Influência do pH na co-precipitação reversa do óxido de zircônio

Felipe N. N. de Abreu Rodrigues (IC), Kleyton Pereira Batista (IC), Antonia Soares Oliveira (TC) e Cesário Francisco das Virgens* cvirgens@uneb.br

Universidade do Estado da Bahia- UNEB, Departamento de Ciências Exatas e da Terra – Campus I - Rua Silveira Martins, 2555- Cabula – Salvador-Bahia-Brasil.

Palavras Chave: *óxido de zircônio, suporte catalítico, polimorfismo de fase.*

Introdução

Nos últimos anos o óxido de zircônio vem despertado interesse como material estrutural e funcional devido as suas excelentes propriedades como: boa refratariedade, resistência mecânica elevada, dureza elevada, baixa condutividade térmica e resistência ao choque térmico. Essas propriedades favorecem ao emprego do óxido como suporte catalítico para diversas reações, porém, apresenta a desvantagem frente aos suportes convencionais de possuir baixa área superficial específica [1]. O óxido de zircônio puro passa por transformações de fase até seu ponto de fusão podendo existir em três diferentes fases. Estas transformações são acompanhadas por uma mudança do volume da cela unitária, que em alguns casos, é usada para melhorar as suas propriedades mecânicas. Neste trabalho estudamos a variação do pH nas propriedades da zircônia com o objetivo de acompanhar as suas transformações de fase bem como o seu desempenho na área superficial específica para uma aplicação como suporte catalítico. As amostras obtidas foram caracterizadas por FTIR, TG/DTA, DRX e medida de área superficial específica.

Resultados e Discussão

O óxido de zircônio foi preparado por co-precipitação reversa, a partir da adição de uma solução de oxicloreto de zircônio (1M) e hidróxido de amônio (2,16M) a um béquer contendo água destilada mantendo o pH na faixa de (3/5/7/9). O precipitado obtido foi maturado por 48 horas e em seguida lavado com uma solução de hidróxido de amônio 0,1% para a remoção dos íons cloreto. O material foi seco a 120°C, por 24 h, e calcinado a uma velocidade de 10 graus/min, seguido de 2h de aquecimento a 500°C. Os resultados de FTIR indicaram uma banda larga centrada a cerca de 3400 cm⁻¹, atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila e da água residual presente nos sólidos. Todas as curvas termogravimétricas (TG) das amostras mostraram uma perda de massa (2%) na faixa de 200 a 400°C, relacionada à decomposição de hidróxido de zircônio para óxido de zircônio. A curva de análise térmica diferencial (DTA) não mostrou nenhum pico nessa região, o que sugere que ambos os processos de desidroxilação (endotérmica) e de cristalização (exotérmica) ocorreram simultaneamente e não se observou nenhum efeito de calor. A curva termogravimétrica do óxido de zircônio mostrou um pico na faixa de 400 a 600°C, que pode corresponder à cristalização da fase monoclinica². Essa transformação de fase não foi acompanhada de perda de massa e, então, pode-se supor que a desidroxilação foi completada na etapa anterior. De acordo com os dados apresentados na Tabela 01, pode-se observar que o aumento no valor de pH promoveu uma elevação na área superficial específica das amostras enquanto que o rendimento na obtenção do óxido foi desfavorecido sugerindo perda dos cristalitos no processo de lavagem. A maioria dos produtos de cristalização obtidos na calcinação das amostras em pH ácido a 500°C gerava a coexistência das fases monoclinica e tetragonal (m +t) atribuídas a tensões de grade nos produtos da zircônia que aumentam quase linearmente com o aumento do pH.

(exotérmica) ocorreram simultaneamente e não se observou nenhum efeito de calor. A curva termogravimétrica do óxido de zircônio mostrou um pico na faixa de 400 a 600°C, que pode corresponder à cristalização da fase monoclinica². Essa transformação de fase não foi acompanhada de perda de massa e, então, pode-se supor que a desidroxilação foi completada na etapa anterior. De acordo com os dados apresentados na Tabela 01, pode-se observar que o aumento no valor de pH promoveu uma elevação na área superficial específica das amostras enquanto que o rendimento na obtenção do óxido foi desfavorecido sugerindo perda dos cristalitos no processo de lavagem. A maioria dos produtos de cristalização obtidos na calcinação das amostras em pH ácido a 500°C gerava a coexistência das fases monoclinica e tetragonal (m +t) atribuídas a tensões de grade nos produtos da zircônia que aumentam quase linearmente com o aumento do pH.

Tabela 01. Resultados das amostras de óxido de zircônio (Z) com o controle de pH. Os números 3, 5, 7, e 9 indicam o pH de controle na síntese e R o rendimento do óxido após calcinação.

Amostras	Sg (m ² .g ⁻¹)	R(%)	Fase
Z3	45	79	m+t
Z5	89	78	m+t
Z7	102	63	m
Z9	110	56	m

Conclusões

A partir dessas observações podemos concluir que a obtenção de óxido de zircônio a 500°C, gera sólido de fase monoclinica, termodinamicamente estável, com elevada área superficial acima de pH 7.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESB /CNPq.

¹ Virgens C. F.; Rangel, M. C, *React.. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, *84*, No.1 183-188.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

² Mercera, P. D.L., J. C. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. J. Burggraaf and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, 78, **1991**. 79-96