados, cada medida foi realizada três vezes, utilizando em cada medida 5 corridas de 5 ciclos em cada uma destas. A partir destes valores, foram excluídos os que apresentavam desvio padrão superior a 30% em cada corrida e, então, calculada a média. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C.

4.3 - Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada na caracterização de sólidos, por possibilitar obter grande quantidade de informações. Para materiais em escala nanométrica é possível através da técnica de DRX e utilizando a equação de Scherrer⁵⁴ estimar o tamanho dos cristalitos formados. A difração de raios X baseia-se no espalhamento da radiação por um cristal, no qual os elétrons de seus átomos atuam como fontes secundárias reemitindo a radiação incidente em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras, formando assim padrões de difrações.

Neste trabalho, análises de difrações de raios X foram realizadas com o objetivo principal de identificar em qual concentração de óxido de zircônio foi formada sua fase cristalina, no processo de modificação superficial das diferentes aluminas.

As análises foram realizadas utilizando o difratômetro de raios X *Dmax 2500 PC (Rigaku)*. Para emissão dos raios X foi utilizado um anodo de cobre irradiado por uma corrente elétrica de 150 mA acelerada por uma diferença de potencial de 40 kV. A radiação emitida foi monocromatizada utilizando filtro de níquel, resultando numa radiação com comprimento de onda predominante de 1,54 Å, referente à linha de emissão Cu K α . As condições de rotina utilizadas nas análises foram: varredura θ -2 θ , cobrindo a faixa de 2 θ entre 20° e 75°, passo angular de 0,02° e tempo de integração de 1 s.

4.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A utilização de elétrons acelerados por diferenças de potenciais da ordem de centenas de quilovolts (kV) possibilitou um significativo avanço para a microscopia, atingindo assim escalas de resoluções melhores que 2 Å. Escalas essas impossíveis de serem atingidas com o uso de luz visível, devido ao valor do comprimento de onda da mesma⁶¹.

Utilizando dos diferentes tipos de contrastes, a microscopia eletrônica de transmissão permite observar detalhes microestruturais dos materiais, tais como: trincas, contorno de grão e tamanho de partícula. Quando utilizada no modo de alta resolução (HRTEM), a microscopia eletrônica de transmissão permite obter imagens com informações acerca das fases cristalinas presentes na amostra, da orientação dos planos cristalográficos e possíveis defeitos existente nestes.

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada com o objetivo de observar se o material de recobrimento foi realmente depositado sobre o suporte, se o recobrimento encontra-se em estado amorfo ou cristalino e ainda se os cristalitos de zircônia, quando formados, estão sobre a superfície do suporte ou formam partículas isoladas.

O preparo das amostras para estas análises seguiu o seguinte procedimento: pequena quantidade do pó foi disperso em isopropanol anidro utilizando uma ponteira ultrasônica com potência de 262,5 W por um período de 3 min, sendo um sistema pulsado de 2 s ligado e 2 s desligado. Dessa solução, gotejou-se uma pequena fração sobre uma rede de cobre com diâmetro de aproximadamente 2 mm, recoberta com um filme de carbono. Para eliminar o excesso de solução gotejada, a rede encontrava-se sobre um papel de filtro, que absorve o excedente de solução.

Os mapas de concentração do zircônio e do alumínio foram obtidos através de energia dispersiva de raios X (EDS) referente às linhas de radiação emitidas por esses elementos. Para isso, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão no modo varredura (STEM), equipado com lentes para correção de aberração esférica (*FEG-STEM* modelo *VG-603*). Para aceleração dos elétrons foi utilizada uma diferença de potencial de 300 kV. Este microscópio permite determinar o mapa de distribuição de elementos por EDS com resolução espacial melhor que 2 nm e detectar elementos em baixa concentração. O equipamento utilizado para tais análises pertence a Universidade de Lehigh, USA.

As imagens de alta resolução foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão (*JEOL* modelo *3010*), com um poder de resolução de 1,7 Å, pertencente ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

4.5 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

A técnica de XPS, também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química, permite obter informações sobre composição, estrutura e estado de oxidação dos compostos analisados. O princípio da técnica baseia-se no efeito fotoelétrico, onde raios X de energia $h\nu$ incidem sobre a amostra, excitando elétrons que escapam com uma energia cinética (E_c). De forma simplificada, a relação entre E_c e E_L é dada por $E_c = h\nu - E_L$. (onde E_L é a energia de ligação do elétron emitido ao átomo ao qual este pertencia, em relação ao vácuo). Através desta equação é possível determinar a energia de ligação dos elétrons aos átomos. Como esse valor de energia é característico do átomo e do orbital que o elétron foi emitido esta técnica é sensível ao elemento analisado. O valor da energia de ligação pode ser alterado em função do estado de oxidação, estrutura molecular do composto ou ambiente em que o elemento se encontra⁶².

Por utilizar raios X de baixa energia, os elétrons emitidos possuem uma energia cinética menor que 1500 eV, sendo assim ideais para o estudo de superfícies, pois o caminho livre médio destes elétrons nos sólidos são de poucas camadas atômicas (0,5 a 3,0 nm)⁶³. Como este trabalho tem interesse em estudar a modificação superficial através do recobrimento formado na superfície da alumina esta técnica possibilita obter importantes informações da região que estiver sendo modificada.

Neste trabalho a técnica de XPS foi utilizada com o objetivo de investigar a interação alumina-zircônia, verificar se o óxido de zircônio está enriquecendo a superfície da alumina e também analisar o estado de oxidação do zircônio formador do recobrimento.

Estas análises foram realizadas utilizando o espectromicroscópio de superfícies *XSAM HS (Kratos)*, instalado no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), UFSCar. Tendo sido configurado de modo a permitir análises espectromicroscópicas com resoluções de energia melhor que 0,1 eV. A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo, empregando-se a radiação $K\alpha$ do magnésio como fonte excitadora, obtida a partir de um anodo duplo

de Mg/Al. Obteve-se assim uma radiação com energia de 1253,6 eV e potência de 65W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 5 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica do C 1s associada à C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, através de curvas gaussianas e gaussianas/lorentzianas (para os dubletos Zr 3d). Para subtração de background utilizou-se o método de Shirley⁶⁴ e a rotina dos mínimos quadrados. A precisão na análise semiquantitativa é de $\pm 15\%$.

Para as análises não foi utilizado nenhum tratamento da superfície, evitando assim qualquer alteração na composição da região de interesse a ser analisada.

4.6 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

O processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis mais internos (camada K ou L) do átomo absorvedor através da absorção de raios X. Para melhor compreensão, o espectro de XAS é dividido em duas regiões⁶⁵: Uma até 50 eV acima da borda de absorção denominada XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), que permite obter informações sobre o estado de oxidação do átomo fotoabsorvedor, o arranjo espacial dos átomos da sua vizinhança e a densidade de estados desocupados referente ao átomo fotoabsorvedor estudado; e outra região, acima de 50 eV denominada EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*), a partir da qual se pode obter informações estruturais de curto alcance, tais como: número de coordenação e distâncias interatômicas ao redor do elemento estudado.

Os espectros são realizados em torno da borda de absorção de um dos elementos da amostras. Como cada elemento possui bordas de absorção com energias diferentes dos demais elementos químicos, a técnica de XAS é sensível ao elemento analisado. Além disso, não é preciso que a amostra seja ordenada, uma vez que os resultados obtidos são uma média a curto alcance da região iluminada da amostra⁶⁶.

Neste trabalho, os espectros de absorção de raios X foram utilizados com o objetivo de investigar o ordenamento estrutural do zircônio disperso sobre a

superfície da alumina. Isto permite determinar a partir de que concentração analisada detecta-se a formação da esfera de coordenação referente as ligações Zr-Zr. Além disso, os espectros de XANES possibilitaram confirmar o estado de oxidação do zircônio.

Os espectros de XAS foram obtidos em relação a borda K de absorção do Zr, sendo determinados utilizando um monocromador de Si (220) na linha de luz D04B-XAFS1 no LNLS. Para as análises, as amostras foram depositadas em um suporte, sobre o qual se incidia o feixe de raios X. O sinal incidente e transmitido foi detectado através de câmaras de ionização contendo gás argônio. Os espectros de XANES foram obtidos na região do espectro entre 17950 e 18200 eV, utilizando passo de 1eV. Todos os espectros de XANES foram normalizados e removeu-se a radiação de fundo. Os espectros de EXAFS foram coletados no intervalo de energias de 17890 a 19000 eV, sendo calibrada a energia referente a borda de absorção do zircônio através da utilização de uma folha de zircônio metálico. Para obtenção dos dados de EXAFS, foi utilizado um tempo de integração de 2 s e passo de energia de 3 eV no intervalo de 17890 a 17980 eV, 1 eV no intervalo de energias de 17980 a 18050 eV e para a região entre 18050 a 19000 eV utilizou-se passo de 2 eV. Nas análises, foram coletados três espectros de EXAFS para cada amostra e a média entre estes valores foi utilizada nas análises dos dados. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.7 - Síntese da Resina Precursora Polimérica

Para desenvolver um recobrimento o mais uniforme possível sobre as aluminas, é necessário adotar um método adequado para este fim. Em geral, a impregnação utilizando solução aquosa de nitrato de zircônio resulta em baixa dispersão⁶⁷. O uso de alcoóxidos, frequentemente utilizado em trabalhos de dispersão de ZrO₂ sobre aluminas, exige uma etapa de hidrólise a qual não é de simples controle^{32,49,52,53}. Isso porque, requer ambientes livres de umidades e pode ser influenciada pela presença de grupos hidroxilas existentes na superfície da alumina. Uma alternativa que evita a etapa de hidrólise e que pode resultar em elevada dispersão é o uso do método dos precursores poliméricos, que por utilizar água como solvente, evita problemas relacionados ao controle de umidade.

O método dos precursores poliméricos é uma adaptação do método sol-gel proposto em 1967 por Pechini⁶⁸. Este foi desenvolvido em função da dificuldade de obtenção de óxidos mistos de metais com boa homogeneidade. O procedimento proposto baseia-se na síntese de um poliéster a partir da condensação de um poliálcool, geralmente o etileno glicol, com um ácido carboxílico que complexa o metal; frequentemente utiliza-se o ácido cítrico para essa função. Para síntese da resina polimérica contendo íons Zr^{4+} , seguiu-se as etapas apresentadas no fluxograma da

Figura 4.1.

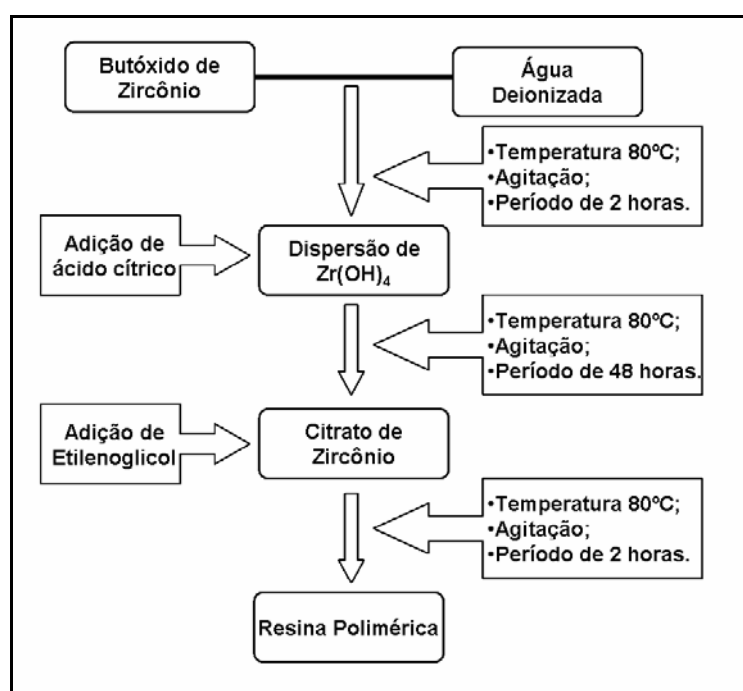


Figura 4.1: Fluxograma apresentando as principais etapas da preparação da resina polimérica de zircônio.

Como fonte precursora de zircônio foi utilizada solução de butóxido de zircônio ($Zr(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$) em butanol, 80% em massa (Aldrich). Para preparação da resina, adicionou-se 28,64 g da solução de butóxido de zircônio a um béquer de 300 mL, sendo a seguir adicionado 150 mL de água deionizada. A solução resultante foi colocada sobre uma placa de aquecimento e mantida sob agitação, utilizando uma barra magnética. Nesse estágio da síntese, a temperatura foi mantida a 80°C por 2 h para que se obtivesse uma suspensão de $Zr(OH)_4$. Para

minimizar a evaporação dos solventes, o béquer ficou tampado com vidro de relógio por todo o período de síntese da resina. Sempre que necessário foi adicionada água deionizada ao sistema, de forma a manter o volume de solvente aproximadamente constante.

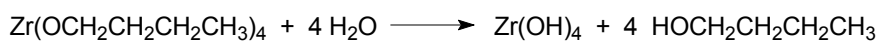
Após o período de 2 horas foram adicionados 34,41 g de ácido cítrico anidro ($C_6H_6O_7$) (*Synth*) para formação do complexo. Dessa forma foi estabelecida uma relação molar 3:1 entre ácido cítrico e o íon metálico Zr^{4+} . A solução obtida foi mantida sob agitação magnética e temperatura de 80 °C por 48 h para que o processo de complexação ocorresse.

Ao final das 48 h, quando foi obtido o citrato de zircônio, adicionou-se 51,72 g de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) (*JT Backer*), obtendo-se uma relação 60-40% em massa de etilenoglicol e ácido cítrico. Para que a reação de esterificação e a de polimerização se processassem, o sistema foi mantido sob agitação e temperatura de 80°C por 2 h. A Figura 4.2 descreve as principais reações envolvidas na síntese da resina de zircônio.

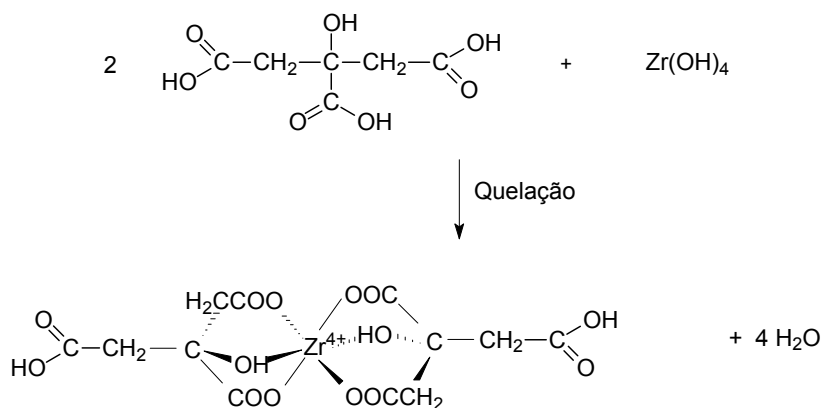
Após a polimerização desligou-se o aquecimento e a agitação foi mantida até que o sistema atingisse uma temperatura próxima da ambiente. A seguir, filtrou-se utilizando papel de filtro qualitativo 80 g m⁻². A resina obtida, de aspecto translúcido ligeiramente amarelado, foi armazenada em um recipiente de vidro.

Para determinar a concentração de íons zircônio presentes na resina, foi realizado o procedimento de gravimetria, através da seguinte metodologia: Em 5 cadinhos de alumina limpos e secos em forno mufla a 150 °C adicionou-se aproximadamente 2 g de resina em cada, anotando-se a massa de cada um destes e a massa da resina adicionada. A seguir, os cadinhos foram colocados sobre placa aquecedora a uma temperatura próxima a 80 °C para eliminação do excesso de água. Em etapa seguinte, foram levados ao forno para calcinação a 1000 °C por 2 h com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min.⁻¹. Após atingirem a temperatura de 150 °C, no estágio de resfriamento do forno, os cadinhos tiveram sua massa determinada. Considerando que todo o material orgânico da resina foi eliminado, restando no cadinho apenas óxido de zircônio (ZrO_2) após a calcinação, realizou-se os cálculos que permitiram determinar a concentração em massa de íons zircônio na resina como sendo $2,1 \times 10^{-2}$ g Zr^{4+} /g resina.

1ª etapa da síntese da resina:



2ª etapa da síntese da resina:



3ª etapa da síntese da resina:

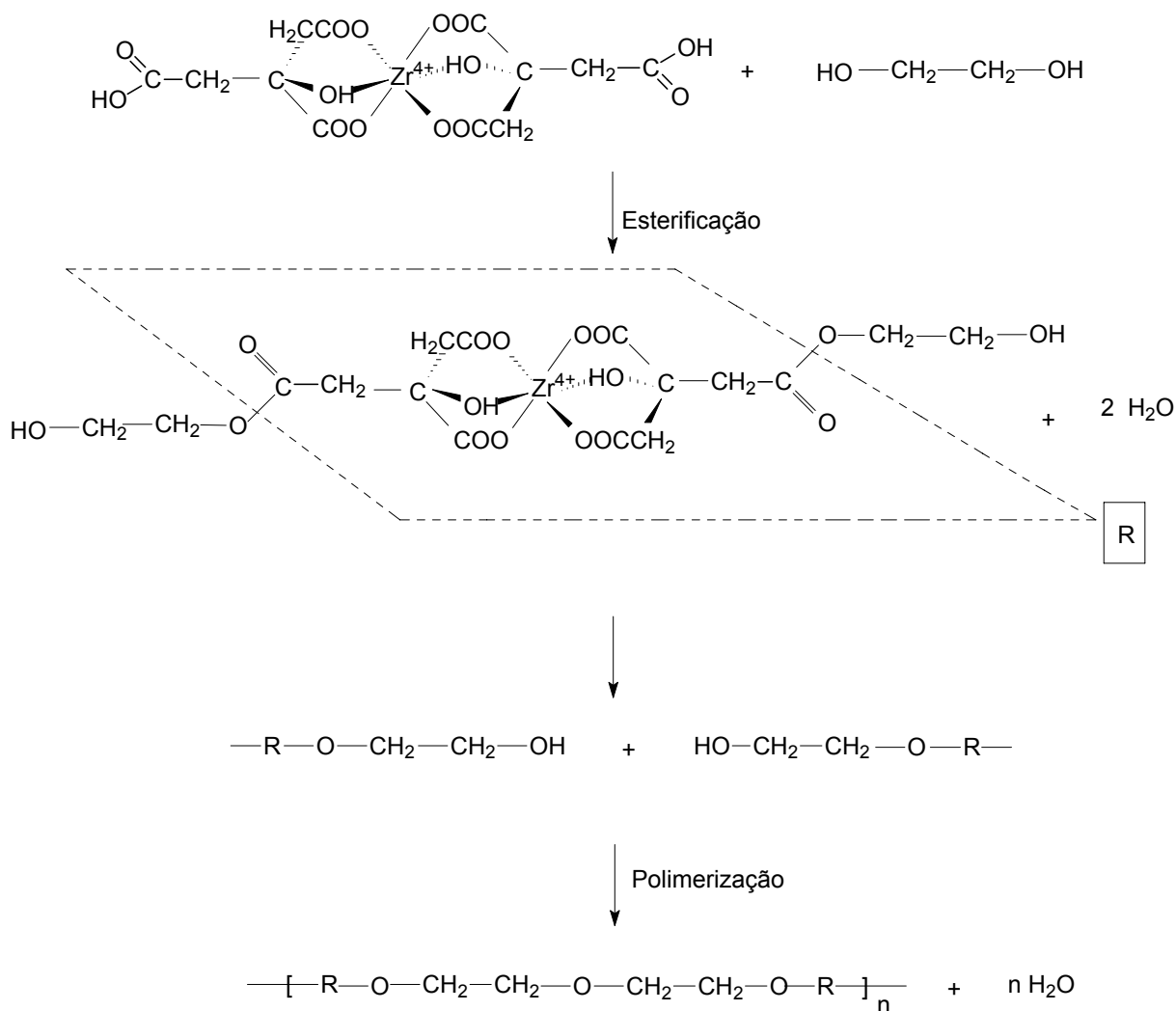


Figura 4.2: Principais reações envolvidas na síntese da resina polimérica de zircônio. (adaptado das referenciais 69, 70 e 71).

4.8 - Preparação dos Suportes

Para averiguar o modelo proposto, o qual relaciona a área superficial do suporte com a massa de recobrimento necessária para formação da fase do material modificador de superfície foram utilizadas quatro aluminas de áreas superficiais distintas.

Uma alumina mesoporosa foi fornecida pela *Petrobrás*. Este suporte encontrava-se na forma de pequenos bastonetes (*pellets*) que haviam passado por processo de calcinação a 550°C por um período de 3 h. Os *pellets* foram desaglomerados em almofariz de ágata com o intuito de se obter um pó fino que permitiria uma melhor homogeneidade na dispersão da resina sobre a alumina. Além da desaglomeração, nenhum outro tratamento foi efetuado antes da dispersão da resina polimérica.

Uma segunda alumina, fornecida pela *Degussa*, particulada *Aerosil*[®], foi utilizada como suporte, este material foi utilizado como recebido do fabricante.

Para obtenção de um suporte com área superficial inferior às amostras que estavam à disposição, calcinou-se aproximadamente 6 gramas da alumina fornecida pela *Degussa*. O processo de calcinação procedeu-se utilizando 3 cadinhos de alumina, contendo cada um destes cerca de 2 g de alumina. Estes foram levados ao forno por um período de 75 min a temperatura de 1250 °C, utilizando uma razão de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹.

Foi adquirida também uma quarta alumina particulada (*Alfa-Aesar*), de baixa área superficial, sendo esta utilizada como recebida do fabricante.

4.9 - Recobrimento dos Suportes

A dispersão da resina e formação do óxido de zircônio sobre as diferentes aluminas foi realizada seguindo as etapas representadas esquematicamente na Figura 4.3.

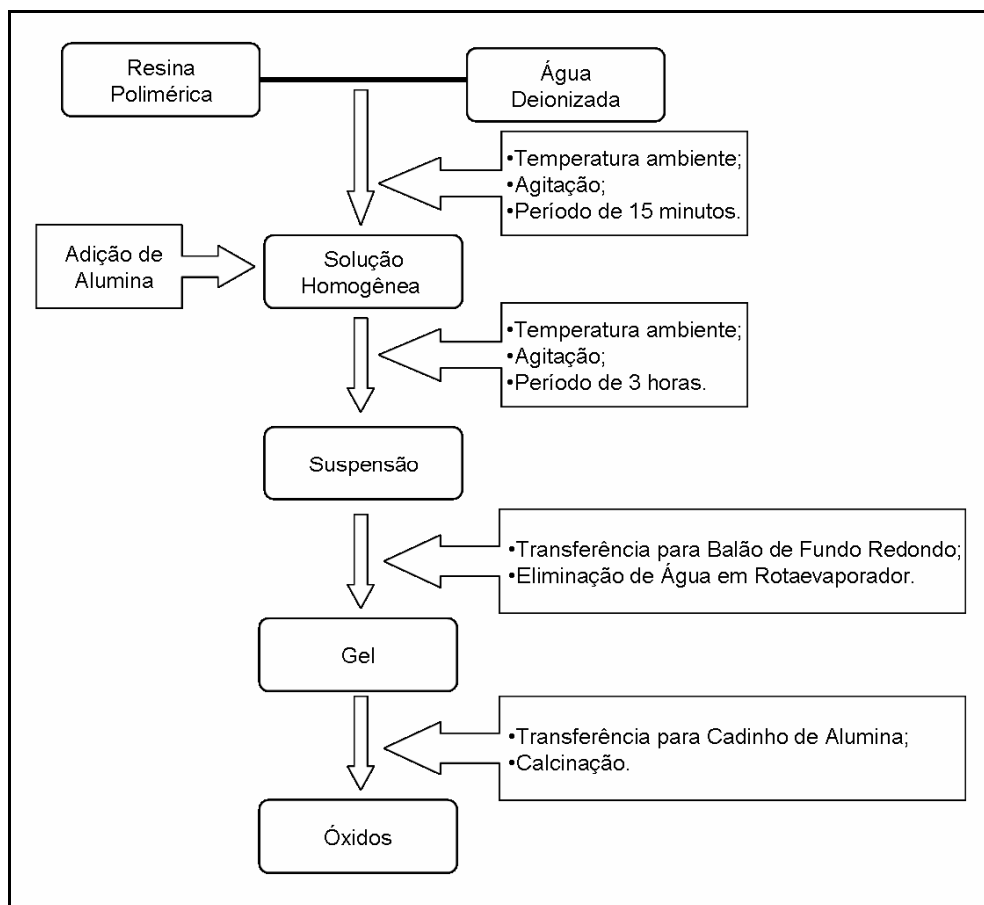


Figura 4.3: Fluxograma representando as principais etapas da formação do recobrimento das aluminas por óxido de zircônio.

Para dispersão da resina, inicialmente foi pesado em um béquer de 200 mL uma quantidade de resina que permitisse obter, após a calcinação, uma razão em massa de ZrO_2 desejada, calculada a partir da concentração da resina. A seguir foram adicionados 60 mL de água deionizada e o sistema foi mantido sob agitação, utilizando uma barra de agitação magnética, por 15 min à temperatura ambiente. A solução resultante apresentou pH em torno de 2, medido com fita indicadora.

A essa solução aquosa de resina foi adicionado 0,6 g de Al_2O_3 , que corresponde a aproximadamente 1% da massa da água utilizada como solvente. A suspensão obtida foi mantida sob agitação constante à temperatura ambiente por 3 h, sendo a seguir transferida para balão de fundo redondo e levada ao rotaevaporador para eliminação da água. Neste processo de evaporação da água os seguintes parâmetros do rotaevaporador foram fixados: banho de glicerina mantido a $80^\circ C$, pressão de 200 mbar com variação máxima de 10 mbar e rotação de 40 rpm.

Após eliminação da água, o gel obtido foi transferido para cadinho de alumina e levado ao forno para calcinação, sob as seguintes condições: patamar de 450 °C por 2 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹. Esta etapa do recobrimento teve como objetivo eliminar o material orgânico e formar o óxido de zircônio sobre a superfície da alumina. Para análises comparativas foi preparado óxido de zircônio tetragonal através da calcinação da resina polimérica a 450 °C por 2 h, utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹.

O processo que utilizou múltiplas etapas para dispersão da zircônia, sobre a alumina seguiu a mesma rota. Neste caso, foram depositados 5% em massa de material modificador em cada etapa, até atingir o percentual desejado.

Os materiais obtidos como descrito, foram caracterizados sendo os resultados apresentados na próxima seção. A nomenclatura das diferentes amostras de aluminas recobertas, apresentadas nos resultados e discussão, consiste do prefixo referente ao código da alumina utilizada como suporte, indicado na Tabela 5.1, seguido por um número que representa a porcentagem em massa de zircônia ($m_{\text{ZrO}_2}/m_{\text{total}}$). Assim, por exemplo, na Figura 5.5, B indica Al₂O₃ de origem Degussa; B10; B15; B20; B25 e B30 indicam, respectivamente, as amostras de alumina Degussa recobertas com óxido de zircônio nas concentrações de 10%, 15%, 20%, 25% e 30% em massa de zircônia. Ademais, ZrO₂ indica a difração do óxido de zircônio obtido por calcinação da resina.

Foi observado durante o trabalho experimental, que um ponto a ser atenciosamente verificado é o controle do forno utilizado. Isso se deve ao fato que durante o patamar, de calcinação caso o controlador não esteja regulado de forma a manter a temperatura bem próxima a um valor constante, a formação da fase cristalina do material modificador ocorrerá em concentrações inferiores às previstas pelo modelo apresentado.

5 - Resultados e Discussão

Nessa seção serão apresentados inicialmente os resultados prévios acerca da caracterização dos suportes e da resina e a seguir os resultados das análises efetuadas para avaliar a aplicabilidade do modelo de recobrimento proposto. Tal modelo foi utilizado na modificação superficial de alumina com óxido de zircônio. Os resultados e a discussão das análises de DRX, HRTEM / STEM, XPS, XAS e potenciais zeta estão correlacionados, sempre que possível, com o modelo proposto.

5.1 - Resultados prévios

A área superficial específica de cada um dos suportes foi verificada através de isotermas de adsorção com tratamento dos dados segundo a equação da isoterma de BET. A Tabela 5.1 apresenta a origem de cada um dos quatro suportes; o código adotado, através do qual serão referidas deste ponto do trabalho em diante; a área superficial de cada um dos suportes e; o valor do percentual em massa necessário para o completo recobrimento do suporte com uma monocamada de células unitárias de óxido de zircônio tetragonal, calculado de acordo com o modelo proposto, segundo a equação 7.

Tabela 5.1: Propriedades das aluminas utilizadas como suportes:

Origem	Código adotado	Área superficial/ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Percentual de ZrO_2 para recobrimento (m/m)
Petrobrás	A	190,0	37%
Degussa	B	111,1	25%
Degussa (calcinação)	C	62,3	16%
Alfa Aesar	D	7,8	2,4%

Com o propósito de obter a melhor dispersão do modificador sobre o suporte foram efetuadas medidas de potencial zeta. Este estudo prévio permite julgar a faixa de pH na qual as interações sejam mais favoráveis no sentido de resultar em dispersão do modificador sobre o suporte. Caso as interações suporte resina sejam repulsivas o óxido de zircônio poderia se formar como partículas isoladas.

A Figura 5.1 apresenta os valores de potencial zeta para a resina polimérica e para a alumina B em função do pH. Como pode ser visualizada na figura, para valores de pH superiores a 6, a alumina possui valores de potencial zeta negativos, enquanto a resina aparenta instabilidade em solução, por apresentar valores de potencial zeta próximos de nulo na mesma faixa de pH. Sendo assim, não há nenhum valor de pH superior a 6 que seja favorável a atração eletrostática resina-alumina. Para valores de pH menores que 4, a interação eletrostática alumina-resina é atrativa, de acordo com as medidas de potencial zeta. Isso porque, a resina apresentou valores negativos e a alumina valores positivos de potencial zeta, nesta faixa de pH. Dessa forma, nesta região de pH deve-se obter as melhores dispersões do modificador sobre os suportes. As medidas de potencial zeta foram realizadas apenas para a alumina B, pois é esperado que todas as demais apresentem comportamento semelhante e ponto isoelétrico por volta de $\text{pH} = 6$ ou acima deste valor⁷².

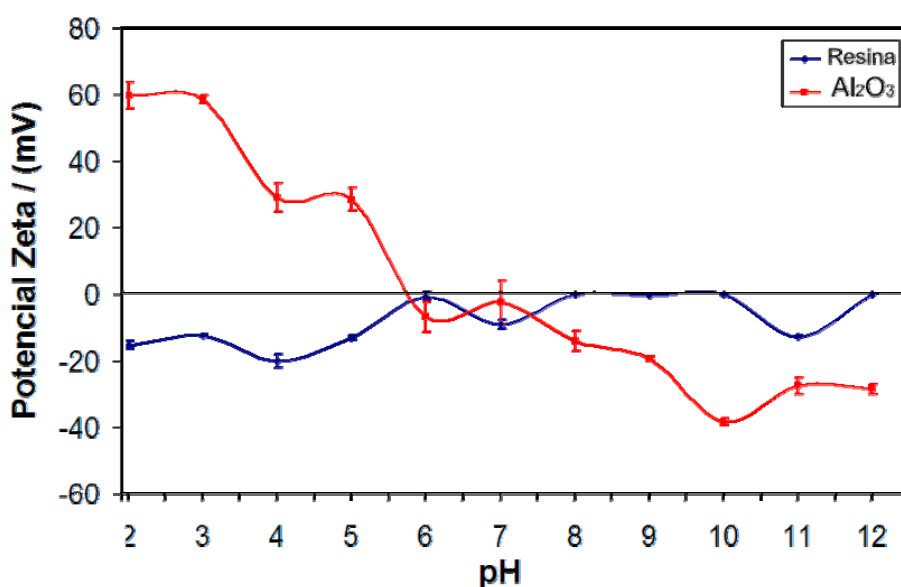


Figura 5.1: Potencial Zeta da alumina B e da resina em função do valor de pH.

Como a resina foi preparada utilizando um excesso de ácido cítrico, o fato de adicioná-la ao sistema aquoso já provocou a redução do pH para valores próximos a 2. Sendo assim, não foi necessário nenhum controle de pH no procedimento experimental utilizado para o recobrimento.

5.1 - Recobrimento Utilizando Etapa Única de Dispersão

A formação da rede cristalina para o óxido de zircônio é prevista, de acordo com o modelo apresentado, para valores superiores aos percentuais em massa apresentados na Tabela 5.1. Assim, para verificar a eficiência do modelo, análises de difração de raios X foram realizadas para os quatro suportes recobertos com diferentes teores de zircônia.

Com o propósito de determinar, semiquantitativamente, a sensibilidade do difratômetro de raios X utilizado, foram realizadas análises de difração para misturas mecânicas de alumina e óxido de zircônio. A Figura 5.2 ilustra os difratogramas de raios X da alumina B; das misturas mecânicas da alumina B com óxido de zircônio em diferentes concentrações. O ZrO_2 utilizado para a mistura mecânica foi obtido a partir da calcinação da resina e o mesmo tem tamanho médio de cristalito de 5 nm, segundo a equação de Scherrer. De acordo com os difratogramas apresentados, para concentrações acima de 2% em massa de zircônia misturada mecanicamente com a alumina é possível identificar, de forma clara, os três picos de difração mais intensos referentes ao óxido de zircônio. Portanto, ainda que a análise das misturas mecânicas não represente fielmente a alumina recoberta com zircônia, pode-se estimar que a sensibilidade do aparelho utilizado reside em torno do valor de 2% em massa, para cristalitos do óxido de zircônio sobre γ -alumina.

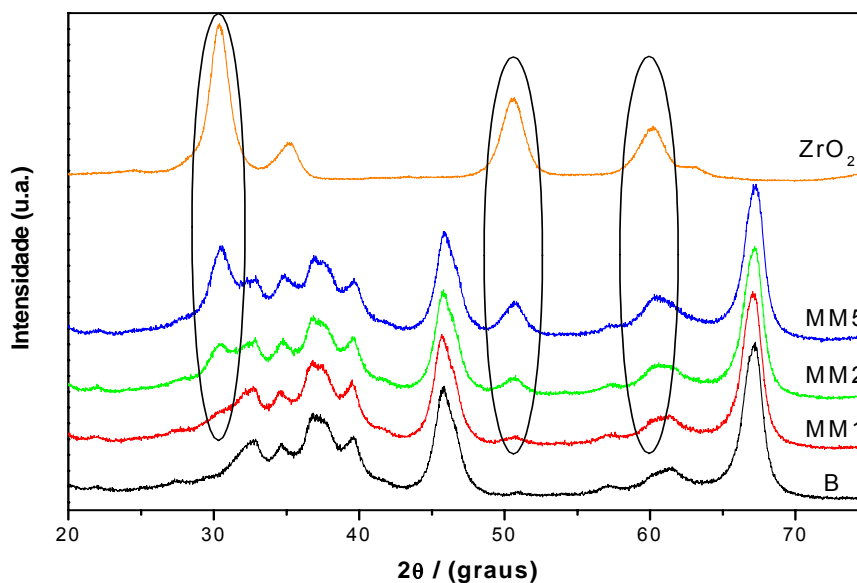


Figura 5.2: Difratoogramas de raios X para a alumina B (Al_2O_3 de área $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e da mistura mecânica dessa com o óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a MM indica o percentual de ZrO_2 (m/m) na mistura. (informações sobre legenda ver p. 41).

Para a alumina A, de área superficial $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, é previsto pelo modelo que a fase cristalina do óxido de zircônio tetragonal seja identificada para concentrações superiores a 37% em massa. A Figura 5.3 ilustra os difratogramas de raios X da alumina A, para as amostras desta alumina recoberta com diferentes teores de zircônia e para o óxido de zircônio obtido por calcinação da resina. Como pode ser observado, não é evidente a formação da fase cristalina de ZrO_2 tetragonal para concentrações menores ou igual a 35% em massa. Sendo identificada, claramente, a fase cristalina da zircônia para as amostras que possuem concentrações a partir de 40% em massa de ZrO_2 . Portanto, pelos difratogramas, o surgimento da fase cristalina do material utilizado no recobrimento deve ocorrer em valores bem próximos ao previsto pelo modelo.

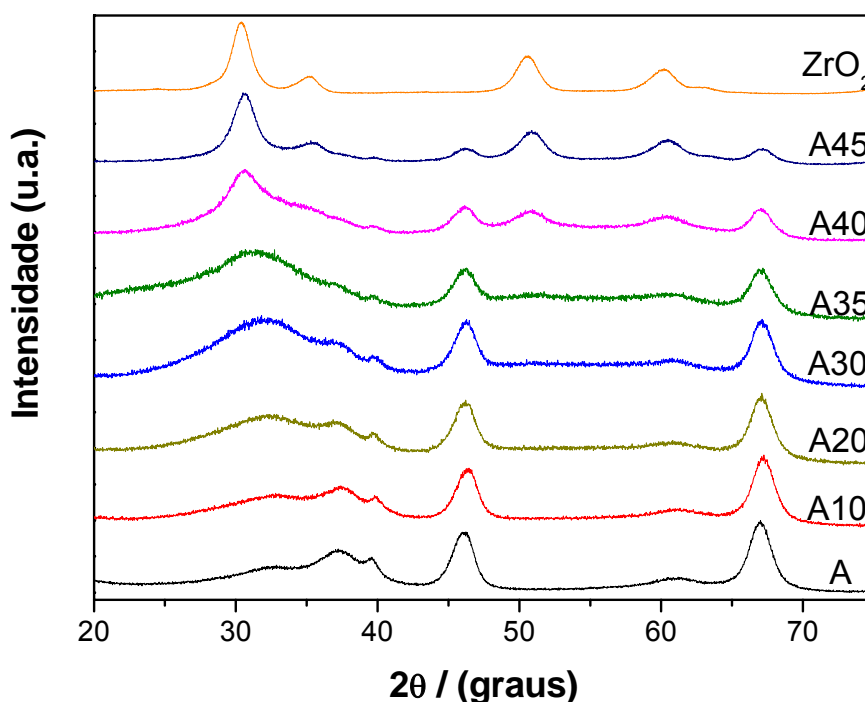


Figura 5.3: Difratogramas de raios X para a alumina A (Al_2O_3 de área $190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a A indica o percentual de ZrO_2 (m/m). (informações sobre a legenda ver p. 43).

Na Figura 5.3, os difratogramas A30 e A35 apresentam uma borda alargada, na região de 2θ por volta de 25° a 35° , em função da elevada concentração do óxido de zircônio nestas amostras. Isso porque todos os elétrons presentes na amostra podem atuar como centros espalhadores dos raios X, mesmo que os átomos não se encontrem arranjados numa rede cristalina. Como nos sólidos os átomos estão firmemente empacotados, existe uma preferência estatística pelas distâncias interatômicas. Como resultado desse ordenamento, a curva referente ao espalhamento de raios X apresenta uma borda de máximo, comum de ser observado em materiais amorfos⁵⁴. Para o caso analisado, esta borda pode ser relacionada às distâncias interatômicas Zr-Zr e O-O existentes no material sintetizado, nas concentrações mais elevadas. A Figura 5.4 ilustra esquematicamente essas duas distâncias, que podem resultar na interferência construtiva associada a este borda. Essas distâncias encontram-se destacadas pelas linhas em diagonal. Se aplicada a lei de Bragg⁵⁴ a tais distâncias, observa-se

que deveriam resultar em interferência construtiva justamente na região de 2θ em que se observa a borda nas amostras em questão.

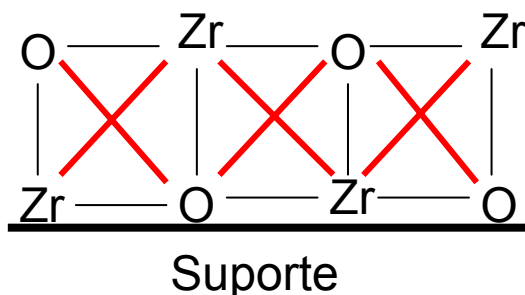


Figura 5.4: Esquema das distâncias interatômicas que podem levar a detecção de uma borda alargada nos difratogramas da alumina A para a região de 2θ entre 25° e 35° .

Para a alumina B de área $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de acordo com o modelo apresentado, a fase tetragonal da zircônia deveria ser formada para concentrações a partir de 25% em massa de ZrO_2 . A Figura 5.5 ilustra os difratogramas de raios X para as amostras de alumina B, para as amostras dessa alumina recoberta com diferentes teores de zircônia e para o óxido de zircônio obtido a partir da calcinação da resina. Nos difratogramas, a fase tetragonal do ZrO_2 pode ser identificada para concentrações a partir de 25% em massa, exatamente no valor previsto pelo modelo. Dessa forma, a fase cristalina da zircônia forma-se nas concentrações entre 20% e 25% em massa do óxido modificador de superfície. Portanto, em um valor ligeiramente abaixo do previsto pelo modelo. Este pequeno desvio provavelmente ocorreu em função da utilização de uma única etapa de dispersão para todo o material modificador. Isso pode ocasionar a formação de regiões mais ricas em zircônia sobre a superfície dos aglomerados de partículas de alumina. Outra possível justificativa, associa-se à proposta de recobrimento feita no modelo. Isso porque, o empilhamento bidimensional tal como proposto, representa um caso de idealidade, sendo susceptível a desvios.

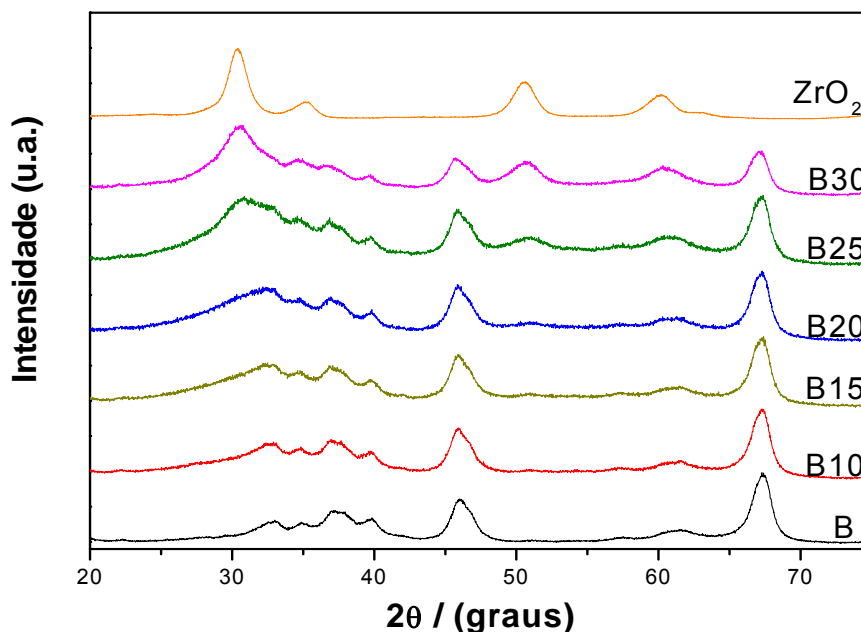


Figura 5.5: Difratogramas de raios X para a alumina B (Al_2O_3 de área $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a B indica o percentual de ZrO_2 (m/m). (informações sobre a legenda ver p. 41).

A alumina C, por ter passado por um processo de tratamento térmico para redução da área superficial, apresentou uma mistura das fases γ e α -alumina. A princípio, tal mistura de fases não causa alterações no recobrimento ou aplicação do modelo, apenas ocasiona o surgimento de um maior número de picos nos difratogramas. Ainda assim, é possível a identificação do surgimento da fase cristalina referente ao material modificador de superfície.

A Figura 5.6 ilustra os difratogramas para a alumina C, para as amostras de alumina C recoberta com diferentes teores de zircônia e para o óxido de zircônio obtido por calcinação da resina. De acordo com o modelo, para um suporte de área superficial de $62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ como a alumina C, são necessários 16% em massa de zircônia para que o suporte seja completamente recoberto e inicie a formação da rede cristalina do óxido de zircônio. Observa-se nos difratogramas, que para concentrações menores ou igual a 15% em massa de zircônia, apenas a fase cristalina da alumina foi identificada. Na amostra contendo 20% em massa do modificador, foi possível identificar um sinal pouco intenso relacionado à fase tetragonal da zircônia. Como previsto pelo modelo, a formação da fase cristalina

referente ao recobrimento ocorre entre 15% e 20% em massa. Dessa forma, os dados obtidos por DRX, para o recobrimento da alumina C, são condizentes com o modelo proposto.

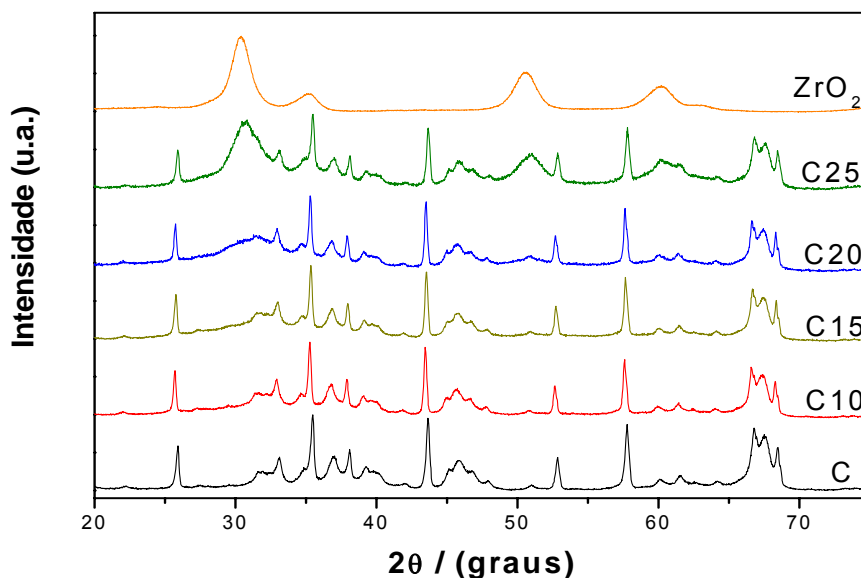


Figura 5.6: Difratogramas de raios X para a alumina C (Al₂O₃ de área 62 m² g⁻¹) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO₂). O número seguido a C indica o percentual de ZrO₂ (m/m). (informações sobre a legenda ver p. 41).

Para a alumina D de área superficial 7,8 m² g⁻¹, o modelo prevê a formação da fase cristalina do óxido de zircônio para concentrações superiores a 2,4% em massa de ZrO₂. A Figura 5.7 ilustra os difratogramas para a alumina D, para as amostras dessa recobertas com diferentes teores de zircônia e para o óxido de zircônio tetragonal obtido por calcinação da resina. Esses difratogramas não foram normalizados como os demais apresentados em função da elevada intensidade dos picos referentes à α -alumina. A normalização dificultaria a visualização dos picos da zircônia tetragonal, neste caso.

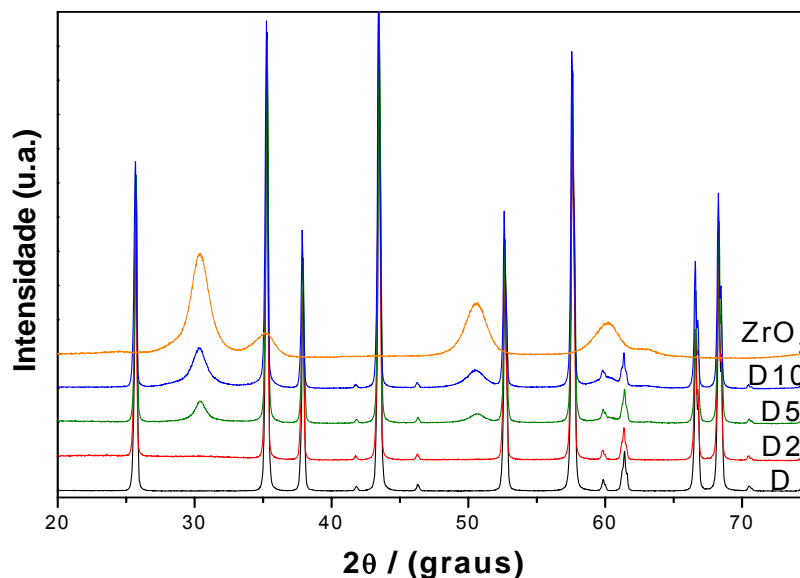


Figura 5.7: Difratogramas de raios X para a alumina D (Al_2O_3 de área $7,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a D indica o percentual de ZrO_2 (m/m). (informações sobre a legenda ver p. 43).

Pela análise dos difratogramas ilustrados na Figura 5.7, é possível afirmar que para a concentração de 2% em massa de modificador não foi identificado, por DRX, nenhum sinal referente à fase cristalina de zircônia. Para o difratograma referente à concentração de 5% em massa de zircônia é perceptível a fase de óxido de zircônio tetragonal presente na amostra. Desse modo, a formação da fase cristalina referente ao ZrO_2 ocorre em uma concentração entre 2% e 5% em massa. Como o valor previsto pelo modelo foi de 2,4% em massa, a formulação proposta apresentou-se adequada, prenunciando o surgimento da fase referente ao óxido de zircônio.

Para as amostras recobertas e analisadas por difração de raios X, o modelo, apesar de sua simplicidade, apresentou uma excelente correlação com os dados experimentais. O mesmo atendeu à expectativa proposta no seu desenvolvimento, prevendo o limite para a formação da rede cristalina do material modificador de superfície.

Na Figura 5.8 encontra-se compilado o conjunto de dados de DRX apresentados nas Figuras 5.3, 5.5, 5.6 e 5.7 com o diagrama previsto a partir do modelo e ilustrado na Figura 3.2. As estrelas representam as amostras nas quais foi

identificada por DRX apenas a fase relacionada ao suporte. Os quadrados ilustram os difratogramas que apresentaram a fase cristalina do suporte e do material modificador de superfície, devendo situar-se acima da linha de saturação, segundo o modelo apresentado.

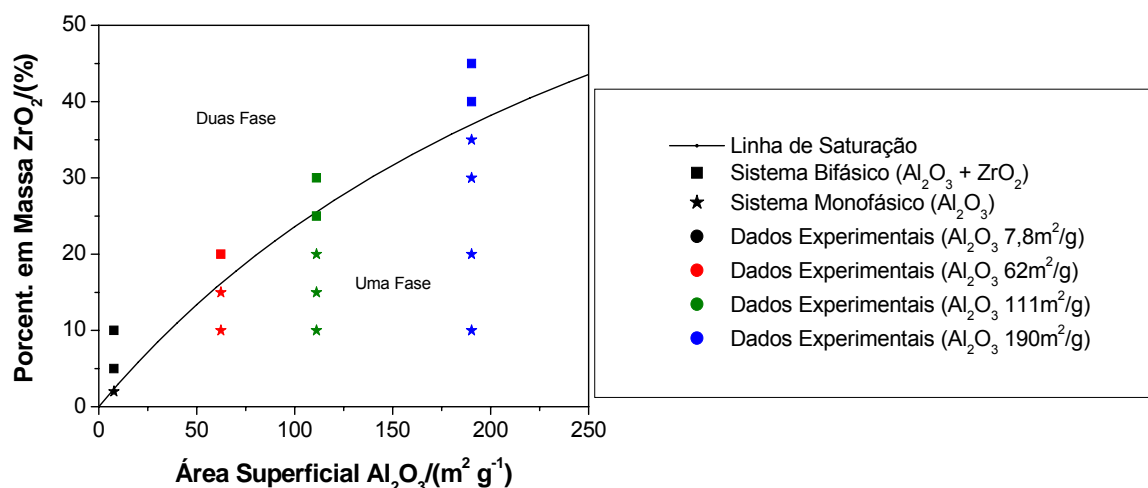


Figura 5.8: Diagrama previsto a partir do modelo proposto e dados experimentais de DRX para o recobrimento das aluminas de diferentes áreas superficiais com óxido de zircônio.

Como pode ser observado na Figura 5.8, excetuando um ponto referente à alumina B, o qual situa-se sobre a curva de saturação superficial, o modelo pode prever de forma eficiente o surgimento da rede cristalina do material modificador, para o caso em que foi aplicado.

Com o intuito de confirmar a deposição e o surgimento da rede cristalina referente ao óxido de zircônio sobre a alumina, análises adicionais foram realizadas. Isso porque a aparente validade do modelo não garante que o óxido de zircônio está realmente sendo depositado sobre a superfície da alumina.

Todas as análises que serão apresentadas deste ponto do trabalho em diante referem-se à amostras de alumina B recobertas com diferentes teores de zircônio, como informado em cada caso. A escolha das amostras referentes a esse suporte, para análises mais detalhadas, se deu em função do mesmo ser cristalino (apresentando apenas uma fase referente a alumina), ser um material particulado e possuir um valor intermediário de área superficial entre os suporte utilizados. Dessa

forma, essas amostras foram selecionadas no intuito de que as análises fossem representativas e permitissem conclusões mais claras e precisas a respeito do recobrimento efetuado.

Para investigar se o material de recobrimento foi depositado sobre o suporte e se a deposição ocorreu de forma dispersa, foram realizadas análises de mapeamento por energias dispersivas de raios X, referentes aos elementos alumínio e zircônio. Para a análise foi selecionada a amostra de alumina B contendo 10% em massa de zircônia. Os resultados desta análise estão apresentados na Figura 5.9, onde podem ser observados os mapas de concentração para o alumínio, para o zircônio e a sobreposição dos mesmos.

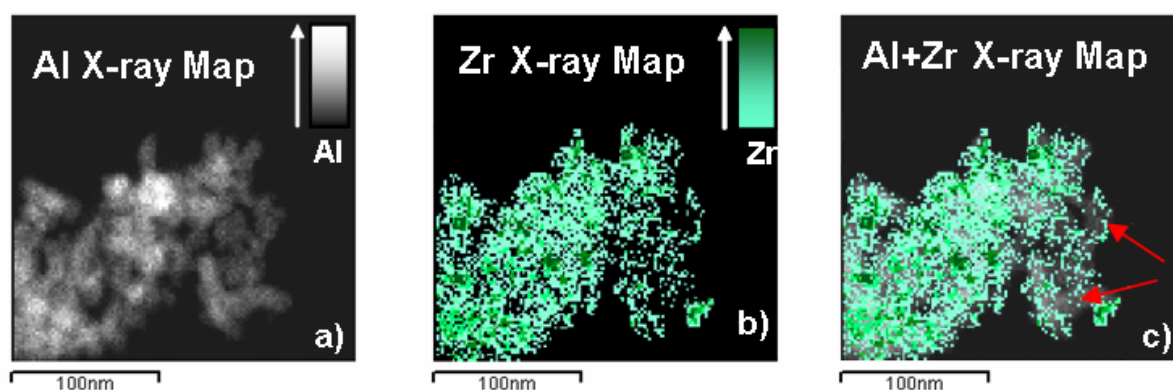


Figura 5.9: Mapas de concentrações obtidos através de EDS para amostra de alumina B contendo 10% em massa de ZrO_2 .

A Figura 5.9a ilustra o mapa de concentração do elemento alumínio, determinando a região onde se encontra o aglomerado de partículas do suporte. A Figura 5.9b ilustra o mapa de concentração para o elemento zircônio. Por esta imagem percebe-se que o zircônio apresenta elevada dispersão. A sobreposição das Figura 5.9a e 5.9b resulta na Figura 5.9c, que possibilita afirmar que a zircônia encontra-se na mesma região que o suporte, ou seja, está sendo depositada sobre este, recobrando uma parcela elevada da superfície da alumina. Na Figura 5.9c podem ser observadas regiões que ainda não estão recobertas pela zircônia, assinaladas pelas setas em vermelho. Essas regiões são prova de que a quantidade de 10% em massa de zircônia é insuficiente para o completo recobrimento do suporte, como previsto pelo modelo proposto.

A elevada dispersão, que pode ser observada nos mapas de concentrações da Figura 5.9, é justamente o que evita a formação da rede cristalina do material de revestimento. Para quantidades elevadas de material modificador, após o completo revestimento da superfície do suporte, inicia-se a sobreposição de unidades e, como consequência, se detecta a formação da rede cristalina da zircônia. No intuito de compreender a estrutura do material formado, averiguando a disposição do revestimento sobre o suporte, foram realizadas análises de HRTEM para as amostras de alumina B recobertas com 20% e 30% em massa de zircônia. As imagens obtidas se encontram ilustradas na Figura 5.10.

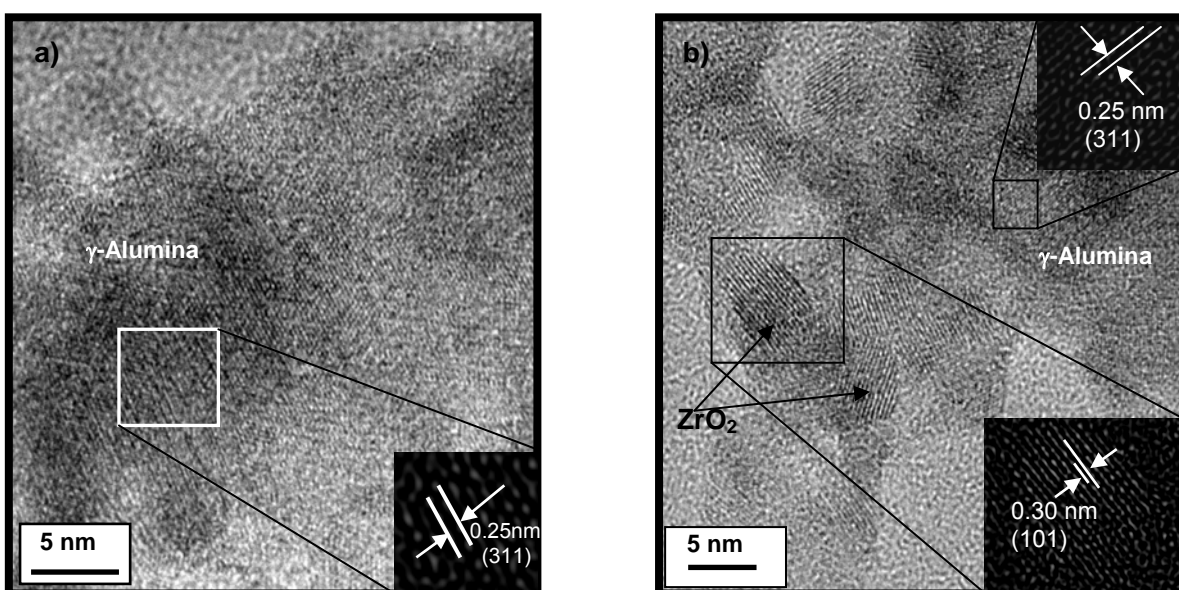


Figura 5.10: Imagens de HRTEM para duas amostras de alumina B recobertas com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2): a) Amostra contendo 20% em massa de ZrO_2 ; b) Amostra contendo 30% em massa de ZrO_2 .

A Figura 5.10a que correspondente à amostra cujo teor de revestimento é ligeiramente inferior ao valor que resulta na completa formação da monocamada de células unitárias, indica a ocorrência de um material monofásico (alumina) e sem indício de fase amorfa. Como os resultados de EDS demonstram que o depósito da zircônia ocorre sobre o suporte, a análise de HRTEM denota um possível efeito de forte interação suporte-revestimento. Esse efeito deve ter conduzido a um arranjo da primeira camada de revestimento na mesma estrutura cristalina do suporte, como se estivesse tentando reproduzir um crescimento epitaxial. A não detecção do parâmetro de rede da zircônia tetragonal para a

amostra contendo 20% em massa de modificador, reforça a validade dos dados de DRX, que também indicou a presença de apenas uma fase cristalina para essa amostra.

Acima do percentual de formação da monocamada, para a amostra cujo teor de zircônia é 30% em massa, a análise por microscopia (HRTEM) apresentada na Figura 5.10b evidência a existência de dois parâmetros de redes distintos, um associado à alumina e o outro à zircônia tetragonal. Assim, para concentrações superiores a de formação da monocamada, inicia-se o empilhamento tridimensional de células unitárias que leva a formação da rede cristalina do material de recobrimento, como previsto pelo modelo.

Na Figura 5.10b, as regiões nas quais não se observa o parâmetro de rede relacionado a zircônia devem estar recobertas apenas com uma monocamada de células unitárias, que encontram-se orientadas de acordo com a estrutura do suporte, como discutido para Figura 5.10a. Possivelmente, ao iniciar o processo de sobredeposição das camadas de células unitárias da zircônia, a influência do suporte na orientação do material de recobrimento é menos intensa e então a zircônia se ordena na sua própria rede cristalina. Assim, as análises de HRTEM juntamente com as de EDS indicam que o óxido de zircônio encontra-se disperso sobre o suporte e sobre o mesmo é formada a rede cristalina da zircônia, após o limite de saturação.

Trabalhos reportados^{32,51} propõem que os átomos de zircônio estariam ocupando sítios vacantes da subsuperfície da estrutura espinélio defeituoso da γ -alumina e como resultado, assumiria a estrutura cristalina do suporte. Segundo Faro e colaboradores⁵¹ essa inserção do zircônio na rede da alumina não chega a causar alterações no parâmetro de rede do material de suporte. Porém, é pouco provável que ocorra a inserção do zircônio nas vacâncias da subsuperfície da alumina, de acordo com o diagrama de fases do sistema alumina-zircônia, apresentado na Figura 1.6. Esse diagrama indica que não ocorre a formação de solução sólida em tal sistema para temperaturas inferiores a 1050 °C.

Para investigar a insolubilidade entre os dois materiais e a hipótese de forte interação suporte-recobrimento, foram realizadas análises de XPS. Efeitos de interação entre os elementos analisados podem resultar em deslocamento nas energias de ligação dos elétrons. Através da concentração relativa dos elementos que encontram-se nas primeiras camadas atômicas, é possível averiguar o

enriquecimento da superfície com o óxido de zircônio. Para essas análises, foi selecionado o conjunto de amostras da alumina B, recobertas com diferentes teores de zircônia. Também foram analisadas separadamente a alumina e a zircônia obtida por calcinação da resina.

A Tabela 5.2 apresenta a composição em porcentagem atômica dos elementos contidos nas amostras obtidas através de análises de XPS. A presença de carbono ocorre em função de alguma pequena parcela residual de matéria orgânica não eliminada durante o processo de calcinação, podendo também ser relacionado à presença de carbono adsorvido sobre a amostra na forma de CO_2 . Para o oxigênio, o elevado teor deve-se ao fato de que esse elemento é um dos constituintes dos óxidos e também pode ser encontrado adsorvido sobre a amostra.

Tabela 5.2. Composições em porcentagem atômica das amostras de alumina B obtidas por XPS. O número seguido a B indica o percentual em massa de ZrO_2 .

Amostra	Concentração (% atômica)			
	C	O	Al	Zr
B	8,5	61,3	30,2	—
B10	9,9	60,3	27,2	2,6
B15	9,1	61,3	24,1	5,5
B20	12,4	58,4	22,2	7,0
B25	10,9	60,2	20,3	8,6
B30	9,7	62,6	18,1	9,6
ZrO_2	22,6	53,9	—	23,5

Como o carbono não é constituinte dos óxidos em estudo e o oxigênio pode ter origens em outras fontes, estes elementos não terão grandes contribuições nas conclusões, de forma que não serão comentados. Já o alumínio e zircônio são de grande interesse, pois a partir da concentração relativa desses dois elementos é possível determinar se ocorre o enriquecimento da superfície do suporte com o material modificador.

A Figura 5.11 ilustra os valores da razão atômica Zr/Al determinados para as amostras de alumina B recobertas com diferentes teores de zircônia, analisadas por XPS. Na mesma figura também se encontram os valores estimados para uma solução sólida homogênea, ambas em função da razão nominal.

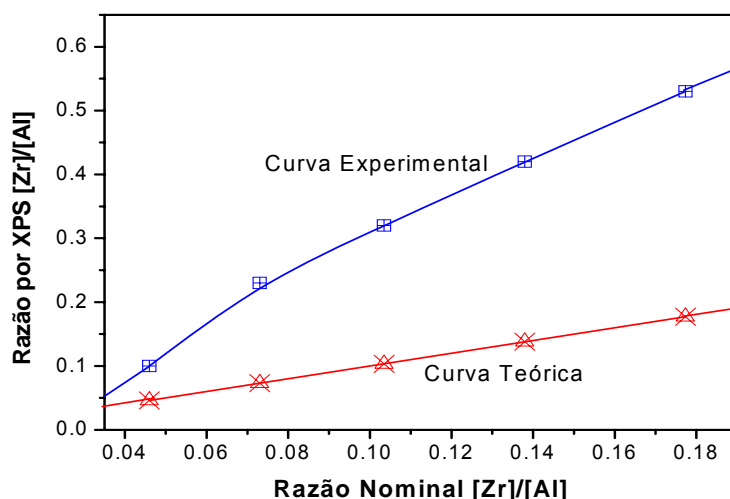


Figura 5.11: Razão atômica Zr/Al em função da razão nominal, determinadas por XPS e estimadas para uma solução homogênea, representadas no gráfico como curva experimental e curva teórica, respectivamente.

A divergência apresentada pelas curvas na Figura 5.11 é condizente com o esperado, considerando que os dois óxidos são insolúveis. Isso porque a técnica de XPS analisa a superfície e como o óxido de zircônio é depositado na superfície do suporte, seus átomos terão maior influência na razão atômica determinada por essa técnica, se comparada com a razão atômica esperada para uma solução sólida homogênea de mesma concentração. Dessa forma, conclui-se que o zircônio encontra-se na superfície do suporte, concordando com o diagrama de fases apresentado na Figura 1.6, o qual indica insolubilidade entre os dois óxidos para a temperatura de tratamento utilizada nas amostras aqui estudadas.

Para investigar a hipótese de forte interação entre suporte-recobrimento, foram analisadas as energias de ligação dos elétrons para os elementos alumínio e zircônio nos espectros de XPS. Para o alumínio, todas as amostras apresentaram o mesmo valor de energia de ligação dos elétrons do subnível 2p, sendo essa igual a 74,4 eV, como apresentado na Tabela 5.3. Esse é o

valor normalmente reportado para amostras de alumina pura ou recoberta por zircônia^{32, 49}.

A Figura 5.12 ilustra, para duas amostras, os espectros de XPS na região entre 179 eV e 187 eV que corresponde a região da energia de ligação dos elétrons 3d do zircônio (IV) (demais espectros vide anexo I). Como pode ser observado, existe uma diferença significativa entre o espectro do óxido de zircônio (Figura 5.12a) e o espectro para a amostra em que a zircônia efetua a modificação superficial da alumina (Figura 5.12b). Para o óxido de zircônio, observa-se um espectro que pode ser ajustado com a utilização de dois picos, estando posicionada o mais intenso no valor de 182,1 eV. Esse valor de energia de ligação é frequentemente descrito para os elétrons do subnível $3d_{5/2}$ no óxido de zircônio com estado de oxidação $IV^{32,49}$. Quando a zircônia encontra-se depositada sobre a alumina observa-se que para ajuste do espectro são necessários 2 pares de picos, como ilustrado na Figura 5.12b.

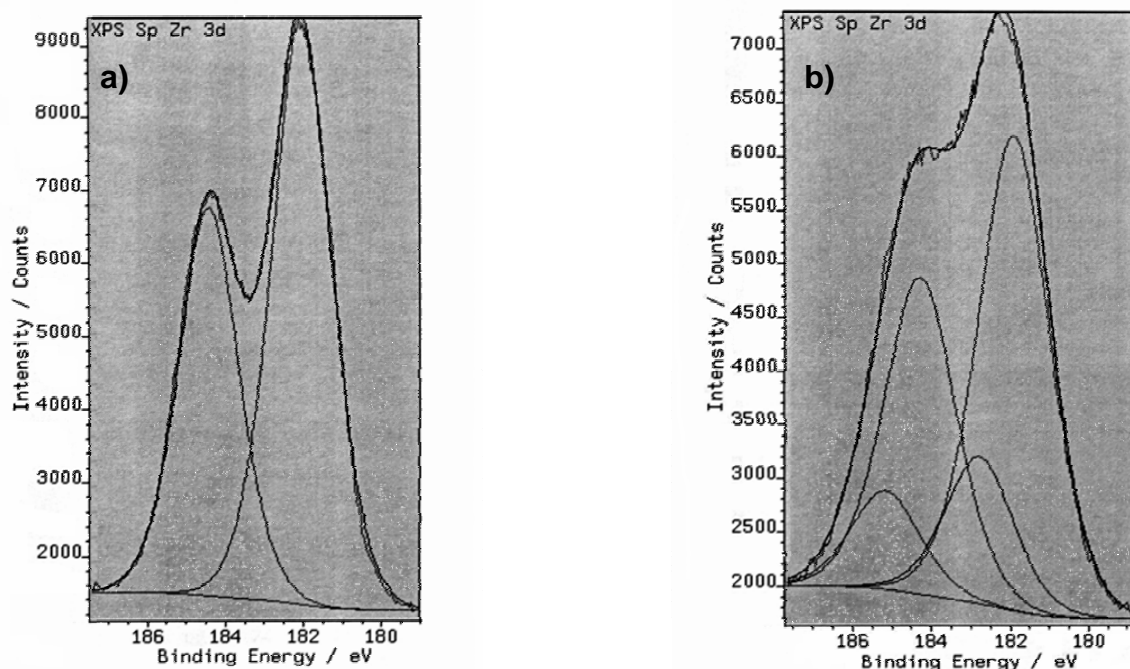


Figura 5.12: Espectros de XPS referentes à região dos elétrons do orbital 3d do Zr^{4+} para: a) Óxido de zircônio obtido a partir da calcinação da resina; b) Alumina B recoberta com 20% (m/m) de óxido de zircônio.

Essa alteração observada nos espectros indica que os átomos de zircônio interagem com o suporte de forma distinta das interações existente no ZrO_2^{26} . Para determinar a parcela de átomos de zircônio que sofre essa interação, foi

efetuada a decomposição dos espectros na região referente aos elétrons 3d do zircônio. Os resultados obtidos para o pico mais intenso, que se refere aos elétrons do subnível $3d_{5/2}$, encontram-se descritos na Tabela 5.3. O valor de energia descrito faz referência ao máximo de cada um dos dois picos utilizados na decomposição e os valores entre parênteses referem-se às áreas relativas dos picos. Estes valores de áreas são proporcionais à quantidade de zircônio que se encontra submetido às distintas interações. Essas interações devem estar relacionadas à existência de dois ambientes químicos distintos para o zircônio depositado sobre a alumina. Isso deve resultar na alteração do espectro, como observado na Figura 5.12.

Tabela 5.3: Energias de ligação dos elétrons 2p do Al e $3d_{5/2}$ do Zr determinadas nas amostras de alumina B. O número seguido a B indica o percentual de ZrO_2 (m/m).

Amostra	Energia de Ligação / (eV)	
	Al 2p	Zr $3d_{5/2}$
B	74,4	—
B10	74,4	181,8 (60 %) 182,9 (40 %)
B15	74,5	181,9 (65 %) 183,1 (35 %)
B20	74,4	182,0 (73 %) 182,9 (27 %)
B25	74,4	181,9 (77 %) 182,8 (23 %)
B30	74,4	182,1 (87 %) 182,8 (13 %)
ZrO_2	—	182,1

O valor de energia de ligação próximo a 182 eV, apresentado na Tabela 5.3, corresponde ao Zr^{4+} em um ambiente químico similar ao do óxido de zircônio puro. O valor próximo a 183 eV é associado a íons Zr^{4+} ligados a espécies mais eletronegativas^{69, 73}, sendo estas interações ligações do tipo Al-O-Zr^{32,49,69}. Assim, a diferença de eletronegatividade entre o alumínio (1,6) e o zircônio (1,3),

causa um deslocamento nos níveis de energia característicos dos elétrons do Zr^{4+} , resultando no espectro que só pode ser ajustado por 2 pares de picos.

Para estimar a quantidade relativa de zircônio que encontra-se em um ambiente químico mais eletronegativo, formando ligações do tipo Al-O-Zr, foi realizada uma normalização do número de átomos de Zr, com energia de ligação de aproximadamente 183 eV, em função da área do suporte. Na Tabela 5.4 encontra-se os resultados dessa normalização.

Essa normalização fez-se necessária, pois os dados apresentados entre parênteses na Tabela 5.3 são obtidos para uma determinada massa de amostra analisada. Assim sendo, um aumento na concentração de zircônia reduz o percentual relativo de massa da alumina e, como conseqüência, a área em que o material modificador encontra-se depositado.

Tabela 5.4: Razão de zircônio por nm^2 de alumina B, referente aos átomos de Zr que apresentam energias de ligação dos elétrons $3d_{5/2}$ próximas a 183 eV. O número seguido a B indica o percentual de ZrO_2 (m/m).

Amostra	Zr (~183 eV) / (átomos de Zr/ nm^2 Al_2O_3)
B10	2,0
B15	2,7
B20	3,2
B25	3,4
B30	2,4

Os resultados da normalização, descritos na Tabela 5.4, permitem concluir que o aumento na concentração de zircônio nas amostras é acompanhado de um aumento na quantidade de Zr^{4+} que apresenta um deslocamento na energia de ligação dos elétrons $3d_{5/2}$. Esse aumento até a concentração percentual de 25% em massa de zircônia, conduz a proposição de que o completo recobrimento do suporte deve ocorrer para um valor de concentração próximo a 25% em massa, como previsto pelo modelo.

Para a amostra contendo 30% em massa de zircônia o fato de se observar uma redução na razão apresentada na Tabela 5.4 associa-se a um aumento na espessura da camada de recobrimento. Esse aumento na espessura reduz o sinal dos átomos de zircônio ligados diretamente ao suporte, devido à limitação da sensibilidade da técnica utilizada. Outro fator é o aumento na quantidade de zircônio depositado sobre a primeira camada que se encontra em contato direto com o suporte, diminuindo a razão de átomos de zircônio que formam ligações Al-O-Zr.

Portanto, os resultados de XPS vão ao encontro do modelo proposto e dos demais resultados já apresentados. Isso porque evidencia o enriquecimento da superfície do suporte com o material depositado; indica a existência da forte interação entre suporte-modificador através da formação de ligações Al-O-Zr; e reforça a proposição que, para a alumina de área $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o limite de saturação superficial é de 25% em massa de zircônia.

Para uma melhor compreensão estrutural do material obtido, foram realizadas análises de XAS, que permitem a determinação direta das distâncias interatômicas. Os espectros foram obtidos para as amostras de alumina B recobertas com 10%, 20% e 30% em massa de ZrO_2 . Como referência, foi utilizado um espectro de zircônia tetragonal teórica ($t\text{-ZrO}_2$).

A Figura 5.13 apresenta os espectros de XANES para três amostras de alumina recobertas com zircônia e o espectro de referência de zircônia tetragonal. Através destes, pouca diferença entre as amostras analisadas pode ser observada.

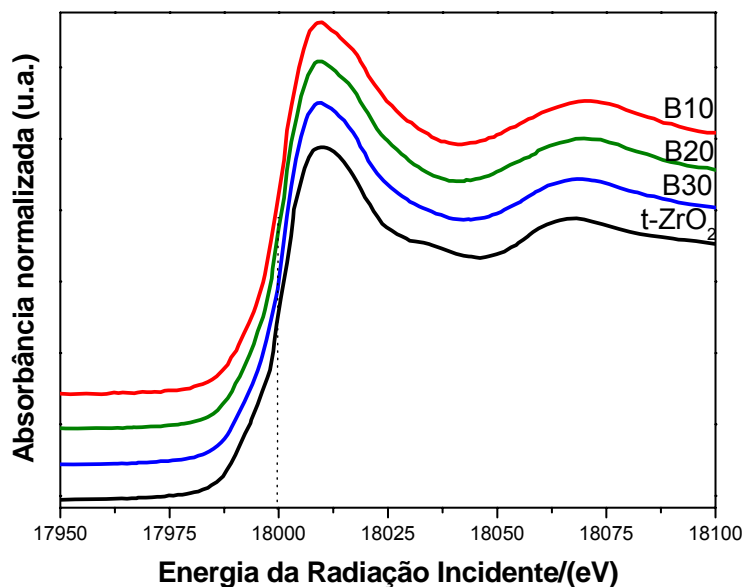


Figura 5.13: Espectros de XANES obtidos na borda K do Zr para a alumina B recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a B indica o percentual de ZrO_2 . t- ZrO_2 indica zircônia tetragonal.

O posicionamento do ponto de inflexão referente a borda de absorção, em torno de 18000 eV, no mesmo valor de energia para todos os espectros, como indicado pela linha pontilhada na Figura 5.13, permite concluir que o zircônio apresenta o mesmo estado de oxidação nas amostras analisadas. Sendo a referência ZrO_2 , fica constatado que o estado de oxidação das demais amostras é o mesmo, ou seja, zircônio IV. Esse resultado contribui com as análises de XPS, de forma a reforçar a interpretação apresentada. Isso porque a alteração no espectro de XPS poderia ser associada basicamente a dois fatores: alteração no estado de oxidação (descartado pela análise de XANES) ou interação suporte-recobrimento (como apresentado e discutido).

Análises das regiões mais afastadas à borda de absorção do zircônio fornecem informações, que permitem observar distinção entre as amostras analisadas através de XAS. Na Figura 5.14 encontram-se os espectros de absorção de raios X, na região de EXAFS, para três amostras em que a zircônia efetua a modificação superficial e para a zircônia tetragonal.

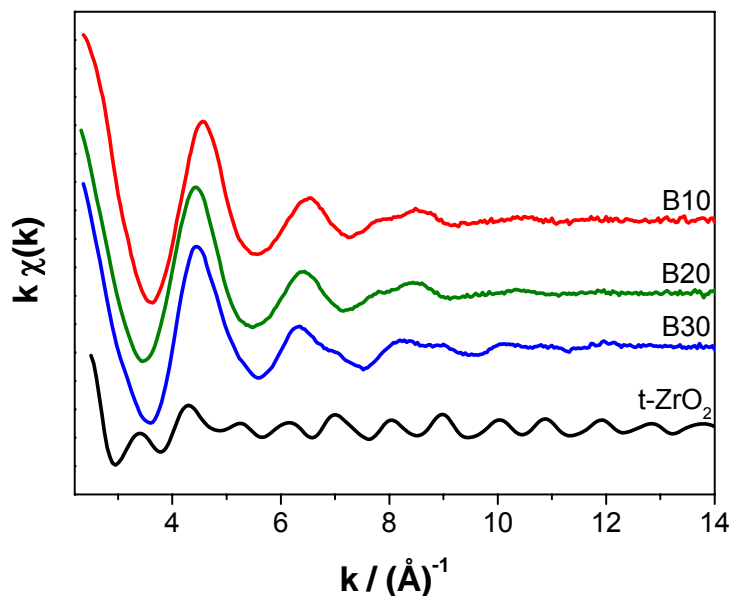


Figura 5.14: Espectros de EXAFS obtidos na borda K do Zr para a alumina B recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a B indica o percentual de ZrO_2 . t- ZrO_2 indica zircônia tetragonal.

Na Figura 5.14, pouca semelhança pode ser observada entre os espectros da zircônia tetragonal e os obtidos para as amostras em que o zircônio efetua modificação superficial da alumina. Entre as amostras de alumina recoberta, observa-se muita similaridade para as que contem 10% e 20% em massa de zircônia, enquanto a amostra contendo 30% apresentou algumas diferenças no espectro na região entre 8 e 11 \AA^{-1} .

A fim de isolar a contribuição gerada por cada camada de átomos para o sinal de EXAFS, aplicou-se a transformada de Fourier aos espectros de EXAFS ilustrados na Figura 5.14. Dessa forma, se obtém uma distribuição radial em torno do átomo absorvedor, fornecendo informações a respeito dos primeiros vizinhos do elemento analisado. Na Figura 5.15 encontra-se o resultado da transformada de Fourier.

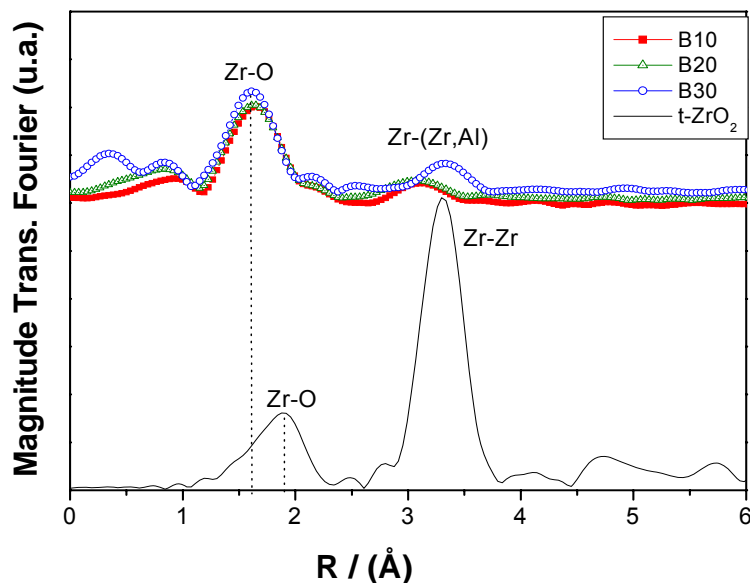


Figura 5.15: Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS, obtidos na borda K do Zr para a alumina B recoberta com diferentes teores de óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a B indica o percentual de ZrO_2 . t- ZrO_2 indica zircônia tetragonal.

Analisando a distribuição radial apresentada na Figura 5.15, percebe-se que os picos relacionados à primeira esfera de coordenação, para as amostras em que a zircônia efetua a modificação superficial, possuem intensidades e posições similares. Se comparada à posição destes picos com o pico da zircônia tetragonal, observa-se que para a zircônia depositada sobre a alumina, essa distância é ligeiramente menor. Essa observação é reportada em estudos do sistema alumina-zircônia, efetuados através de análises de EXAFS ^{46, 74}.

Na Figura 5.15, entre as três amostras em que o zircônio efetua a modificação superficial, a diferença mais significativa é observada na região entre 2,5 e 4 Å. Região esta, correlacionada à segunda esfera de coordenação, ou seja, refere-se às distâncias Zr-Zr na amostra de zircônia tetragonal e Zr-(Zr,Al) nas amostras em que o zircônio está efetuando a modificação superficial da alumina. Como pode-se perceber, apenas a amostra contendo 30% de zircônia apresenta o pico referente a segunda esfera de coordenação na mesma posição do apresentado pela zircônia tetragonal. Essa observação indica que para tal amostra, a segunda esfera de coordenação do Zr deve apresentar uma distância média similar à apresentada pela zircônia tetragonal. Sendo isto, forte indício que nesta amostra

está sendo formada a rede cristalina da zircônia sobre a alumina. Para as amostras contendo 10% e 20% em massa de zircônia o sinal associado ao pico de tal região situa-se num valor inferior e com uma intensidade ainda menor do que o da amostra que contém 30% em massa de zircônia. Esse sinal pouco intenso e ligeiramente deslocado pode ser associado a segunda esfera de coordenação sendo formada por Zr-(Zr,Al) ^{46, 74}.

Nas três amostras analisadas, a intensidade do pico na região de 2,5 a 4 Å é significativamente inferior ao da amostra ZrO₂ tetragonal. O comportamento de baixa intensidade tem sido observado em amostras de ZrO₂ nanocristalinas e é atribuído a diferentes fatores, tais como: a presença de material amorfo, mistura de fases cristalinas e elevada razão de Zr na superfície das partículas⁷⁴. Como observado pelas imagens de HRTEM, não se detectou a formação de material amorfo nas amostras analisadas. Através das análises de DRX e pela análise dos parâmetros de rede observados na HRTEM, não se detectou mais de uma fase para a zircônia. Dessa forma, neste trabalho, a razão da baixa intensidade referente ao pico Zr-Zr é correlacionada à elevada dispersão da zircônia sobre o suporte.

Pelas suposições feitas para o desenvolvimento do modelo, esse reduzido sinal poderia ser esperado. Isso porque, a formação da completa esfera de coordenação Zr-Zr, pela modelagem apresentada, só inicia após a saturação da superfície do suporte pelo monômero modificador. De acordo com a proposta, ao dispersar o zircônio sobre o suporte, enquanto não iniciar a sobredeposição de células unitárias, 100% dos átomos de zircônio irão encontrar-se ou em contato direto com o suporte ou na superfície da partícula que estiver recobrimo. Dessa forma, somente após o início da sobredeposição, quando começa a formar a rede cristalina, é que deve ser detectado algum sinal relacionado à completa esfera de coordenação Zr-Zr, assim como foi observado.

A partir das análises de XANES, se confirma que todas as amostras encontram-se com o zircônio no mesmo estado de oxidação. Isso contribui de forma a reforçar os dados de XPS, confirmando que a alteração na energia de ligação dos elétrons 3d do zircônio está relacionada à interação suporte-recobrimento.

Pelos dados de EXAFS, observa-se que a distância relacionada a segunda esfera de coordenação só tem o valor similar ao da zircônia cristalina para a amostra contendo 30% em massa de ZrO₂, indicando que a formação da rede

cristalina do modificador inicia-se após o limite de saturação superficial do suporte, previsto pelo modelo. Distâncias inferiores são relacionadas a formação de ligações Zr-O-Al.

5.2 - Recobrimento por Múltiplas Etapas de Dispersão

Um estudo sistemático de dispersão por etapas do material modificador foi realizado buscando entender melhor o processo de dispersão e formação da fase cristalina do material depositado sobre o suporte. Para tal, utilizou-se deposições seqüências de 5% em massa de material modificador sobre a alumina B até atingir o percentual de 35% em massa, valor este superior ao previsto pelo modelo para formação da fase cristalina. Os difratogramas obtidos para as três amostras de alumina recoberta com os maiores percentuais de material modificador preparados, utilizando múltiplas etapas de dispersão, estão apresentados na Figura 5.16.

Como pode ser observado na Figura 5.16, o surgimento da fase cristalina referente ao óxido de zircônio pode ser detectada, através de um sinal pouco intenso, a partir da amostra com concentração de 30% em massa. Valor esse perfeitamente de acordo com o modelo apresentado, situando ligeiramente acima da curva de saturação no diagrama proposto a partir do modelo desenvolvido.

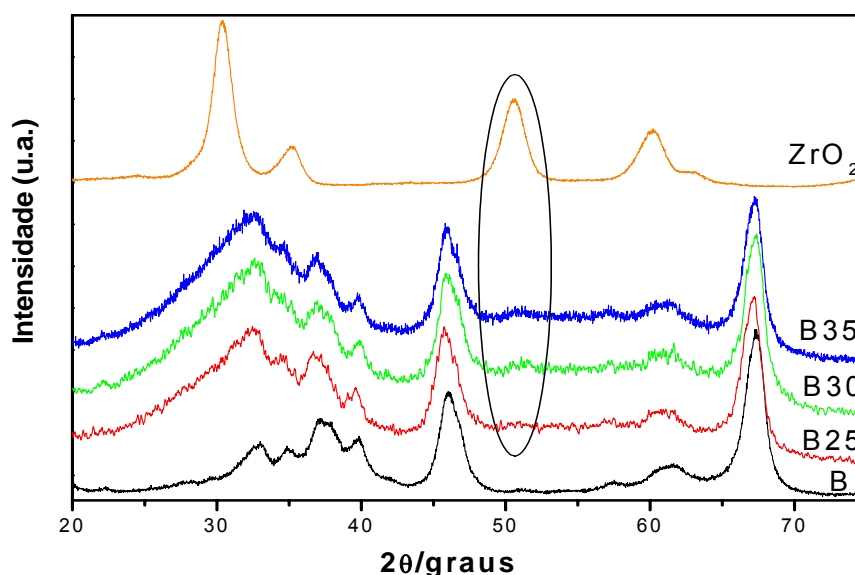


Figura 5.16: Difratogramas de raios X para a alumina B (Al_2O_3 de área $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) recoberta através de deposições seqüenciais de óxido de zircônio (ZrO_2). O número seguido a B indica o percentual de ZrO_2 (m/m). (informações sobre legenda ver p.41).

Comparando-se os difratogramas da Figura 5.16 com os difratogramas da Figura 5.5, sendo estes obtidos para as amostras recobertas por etapa única de dispersão do modificador, observa-se uma significativa diferença. Para os difratogramas que foram obtidos por múltiplas etapas de dispersão a formação da fase cristalina do modificador é detectada para uma concentração superior. Isso indica uma melhor dispersão através deste processo seqüencial. Também se observa que a intensidade dos picos referentes ao material modificador para a amostra contendo 30% em massa de zircônia é significativamente inferior no processo que utiliza múltiplas etapas, contribuindo na proposição de uma melhor dispersão.

Esse menor valor de intensidade nos picos da fase cristalina do modificador, para o processo de múltiplas etapas, está associado à formação de cristalitos de menores dimensões. Isso porque o processo de formação dos picos de raios X obtidos através de difração está intimamente relacionado à dimensão do cristalito; quanto menor a dimensão destes, mais alargado se torna pico do sinal detectado. Isso se deve a uma menor eficiência nas interferências construtivas resultantes do processo de difração⁵⁴.

Para entender o porquê da modificação superficial efetuada por múltiplas etapas, ter resultado em melhor dispersão do modificador, é necessário conhecer o processo de deposição. Para isso foram efetuadas medidas de potencial zeta da resina polimérica, da zircônia obtida por calcinação da resina, da alumina recoberta com uma quantidade de modificador ligeiramente superior ao valor que resulta no completo recobrimento e também para a alumina B após passar por um tratamento idêntico ao que é utilizado para dispersão da resina, porém sem resina. A medida de potencial zeta da alumina B após passar por um processo sem resina, faz-se necessário uma vez que as medidas de potencial zeta são fortemente dependentes do histórico do material⁷⁵. Os resultados das medidas de zeta para a região de pH próxima a qual é efetuada a dispersão da resina sobre a alumina encontra-se ilustrado na Figura 5.17.

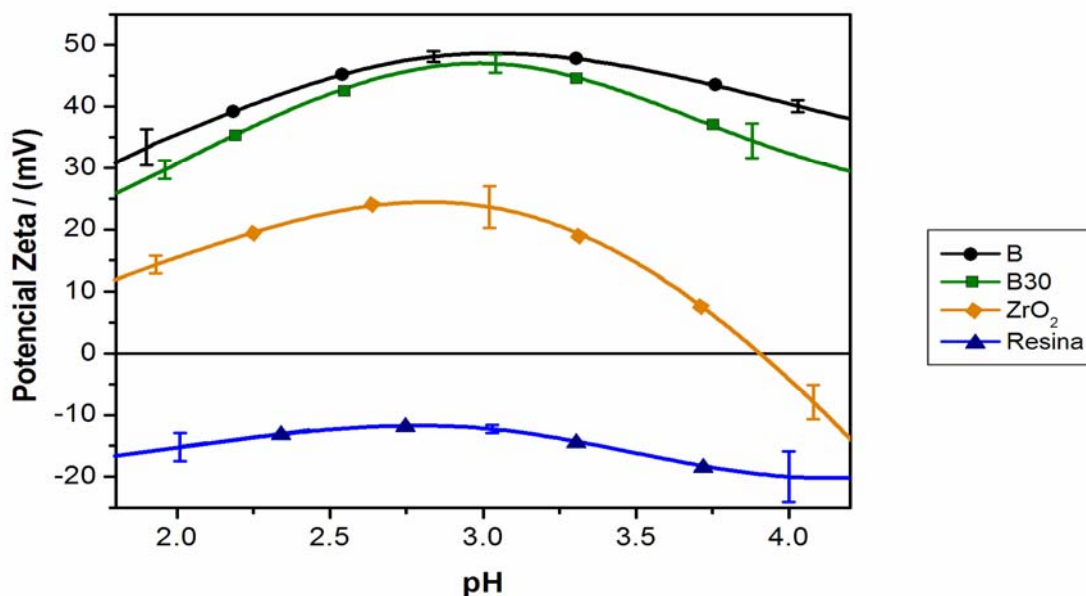


Figura 5.17: Medidas de potencial zeta em função do pH obtidas para a alumina B, alumina recoberta com 30% (m/m) de zircônia, zircônia e resina polimérica.

Tendo em mente que o processo de dispersão ocorre em meio coloidal, onde as partículas a terem sua superfície modificada são expostas à resina polimérica numa suspensão aquosa, a interação eletrostática entre resina e suporte deve ser a força predominante de atração entre ambas. Dessa forma, quanto maior a diferença de potencial zeta mais eficiente é a interação.

Assim, analisando os dados apresentados na Figura 5.17, pode-se propor que a interação eletrostática entre a resina e a alumina é a mais intensa e, como conseqüência, mais eficiente do que a interação entre a resina e a zircônia. Dessa forma, a resina tenderá sempre a depositar-se sobre regiões onde a alumina ainda não apresenta material modificador em sua superfície, resultando na melhor dispersão.

Após o limite de saturação superficial, o processo segue de forma similar em função de que o suporte apresenta forte influência no potencial zeta da superfície, mesmo que uma fina camada de material modificador esteja depositada. Quanto mais espesso for se tornando o recobrimento, mais próximo ao valor do potencial zeta da zircônia deverá ser apresentada a medida. Assim, a resina irá ter uma preferência a se depositar sobre as regiões onde o recobrimento for menos

espesso. Como resultado, mesmo após o limite de saturação ocorrerá uma dispersão mais uniforme, quando se utiliza etapas sucessivas para recobrimento da alumina por zircônia, seguindo o processo apresentado neste trabalho.

Portanto, os resultados para o recobrimento utilizando múltiplas etapas de dispersão evidenciam que o processo resulta em um recobrimento ainda melhor, comparado ao de única etapa. Isso porque, através do processo de múltiplas etapas a rede cristalina do modificador será formada sobre o suporte como se estivessem sendo depositadas camadas do modificador.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com reportados anteriormente pode-se perceber que os trabalhos, de modificação superficial de aluminas por zircônia, detectaram a formação de ZrO_2 cristalino para concentrações significativamente inferiores aos valores aqui obtidos e previstos pelo modelo proposto. O modelo e os resultados aqui apresentado indicam que para uma dispersão ideal a fase cristalina de zircônia deveria ser detectada apenas para valores de concentrações superiores a 15 Zr nm^{-2} . Márquez-alvarez et al⁵² utilizando tetra-t-butóxido de zircônio para impregnação da alumina reportaram a formação de cristalitos de zircônia cúbica para concentrações a partir de $4,9 \text{ Zr nm}^{-2}$. Natio e Tanimoto⁵³ dispersaram óxido de zircônio sobre alumina utilizando solução de propóxido de zircônio em hexano e através de análises de XPS relataram a formação de cristais de zircônia para concentrações a partir de $5,4 \text{ Zr nm}^{-2}$. Damyanova et al⁴⁹ utilizando propóxido de zircônio em solução de n-propanol dispersaram zircônio sobre alumina e identificaram o surgimento da fase cristalina referente ao óxido de zircônio para concentrações a partir de $4,8 \text{ Zr nm}^{-2}$. Kytökivi et al⁵⁰ utilizando sucessivas reações de saturação da superfície da alumina com vapores de $ZrCl_4$ e H_2O reportaram a formação da fase cristalina para concentrações a partir de $4,2 \text{ Zr nm}^{-2}$. Faro et al³² suportou zircônia em alumina através de múltiplas etapas de impregnação utilizando solução de acetilacetato de zircônio em benzeno e identificaram através de XRD um pico pouco intenso relacionado a formação da fase zircônia tetragonal para a amostra de concentração $5,5 \text{ Zr nm}^{-2}$. A identificação da fase cristalina nos valores como citados pode ser relacionada ao método de dispersão adotado. Métodos que utilizam etapas de hidrolise no processo de dispersão não favorecem um controle adequado, resultando na formação de cristalitos do material modificador antes do completo recobrimento do suporte. O

método, adotado neste trabalho, utilizando a resina polimérica permitiu uma melhor dispersão do material modificador de forma que se atingiu o limite teórico de dispersão de zircônia de 15 Zr nm^{-1} , para que a partir de tal valor iniciasse a separação de fase entre suporte e material modificador, como proposto no modelo e demonstrado experimentalmente.

6 - Conclusões

De acordo com os resultados apresentados e baseados nos objetivos do trabalho, têm-se como conclusões:

- O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mostrou-se adequado para averiguar a aplicabilidade do modelo aqui proposto;
- O recobrimento da alumina por óxido de zircônio, utilizando a máxima quantidade de material modificador sem formação de sua rede cristalina segue uma equação que é função da área superficial, sendo que de acordo com o modelo proposto esta equação é dada como:

$$\tau = \left(\frac{3,09 \times 10^{-3} \cdot A}{(1 + 3,09 \times 10^{-3} \cdot A)} \right) \times 100 ;$$

- Na superfície da alumina são formadas ligações Al-O-Zr, as quais contribuem para que se atinja o limite de saturação superficial proposto pelo modelo apresentado;
- A utilização do método dos precursores poliméricos apresentou-se eficiente para dispersão de modificadores superficiais, sendo que a utilização de sucessivas etapas de dispersão possibilita um recobrimento mais homogêneo.

7 - Referências Bibliográficas

-
- [1] CARUSO, F. "Nanoengineering of particle surfaces", *Advanced Materials*, **13**, 11, 2001.
- [2] OLDFIELD, G., UNG, T. & MULVANEY, P. "Au@SnO₂ core-shell nanocapacitors", *Advanced Materials*, **12**, 1519, 2000.
- [3] DABBOUSI, B. O., RODRIGUEZVIEJO, J., MIKULEC, F. V., HEINE, J. R., MATTOUSSI, H., OBER, R., JENSEN, K. F. & BAWENDI, M. G. "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites", *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 9463, 1997.
- [4] HABAS, S. E., LEE, H., RADMILOVIC, V., SOMORJAI, G. A. & YANG, P. "Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth", *Nature Materials*, **6**, 692, 2007.
- [5] GIERSIG, M., UNG, T., LIZMARZAN, L. M. & MULVANEY, P. "Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles", *Advanced Materials*, **9**, 570, 1997.
- [6] DIMAIO, J. R., KOKUOZ, B., JAMES, T. L. & BALLATO, J. "Structural determination of light-emitting inorganic nanoparticles with complex core/shell architectures", *Advanced Materials*, **19**, 3266, 2007.
- [7] UNG, T., LIZ-MARZAN, L. M. & MULVANEY, P. "Redox catalysis using Ag@SiO₂ colloids", *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 6770, 1999.
- [8] DHAYAL, M., SHARMA, S. D., KANT, C., SAINI, K. K. & JAIN, S. C. "Role of Ni doping in surface carbon removal and photo catalytic activity of nano-structured TiO₂ film", *Surface Science*, **602**, 1149, 2008.
- [9] RADNIK, J., POHL, M. M., KALEVARU, V. N. & MARTIN, A. "First knowledge on the formation of novel core-shell structures in PdCu catalysts and their influence on the prevention of catalyst deactivation", *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 10166, 2007.
- [10] TSOU, Y. M. "Reinforced composite-reductively deposited catalytic coating for hydrogen evolution", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **498**, 223, 2001.
- [11] LU, W. & LIEBER, C. M. "Nanoelectronics from the bottom up", *Nature Materials*, **6**, 841, 2007.
- [12] SNOW, E. S., PERKINS, F. K., HOUSER, E. J., BADESCU, S. C. & REINECKE, T. L. "Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor", *Science*, **307**, 1942, 2005.
- [13] HERACLEOUS, E., LEE, A. F., VASALOS, I. A. & LEMONIDOU, A. A. "Surface properties and reactivity of Al₂O₃-supported MoO₃ catalysts in ethane oxidative dehydrogenation", *Catalysis Letters*, **88**, 47, 2003.

-
- [14] ALMEIDA, E. S., TAUHATA, L. *Física nuclear*. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981. cap 1.
- [15] SAYÃO, L. F.. “Modelos teóricos em ciências da informação – abstração e método científico”, *Ciência da Informação*, **30** (1), 82, 2001.
- [16] D'ALKAINE, CARLOS VENTURA. C.J.D. Depoiment. 2008, São Carlos-SP.
- [17] CAPRA, F. *O tãõ da física: um paralelo entre a física moderna e o misticismo oriental*. Sao Paulo, Cultrix, 1983. cap. 2 e p. 215.
- [18] ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre, Bookman, 2002. p. 35, p. 316 e p. A21.
- [19] HUDSON, L.K., MISRA C., PERROTA A.J., WEFERS K., WILLIANS F.S. “Aluminium oxide” IN *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 4^a ed. Wiley-VCH, Weinheim, 1991.
- [20] International Aluminium Institute. “alumina Production From 650” em <http://www.world-alumium.org/statistics>. acessado 17/03/2008.
- [21] DIGNE, M., SAUTET, P., RAYBAUD, P., EUZEN, P. & TOULHOAT, H. "Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of gamma-alumina surfaces", *Journal of Catalysis*, **226**, 54, 2004.
- [22] HART, LEROY & LENSE, E. *Alumina chemicals: science and technology handbook*. Westerville, American Ceramic Society, 1990. Section II.
- [23] BARROCAS H. V. V., DA SILVA, J. B. C. M., DE ASSIS, R. C. “Ethylene production by dehydration of ethanol - introduced together with heat exchange fluid into fixed catalyst bed” Petrobras, U.S. patent 4232179-B. 1978.
- [24] GITZEN, WALTER J. *Alumina as a ceramic material*. Columbus: American Ceramic Society, 1970. cap. 3.
- [25] RINALDI SOBRINHO, R.. *Síntese de Aluminas Sol-Gel: Correlação das Propriedades Texturais, Estruturais, Morfológicas e Químicas da Alumina com a Reatividade na Epoxidação Catalítica de Olefinas*. Campinas, Instituto de Química – UNICAMP, 2006. Tese de doutorado, 143p.
- [26] DE SOUZA, K. R. *Óxido de Zircônio Suportado em gama alumina: Propriedades Estruturais, Superficiais e Catalíticas*. Instituto de Química – UFRJ, 2003. Tese de Doutorado, 180p.
- [27] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#10-0425
- [28] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#26-0031
- [29] CHEN, Y. & ZHANG, L. F. "Surface Interaction-Model of Gamma-Alumina-Supported Metal-Oxides", *Catalysis Letters*, **12**, 51, 1992.
- [30] WANG, Z., WAN, H. Q., LIU, B., ZHAO, X., LI, X. W., ZHU, H. Y., XU, X., JI, F. Y., SUN, K. Q., DONG, L. & CHEN, Y. "Influence of magnesia modification on the properties of copper oxide supported on gamma-alumina", *Journal of Colloid and Interface Science*, **320**, 520, 2008.
- [31] KALUZA, L., VIT, Z. & ZDRAZIL, M. "Preparation and properties of filled monolayer of MoO₃ deposited on Al₂O₃ supports by solvent-assisted spreading", *Applied Catalysis A-General*, **282**, 247, 2005.

-
- [32] FARO, A. C., SOUZA, K. R., CAMORIM, V. & CARDOSO, M. B. "Zirconia-alumina mixing in alumina-supported zirconia prepared by impregnation with solutions of zirconium acetylacetonate", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 1932, 2003.
- [33] MILLER, T. M. & GRASSIAN, V. H. "Environmental Catalysis - Adsorption and Decomposition of Nitrous-Oxide on Zirconia", *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 10969, 1995.
- [34] KORHONEN, S. T., AIRAKSINEN, S. M. K., BANARES, M. A. & KRAUSE, A. O. I. "Isobutane dehydrogenation on zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts", *Applied Catalysis A-General*, **333**, 30, 2007.
- [35] BOKHIMI, X., MORALES, A., NOVARO, O., PORTILLA, M., LOPEZ, T., TZOMPANTZI, F. & GOMEZ, R. "Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts", *Journal of Solid State Chemistry*, **135** (1), 28, 1998.
- [36] ERICH, K. & HOWARD, C. J. "crystal structures of zirconia phases and their inter-relation" IN: *Zirconia Engineering Ceramics: Old Challenges - New Ideas*. Zuerich, ERICH K. Trans Tech Publications, 1998. p 1-36.
- [37] LIDE, D. R. *Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 84^a ed. Boca Raton: CRC, 2003. p. 4-96.
- [38] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#37-1484.
- [39] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#42-1164.
- [40] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#49-1642.
- [41] GREENWOOD, NORMAN NEIL; EARNSHAW, A.. *Chemistry of the elements*. Oxford: Pergamon Press, 1984. p. 1121.
- [42] *Software Crystmet* Versão 3.0, acessado a partir do portal da pesquisa. <http://www.portaldapesquisa.com.br>. (acessado 20/11/2007)
- [43] HAGELSTEIN, M., MOSER, H. O., VOLLATH, D., FERRERO, C. & BOROWSKI, M. "XAS investigation of Al₂O₃-coated nanocomposite ZrO₂", *Journal of Synchrotron Radiation*, **8**, 522, 2001.
- [44] WINTERER, M. *Nanocrystalline Ceramics synthesis and structure*. Berlim, Springer 2002, p. 154 e p. 197
- [45] PALLONE, E. M. *Influência da Estrutura Cristalina do ZrO₂, Sobre as Propriedades Mecânicas de Compósitos Al₂O₃ - ZrO₂*. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharias de Materiais. UFSCar, 1990. Dissertação de mestrado, 91 p.
- [46] KOU, Y., SU, G. Q., ZHANG, W. Z. & YIN, Y. Q. "Investigation of the ensemble effect of ZrO₂/Al₂O₃ catalyst on selective synthesis of ethylene from CO and H₂", *Journal of Catalysis*, **162**, 361, 1996.
- [47] KORHONEN, S. T., BANARES, M. A., FIERRO, J. L. G. & KRAUSE, A. O. I. "Adsorption of methanol as a probe for surface characteristics of zirconia-, alumina-, and zirconia/alumina-supported chromia catalysts", *Catalysis Today*, **126**, 235, 2007.

-
- [48] CALLISTER JÚNIOR, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, p. 47.
- [49] DAMYANOVA, S., GRANGE, P. & DELMON, B. "Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers", *Journal of Catalysis*, **168**, 421, 1997.
- [50] KYTOKIVI, A., LAKOMAA, E. L., ROOT, A., OSTERHOLM, H., JACOBS, J. P. & BRONGERSMA, H. H. "Sequential saturating reactions of $ZrCl_4$ and H_2O vapors in the modification of silica and gamma-alumina with ZrO_2 ", *Langmuir*, **13**, 2717, 1997.
- [51] FARO, A. C., SOUZA, K. R., EON, J. G., LEITAO, A. A., ROCHA, A. B. & CAPAZ, R. B. "Mixed-oxide formation during preparation of alumina-supported zirconia: an EXAFS and DFT study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **5**, 3811, 2003.
- [52] MÁRQUEZ-ALVAREZ, C., FIERRO, J. L. G., GUERRERORUIZ, A. & RODRIGUEZRAMOS, I. "Surface Characterization of Zirconia-Coated Alumina and Silica Carriers", *Journal of Colloid and Interface Science*, **159**, 454, 1993.
- [53] NAITO, S. & TANIMOTO, M. "Novel Support Effects on the Mechanism of Propene-Deuterium Addition and Exchange-Reactions over Dispersed ZrO_2 ", *Journal of Catalysis*, **154**, 306, 1995.
- [54] CULLITY, B.D.. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1967. cap. 1 - 4.
- [55] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#05-0602
- [56] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#47-1320
- [57] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF#48-1278
- [58] Ficha cristalográfica JCPDS - PDF# 45-0946
- [59] SANTILLI, C. V. & PULCINELLI, S. H. "Análise da textural de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases". *Cerâmica*, **39** (259), p. 11, 1993.
- [60] SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. London, Butterworths, 1966. cap. 13.
- [61] WILLIAMS, D.B. & CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. New York, Plenum Press, 1996. cap. 1.
- [62] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2006. cap. 21.
- [63] NASCENTE, P. A. P. "Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, **228**, 145, 2005.
- [64] SHIRLEY, D. A. "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold", *Physical Review B*, **5**, 4709, 1972.
- [65] MAZALI, I. O. *EXAFS como Técnica de Caracterização Estrutural de Materias: Fundamentos Teóricos e Aplicações*. Campinas, Instituto de Química – UNICAMP, 1998. Monografia de Qualificação de Doutorado, 33p.

-
- [66] CEZAR, J.C., VICENTIN, F. C., & TOLENTINO, H.C.N. "Aplicação de técnicas de absorção de raios X no estudo de materiais magnéticos" *Revista Brasileira de Ensino de Física*, **22**, 363, 2000.
- [67] MEIJERS, A., DEJONG, A. M., VANGRUIJTHUIJSEN, L. M. P. & NIEMANTSVERDIET, J. W. "Preparation of Zirconium-Oxide on Silica and Characterization by X-Ray Photoelectron-Spectroscopy, Secondary Ion Mass-Spectrometry, Temperature Programmed Oxidation and Infrared-Spectroscopy", *Applied Catalysis*, **70**, 53, 1991.
- [68] PECHINI, M.P. "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same form a Capacitor". U. S. Patent N° 3330697, July 11 (1967).
- [69] YOUNES, M. K., GHORBEL, A., RIVES, A. & HUBAUT, R. "Comparative study of the acidity of sulphated zirconia supported on alumina prepared by sol-gel and impregnation methods", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26**, 677, 2003.
- [70] KONG, Y. M., KIM, H. E. & KIM, H. W. "Production of aluminum-zirconium oxide hybridized nanopowder and its nanocomposite", *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, 298, 2007.
- [71] ZAMPIERI, M., LAZARO, S. R., PASKOCIMAS, C. A., FERREIRA, A. G., LONGO, E. & VARELA, J. A. "Structural analysis of Ti and Pb citrate using NMR and FT-Raman signals and quantum mechanics simulations", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **37**, 9, 2006.
- [72] TRUEBA, M. & TRASATTI, S. P. "gamma-Alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects", *European Journal of Inorganic Chemistry*, **17**, 3393, 2005.
- [73] ARDIZZONE, S., BIANCHI, C. L. & SIGNORETTO, M. "Zr(IV) surface chemical state and acid features of sulphated-zirconia samples", *Applied Surface Science*, **136**, 213, 1998.
- [74] YANG, X., DUBIEL, M., HOFMEISTER, H., RIEHEMANN, W. & B. HEDMAN, P. P. "Atomic-scale structure of Al₂O₃ - ZrO₂ mixed oxides by laser ablation" *13th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS13)*, Melville USA. American Institute of Physics, p. 563-565, 2007.
- [75] PARKS, G. A. "Isoelectric Points of Solid Oxides Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems", *Chemical Reviews*, **65**, 177, 1965.

8 - ANEXO I

Espectros de XPS na região dos picos 3d do elemento zircônio nas amostras de alumina de área superficial $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ recoberta com diferentes teores de ZrO_2 .

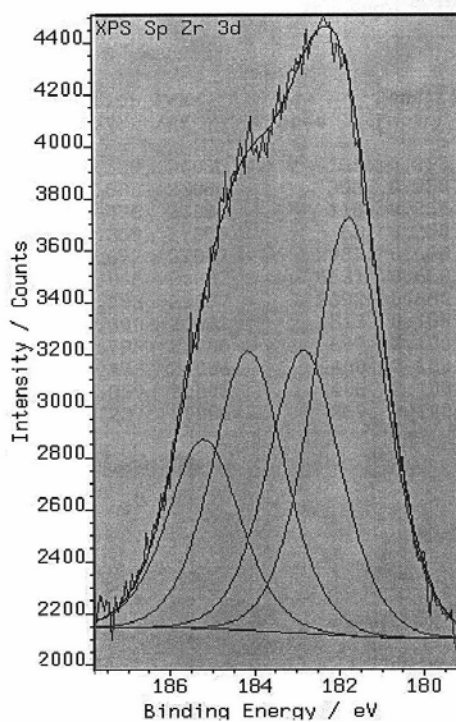


Figura A1.1: Espectro de XPS para alumina B recoberta com 10% (m/m) de ZrO_2 .

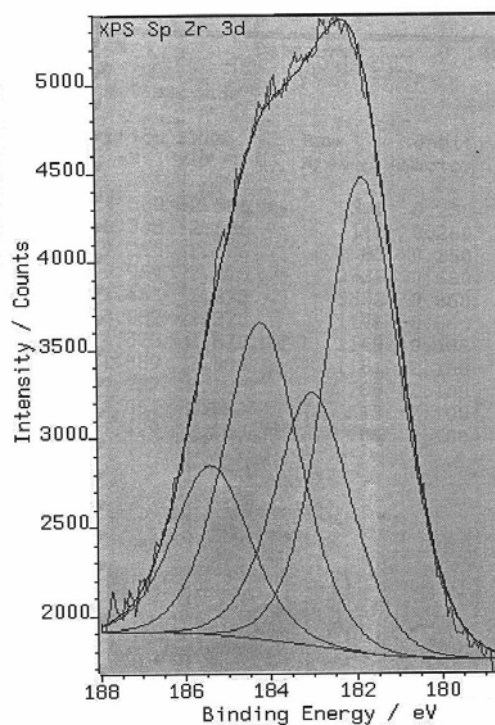


Figura A1.2: Espectro de XPS para alumina B recoberta com 15% (m/m) de ZrO_2 .

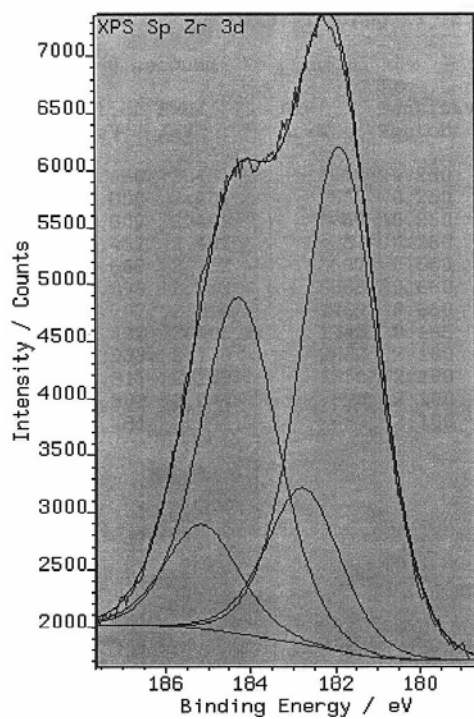


Figura Al.3: Espectro de XPS para alumina B recoberta com 25% (m/m) de ZrO_2 .

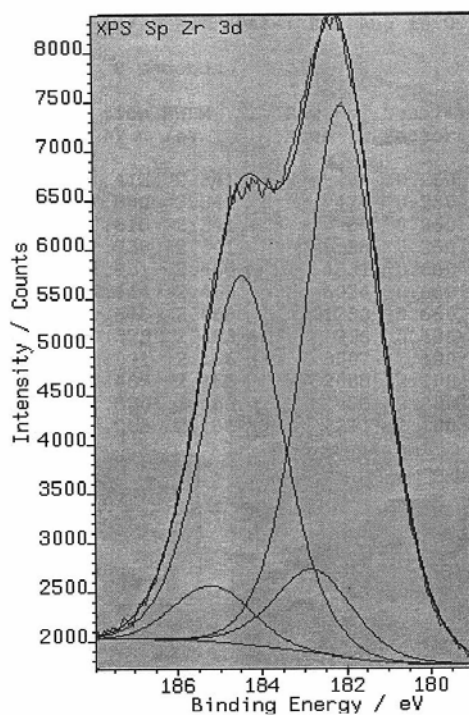


Figura Al.4: Espectro de XPS para alumina B recoberta com 30% (m/m) de ZrO_2 .