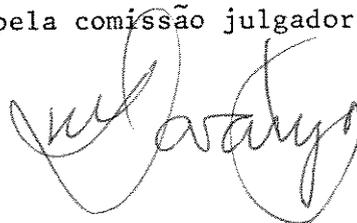


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO
DE ZIRCÔNIO NA POLIMERIZAÇÃO DE
ESTIRENO POR ESPECTROSCOPIA DE
INFRAVERMELHO.

Honória de Fátima Gorgulho
Tese de Mestrado
Orientador: Celso U. Davanzo
Campinas
1992

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por
Honória de Fátima Gorgulho e aprovada pela comissão julgadora.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Araújo', written in a cursive style.

Campinas, 14 de fevereiro de 1992

Dedico este trabalho a :

Meus pais

Luzo Gorgulho

Nadir N. Gorgulho

Minha irmã

Eliana Patrícia Gorgulho

E a

G. C. Leiva.

AGRADECIMENTOS

Aos professores do Instituto de Química da Unicamp pela colaboração direta ou indireta neste trabalho.

Ao professor Dr. Celso U. Davanzo por seus conhecimentos e experiências que foram fundamentais para o encaminhamento desta tese.

Ao CNPq , pela bolsa concedida.

Aos funcionários do Instituto de Química da Unicamp, em especial a : Cassia (TGA,DSC), Helena (Raio-x), Arlindo (vidraria), Ercilia (laboratório) e Toninho (Biblioteca).

Aos amigos : Marcelo, Jorge, Angêlica, Aninha, Valdir, Tânia e Volpe, pela ajuda na correção, impressão e realização desta tese.

As amigas Rita de Cassia Gomes Tessari e Maria Aparecida Pedroso pelo apôio e convivência nestes oito anos de Unicamp.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos a polimerização de estireno em óxido de zircônio, contaminado com sulfato, por espectroscopia de infravermelho.

Preparou-se amostras de óxido de zircônio com sulfato em diferentes porcentagens. Essas foram obtidas a partir da hidrólise de zircônio (como sulfato de zircônio) com amônia e caracterizadas por infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, difratometria de raio-X e análise de área superficial (BET).

Essas amostras foram estudadas, "in situ", na forma de pastilhas do material puro, tratado em vácuo a temperaturas de 100°C até 400°C e, em seguida, expostas a vapor de estireno. Acompanhou-se a evolução da superfície da pastilha por espectroscopia de infravermelho.

Os resultados obtidos levaram às seguintes conclusões:

- 1) O óxido de zircônio contaminado com sulfato pode catalisar a polimerização do estireno.
- 2) Amostras com conteúdo de sulfato de 0,78% não polimerizam o estireno.
- 3) O melhor resultado de polimerização foi observado para uma amostra de ZrO_2 com aproximadamente 10% de sulfato, ativada a 400°C por duas horas em vácuo.
- 4) Ocorre desativação da amostra com o envelhecimento, na qual são observadas, no espectro de infravermelho da pastilha tratada, absorções características de hidroxilas e de espécies carbonatadas.

5) Estudos feitos com piridina indicaram que na amostra envelhecida não aparece sítios de Bronsted, isto é, centros doadores de prótons H^+ , embora ocorram bandas de hidroxilas no espectro infravermelho.

6) A polimerização de estireno em óxido de zircônio é semelhante ao descrito para o óxido de titânio, onde foram observadas no espectro infravermelho do polímero, na superfície da pastilha, bandas de grupos metila atribuídas ao final da cadeia destes.

ABSTRACT

This work reports the study of the polymerization of styrene on zirconium oxide modified with sulphate ion by infrared spectroscopy.

Zirconium oxide samples with different sulphate ion percentages were prepared by slowly adding aqueous ammonia to an aqueous solution of zirconium sulphate at room temperature. The materials obtained were characterized by spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy and specific surface area (BET) determination.

These samples were studied, "in situ", as discs obtained by pressing the zirconium oxide powder at $3,0 \cdot 10^3$ Torr. The discs were heated in vacuum at temperatures from 100°C to 400°C and then exposed to styrene vapour. Infrared spectra were obtained from discs before and after exposure to styrene.

The main conclusions based on the results obtained are the following.

- 1) The zirconium oxide modified with sulphate ion can polymerize styrene.
- 2) Samples with 0,78 % or less of sulphate ion content do not polymerize styrene.
- 3) The best polymerization result was observed in a ZrO_2 sample with approximately 10 % of sulphate, activated at 400°C for two hours in vacuum.
- 4) The inhibition of the catalytic activity occurs with sample ageing. In the aged sample, bands characteristic of hydroxyl groups and carbonated species were observed in the infrared spectra of the treated discs.

5) Studies done with pyridine indicate that the aged sample do not have Bronsted centres, although there are hydroxyl group bands in the infrared spectra.

6) The styrene polymerization in zirconium oxide is the same as that described for titanium oxide, where methyl group bands were observed in the spectra of the polymer on the disc surface.

ABREVI AÇÕES

IV. - Infravermelho.

FTIR- Espectrômetro Infravermelho com Transformada de Fourier.

TGA- Análise Termogravimétrica.

DSC- Calorimetria Diferencial de Varredura.

UNIDADES

1mmHg = 1 Torr = 133,32 Pa.

T°C = (T + 273) K

cm⁻¹ número de onda

cm centímetros

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| I. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| I.1. A Espectroscopia Infravermelho no Estudo de Superfícies..... | 1 |
| I.2. A Polimerização de Estireno em TiO ₂ : Um estudo por Espectroscopia de Infravermelho..... | 8 |
| I.3. O Sistema ZrO ₂ /SO ₄ | 18 |
| II. OBJETIVO..... | 23 |
| III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL..... | 25 |
| III.1. Preparação das Amostras..... | 25 |
| III.1.1. Síntese do Sulfato de Zircônio..... | 25 |
| III.1.2. Síntese das Amostras de óxido de zircônio..... | 25 |
| III.1.2.1. ZrO ₂ -SO ₄ -I..... | 25 |
| III.1.2.2. ZrO ₂ -SO ₄ -II..... | 26 |
| III.1.2.3. ZrO ₂ -SO ₄ -IIc..... | 26 |
| III.1.2.4. ZrO ₂ | 26 |
| III.2. Descrição do Método Experimental para o Estudo da Superfície das Amostras por Espectroscopia Infravermelho..... | 27 |
| III.2.1. A Linha de Vácuo..... | 27 |
| III.2.2. A cela..... | 28 |
| III.2.3. Obtenção das Pastilhas do óxido..... | 31 |
| III.2.4. Molde para a Obtenção da Pastilha..... | 31 |
| III.3. Polimerização..... | 33 |
| III.3.1. Polimerização do Etileno em TiO ₂ /SO ₄ (1748/A)..... | 33 |
| III.3.2. Polimerização do Estireno..... | 34 |
| III.3.2.1. Amostra ZrO ₂ -SO ₄ -I..... | 34 |
| III.3.2.2. Amostra ZrO ₂ -SO ₄ -IIa..... | 34 |
| III.3.2.3. Amostra ZrO ₂ -SO ₄ -IIb..... | 35 |
| III.3.2.4. Amostra ZrO ₂ | 35 |
| III.3.2.5. Amostra ZrO ₂ -SO ₄ -IIc..... | 36 |
| III.3.3. Tentativa de Polimerização de Etileno em ZrO ₂ -SO ₄ -IIb..... | 36 |

| | |
|---|----|
| III.4. Estudo dos Sítios Ácidos das Amostras ZrO_2-SO_4-IIb e ZrO_2-SO_4-IIc , usando piridina como molécula sonda..... | 36 |
| III.5. Obtenção dos Espectros de Infravermelho..... | 37 |
| III.6. Caracterização Física | 38 |
| III.6.1. Difractometria de Raio-X..... | 38 |
| III.6.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)..... | 38 |
| III.6.3. Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 38 |
| III.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 39 |
| III.6.5. Determinação da Área superficial..... | 39 |
| IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 40 |
| IV.1. Caracterização das Amostras..... | 40 |
| IV.1.1. Material de Partida..... | 40 |
| IV.1.2. Óxidos..... | 42 |
| IV.1.2.1. Principal Impureza- Análise de Sulfato..... | 42 |
| IV.1.2.2. Cristalinidade..... | 47 |
| IV.1.2.3. Área superficial..... | 51 |
| IV.2. Polimerização..... | 54 |
| IV.2.1. Avaliação das Condições Experimentais do Laboratório..... | 54 |
| IV.2.2. Estudo da atividade catalítica de ZrO_2 na polimerização de estireno..... | 56 |
| IV.2.2.1. Influência do Tratamento Térmico na Evolução das Espécies de Superfície..... | 56 |
| IV.2.2.1.1. Amostras de óxido com sulfato..... | 56 |
| IV.2.2.1.2. ZrO_2 | 60 |
| IV.2.2.2. Resultados obtidos após exposição ao estireno | 61 |
| IV.2.2.2.1. Amostras ZrO_2-SO_4-IIa e ZrO_2-SO_4-IIb | 61 |
| IV.2.2.2.2. Amostra ZrO_2-SO_4-I | 67 |
| IV.2.2.2.3. ZrO_2 | 69 |
| IV.3. Tentativa de Polimerização de Etileno..... | 70 |
| IV.4. Inibição do catalisador - Amostra ZrO_2-SO_4-IIc | 73 |
| IV.5. Estudo com piridina dos sítios ácidos | 80 |
| IV.6. Discussão dos mecanismos envolvidos na polimerização de estireno em ZrO_2/SO_4 | 85 |

V. CONCLUSÃO: 90

VI. BIBLIOGRAFIA 92

I. INTRODUÇÃO

O estudo de adsorção de moléculas (CO, piridina, O₂, H₂O, etc) em óxidos ⁽¹⁻²⁾ por espectroscopia de IV. tem revelado importantes informações sobre os sítios de catalisadores e as espécies formadas na superfície destes. Este tipo de trabalho tem se estendido ao uso de moléculas de olefinas ⁽³⁾, as quais podem sofrer reações de polimerização em superfícies de óxidos.

Neste relato, o óxido de zircônio contaminado com sulfato foi investigado por espectroscopia de IV. usando o estireno como molécula sonda, seguindo como modelo o trabalho de Davanzo et al. para o TiO₂ ⁽⁴⁾.

Assim, acreditamos ser interessante fazer inicialmente uma breve discussão com relação à técnica de espectroscopia infravermelho aplicada ao estudo de superfícies, e, a seguir, sobre os sistemas TiO₂/SO₄ e ZrO₂/SO₄.

I.1. A espectroscopia de infravermelho no estudo de superfície.

A espectroscopia de IV. é uma das técnicas mais usadas para caracterização da superfície de catalisadores heterogêneos e sólidos de importância comercial ⁽⁰⁵⁾. Duas vantagens desta técnica são que se pode estudar a amostra no ambiente que ocorre a reação e o material não é destruído.

De uma forma resumida, podemos dizer que os espectros de absorção no IV. originam-se de transições entre níveis vibracionais (e rotacionais) com a correspondente absorção ou emissão de energia de uma frequência discreta relacionada a um modo normal de vibração de moléculas ou grupos da superfície. O número de modos vibracionais aumenta com a complexidade molecular, 3N-6 modos normais para uma molécula não linear, livre e com N

átomos. Se o modo vibracional é acompanhado por variação de dipolo elétrico, a radiação infravermelha será absorvida nessa frequência.

Em geral todos os átomos na molécula estão envolvidos no modo vibracional, mas, algumas vezes, a maior parte do movimento está concentrada em uma ligação ou grupamento atômico. Nestes casos, as massas dos átomos desses grupos e as constantes de força, associadas com as ligações entre eles, governam primariamente a frequência da vibração. Assim, a mesma frequência é observada para um grupo específico em diferentes compostos. Tais grupos de frequência ajudam na análise e identificação de grupos como -OH (hidroxilas), -CH₃ (metilas), etilas, etc ; onde o átomo terminal tem massa pequena ou onde a constante de força de uma ligação é muito diferente das outras (por exemplo -C=O, -C≡N).

Grupos da superfície e moléculas adsorvidas são identificados por comparação das frequências observadas com espectros de grupos conhecidos. Espectros de moléculas adsorvidas assemelham-se às do estado líquido, mas interações de superfície podem mudar a frequência das bandas para um valor maior ou menor e induzir dipolos onde não existia, originando absorções no IV. que não apareceriam para a molécula em solução (ou vapor).

Muitas vezes, porém, a frequência das bandas sozinhas não são suficientes para permitir uma identificação dos grupos de superfície ou molécula adsorvida. Isso é especialmente verdadeiro em estudos de catalisadores suportados em óxidos, onde ocorre forte absorção no IV. na região de 1000-900 cm⁻¹ originada pela absorção dos óxidos. Nesse caso, outras evidências devem ser procuradas. Vários artifícios são utilizados de acordo com as necessidades e objetivos particulares de cada análise e de cada tipo de catalisador. Por exemplo: substituição isotópica (troca de H₂O por D₂O, para converter O-H para O-D), oxidação, redução, reação com reagentes específicos e análise dos produtos. A

localização de grupos de superfície pode ser feita por alteração da frequência das bandas quando outras moléculas são adsorvidas na superfície. Em geral, a variação da frequência de uma certa banda pode ser causada por efeitos mecânicos (geometria) ou eletrônicos (constante de força), embora os dois efeitos estejam interrelacionados⁽⁷⁾.

O uso de adsorbato como " molécula sonda " pode fornecer informações sobre a natureza do ambiente de um átomo e a exposição dos íons na superfície, de outra forma estes grupos ou íons não poderiam ser estudados por IV.. Molécula sonda pode esclarecer a respeito da natureza dos sítios específicos e o número destes na superfície. Às vezes, pode-se observar diferenças sutis entre os sítios da superfície através de mudanças no espectro I.V. das moléculas adsorvidas, mas a natureza exata dessas diferenças é muitas vezes difícil ou impossível de se determinar.

Para a análise da superfície de um catalisador por espectroscopia de IV. é necessário basicamente um sistema de alto vácuo acoplado a uma cela especial e um espectrômetro de IV. A cela de IV., na qual a amostra é tratada, é extremamente importante no estudo de superfície. Seu projeto deve corresponder à proposta de pesquisa, isto é, se a reação a ser estudada não deve ser exposta a um material específico (por exemplo metal) ou deve ser tratada em uma determinada atmosfera (por exemplo: ser aquecida em atmosfera de O₂), então a cela deve ser construída para atender essa especificação. Em geral, as celas são construídas de Pyrex ou quartzo fundido. Esse último material permite que a amostra seja tratada em temperaturas de até 700°C. Devemos também levar em consideração o ambiente ao qual a amostra será exposta, isto é, vácuo ou altas pressões. Além disso, o espectro de I.V. deverá ser obtido através de janelas específicas, geralmente CaF₂ ou NaCl. E para o caso onde o tratamento térmico da amostra é realizado no caminho óptico, o coeficiente de expansão e sensibilidade ao choque térmico de tais materiais não

permite que sejam aquecidos e resfriados repentinamente. Nesses casos, a temperatura não deve ultrapassar o limite de resistência destas janelas. Outro cuidado é que essas janelas não podem ser expostas a umidade. Existem, na literatura⁽⁷⁾, vários modelos de cela onde esses e outros fatores são levados em consideração.

As celas são conectadas a um sistema onde é produzido vácuo e/ou entrada de gases, o que proporciona o controle do ambiente dentro da cela. Normalmente, para o estudo de catalisadores, produz-se vácuo de 10^{-6} Torr. O sistema usual de vácuo é constituído de uma bomba de vácuo mecânica e outra de difusão. Ambas devem conter *traps* para remover a água (bomba mecânica), o Hg (bomba de difusão) e outros contaminantes. Para que os resultados obtidos sejam confiáveis e reproduzíveis, o trabalho com esses sistemas deverá ser cuidadoso, exigindo muita atenção a problemas como:

- a) Contaminação da linha: Presença de hidrocarbonetos vindos da bomba mecânica e contaminantes presos durante o processo de abrir e fechar torneiras (devendo sempre ser verificadas);
- b) As torneiras (Teflon) e "O'rings" usados nas conexões, com o tempo, apresentam rachaduras e podem provocar vazamento;
- c) Após o uso de gases, deve-se manter a linha de vácuo ligada por 24 horas ou mais, dependendo do gás utilizado;
- d) Quando a pastilha é colocada na cela, poderão cair alguns grãos do material em locais situados longe do forno (onde a pastilha vai sofrer tratamento térmico) os quais se tornarão fontes de contaminação para o material estudado.

Dentro dessa técnica, outro fator importante é o espectrômetro de IV.. Os convencionais, de dispersão, são usados em muitos trabalhos com bom resultado⁽⁸⁾.

Na figura 1 podemos observar o esquema de um espectrômetro de I.V. convencional:

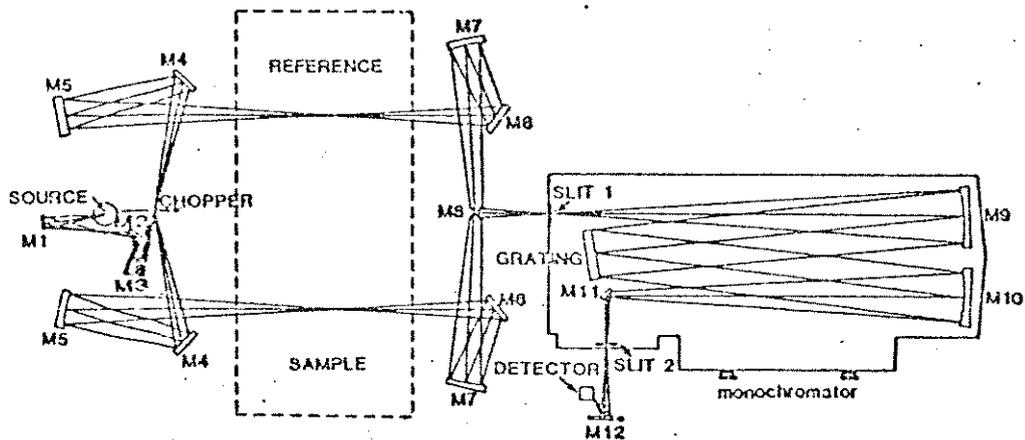


FIGURA (1) - Esquema de um espectrômetro de IV. convencional.⁽⁸⁾

Neste tipo de aparelho, a radiação I.V. produzida na fonte passa através da amostra e depois para o monocromador, que é, essencialmente, um sistema de fendas de entrada e saída variáveis, uma ou mais redes de difração e vários espelhos para refletir e focar o feixe de radiação. O feixe transmitido pela amostra é disperso por uma rede de reflexão e essa radiação passa por uma fenda de saída, a qual deixa passar uma estreita banda de comprimento de onda que é focada sobre o detector.

Outro tipo de aparelho é o espectrômetro com transformada de Fourier. O sistema FT-IR⁽⁷⁾ possui, basicamente, três componentes: a fonte, o Interferômetro de Michelson e o detector. O Interferômetro de Michelson consiste em: um espelho fixo(C), um espelho móvel(D) e um desdobrador de feixe (beam splitter). A figura 2 mostra o esquema do caminho da luz em um FT-IR do tipo Nicolet⁽⁸⁾.

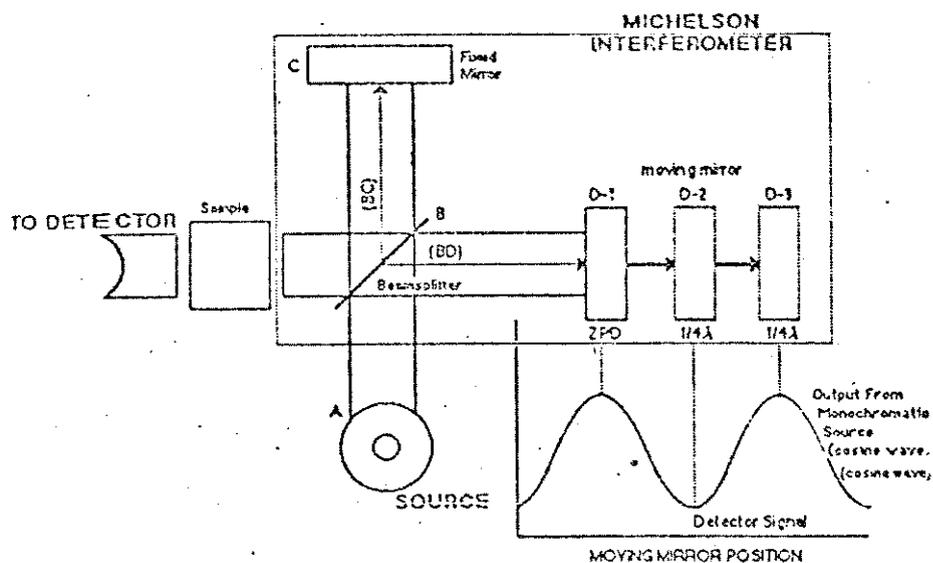


FIGURA (2) - Esquema do caminho da luz em um FTIR, marca NICOLET. (8)

A radiação IV. vem da fonte, passa pelo desdobrador de feixe e se divide em dois : BD e BC que vão para os espelhos D e C respectivamente. Após refletir nos espelhos, voltam para o Beam Splitter e são recombinados e dirigidos para o detector. Para cada posição do espelho móvel (D) tem-se uma interferência construtiva ou destrutiva. O sinal no detector é medido em função do deslocamento do espelho móvel (s) e é conhecido como interferograma $I(s)$. Para obter o espectro $I(\nu)$ da medida do interferograma, é necessário obter a transformada de Fourier da função $I(s)$ (7).

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(s) \cos(2\pi \nu s) ds$$

s = deslocamento do espelho móvel

ν = frequência da radiação

Na prática, a integral de Fourier pode ser determinada experimentalmente sobre uma faixa finita da posição do espelho móvel ($+s_{max} \leq s \leq -s_{max}$). Isso é feito por um microcomputador. Como cada ponto do interferograma contém a informação de todo o espectro, neste aparelho, obtém-se a informação de todas as frequências simultaneamente (Fellgett's advantage). Além disso, a radiação que chega no detetor não depende de fendas, prismas ou redes, mas apenas do movimento do espelho móvel (Jacquinot's advantage) ⁽⁷⁾.

O maior problema no estudo de catalisadores óxidos por IV. é o espalhamento da radiação - que dificulta a obtenção de um espectro confiável - pois a razão sinal/ruído é muito pequena originando um espectro cheio de imperfeições onde não se pode definir bem as bandas. A solução para estes casos está na acumulação de espectros, aumentando assim, o valor sinal/ruído. Em um espectrômetro de dispersão, isso é feito interfaceando um microcomputador com o aparelho, da mesma forma que em um espectrômetro com transformada de Fourier. Porém, esse último apresenta a vantagem de produzir espectros com maior rapidez e reprodutibilidade; devido a que, neste aparelho, cada medida obtida é acompanhada por um feixe laser de referência ⁽⁸⁾. Isto é, faz-se um interferograma de um feixe de referência que é um laser de HeNe. Esse é monocromático e, portanto, o interferograma é uma cosenoide. Para cada cruzamento do ponto zero (eixo x) o computador coleta uma medida. Esse sistema permite que a posição do espelho móvel seja monitorada. Através deste mecanismo, pode-se obter uma grande reprodutibilidade dos dados, o que é essencial para a técnica discutida.

I.2. A polimerização de estireno em TiO_2 : um estudo por espectroscopia de IV..

É de conhecimento geral que a atividade catalítica de um catalisador heterogêneo é inteiramente afetada pelo método de preparação e das condições de pré-tratamento. Isso pode ser explicado pela variação na sua estrutura física e química, com o método de preparação e pelas espécies químicas adsorvidas na superfície do catalisador⁽⁹⁾.

O TiO_2 é um exemplo de catalisador onde ocorre influência do método de preparação, fase e presença de impurezas em sua atividade catalítica.

C. U. Davanzo *et alii*⁴⁾ verificaram esses efeitos ao estudarem a atividade desse catalisador na polimerização de estireno. Esses autores usaram amostras desse óxido, preparadas a partir de diferentes materiais e em algumas amostras o íon sulfato foi usado como contaminante. Os óxidos usados estão na tabela-1.

TABELA (1)- CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE TiO₂. (referência 4)

| Amostra | Material de partida | Fase cristalina | Área superficial | % SO ₃ | % Cl |
|---------|--------------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------|
| 1161/C | sulfato de titanila | anatase | 106 | 7,01 | 0,005 |
| 1658/A | " | anatase | 121,2 | 3,69 | 0,005 |
| 1606/A | tetracloreto de titanila | rutilo | 62 | 4,75 | 0,103 |
| 1438/2 | Isopropil titanila | anatase | 117 | 0,027 | - |
| 1658/B | sulfato de titanila | anatase | 126 | - | - |
| 1161/A | tetracloreto de titanila | rutilo | 91 | 0,018 | 1-2 |
| 1161/B | sulfato de titanila | anatase | 20 | 0,38 | 0,005 |

As amostras foram estudadas na forma de pastilhas auto-suportadas de 5 cm², com 12-20 mg/cm² em uma cela de IV. (ver figura 10). Essa cela foi conectada a uma linha de vácuo (10⁻⁶ Torr) e os espectros de IV. foram obtidos "in situ" através de um espectrômetro interferométrico Digilab FTS-14.

Para estudar a atividade das amostras, a pastilha após ser colocada na cela foi tratada a 360°C por 15 horas, seguido de exposição a 400 Torr de O₂ por 30 minutos (repetido por 3 vezes) a mesma temperatura. Vapor de estireno foi introduzido para dentro da cela a temperatura ambiente e, depois, evacuado do sistema. O espectro de IV. foi obtido antes e após a exposição ao estireno. A evidência da polimerização foi estudada através da intensidade de

absorção da banda em 2920 cm^{-1} , (estiramento C-H do grupo $-\text{CH}_2-$, do polímero).

O espectro obtido das pastilhas das amostras 1161/C, 1658/A e 1438/2 (ver tabela 1), após tratamento térmico, estão a seguir, na figura 3:

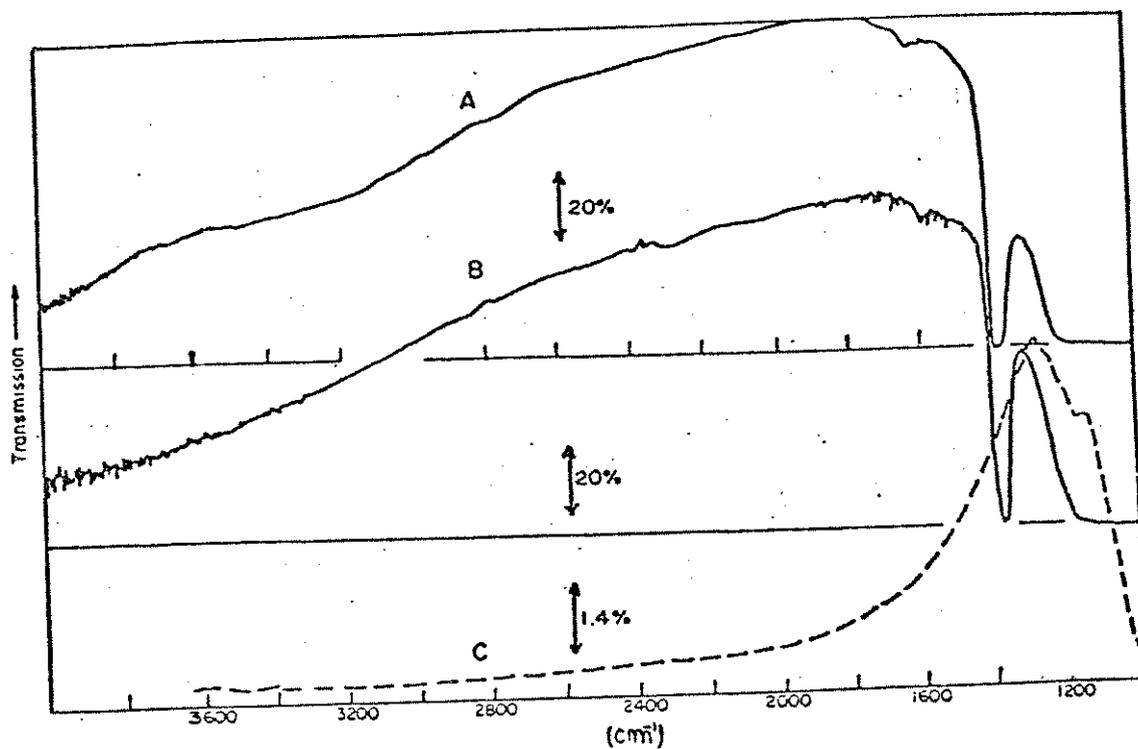


FIGURA (3) - Resultados obtidos por Davanzo *et alii* ⁽⁴⁾.

Espectro IV. referente as pastilhas das amostras:

a) 1161/C

b) 1658/A

c) 1438/2

As amostras 1161/C e 1658/A apresentam um corte na transmitância a partir de 1200 cm^{-1} que foi atribuído à presença de sulfato como impureza. Esse corte aparece mais baixo para a amostra 1438/2 (0,027% SO_3), mas, agora, devido a vibrações intrínsecas do óxido. Próximo a 1380 cm^{-1} aparece, para as amostras com sulfato, uma banda que foi atribuída à presença de sulfato covalentemente ligado à superfície do óxido. Essa absorção será discutida mais adiante.

Na tabela-1 as amostras estão em ordem decrescente de atividade catalítica e a amostra 1161/C foi a que apresentou maior atividade catalítica na polimerização do estireno. Foi observado que a fase anatase é mais ativa que a rutilo. Outro fator importante é o íon sulfato: a amostra 1658/B anatase (puro) apesar de ter uma área maior, possui uma atividade menor que a amostra 1658/A (3,69% SO_3), e esta, por sua vez, menor que a 1161/C (7,01% SO_3). Isso indicou que havia uma correspondência entre a atividade catalítica e o conteúdo de sulfato. Também foi observado que o sulfato presente nas amostras só exercia o efeito de aumentar a atividade catalítica, após o aparecimento da absorção em 1380 cm^{-1} resultando que, somente essa espécie de sulfato seria responsável pela diferença das amostras.

A figura 4, mostra o espectro obtido do estireno polimerizado na superfície da amostra 1161/C após três exposições consecutivas ao estireno (A, B e C) na mesma pastilha. Através da banda em 2920 cm^{-1} , atribuída ao $-\text{CH}_2-$ do polímero formado, pode ser verificada a polimerização do estireno e também o crescimento do polímero nas consecutivas exposições ao vapor.

O polímero formado na superfície do TiO_2 foi comparado com um filme de poliestireno, e absorções adicionais foram encontradas em 2960, 2865, 1475 e 1370 cm^{-1} . Essas absorções adicionais foram atribuídas ao grupo terminal do polímero $-\text{CH}_3$, em 2960 e 2865 cm^{-1} referentes ao estiramento antissimétrico e

simétrico da ligação C-H do CH₃.

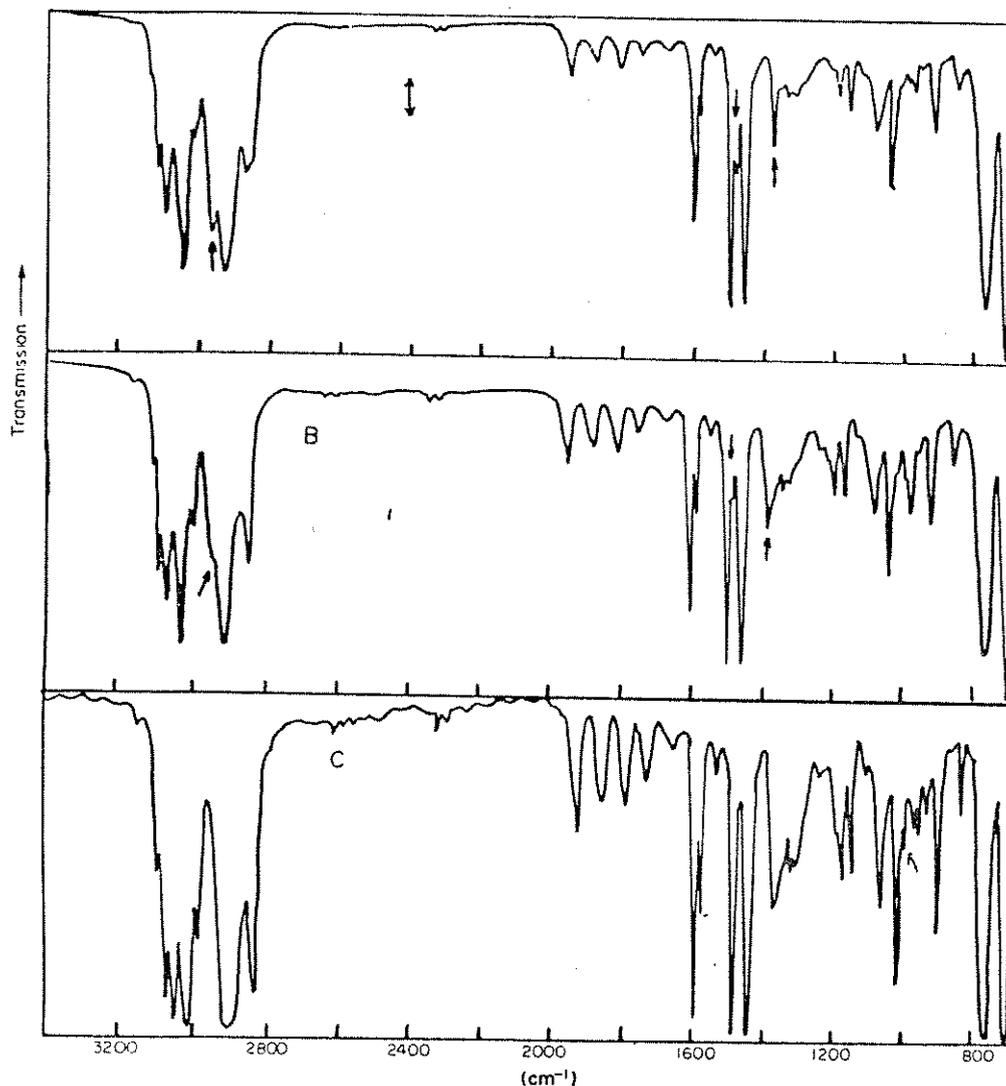


FIGURA (4) - Espectro IV. da amostra 1161/c , na forma de pastilha, durante a exposição ao estireno. (A), (B) e (C) representam o aumento da polimerização. As bandas indicadas foram atribuídas ao grupo metil⁽⁴⁾.

Resultados semelhantes foram encontrados por esses autores ao estudarem a polimerização de etileno gasoso na superfície de TiO₂/SO₄ (canatase, com 7% de SO₃ e área de 106 m²/g)⁽¹⁰⁾. Essa reação foi estudada pelo mesmo método anterior, e podemos observar, abaixo, o espectro de IV. obtido após exposição

da pastilha do material ao etileno nas condições indicadas na figura 5.

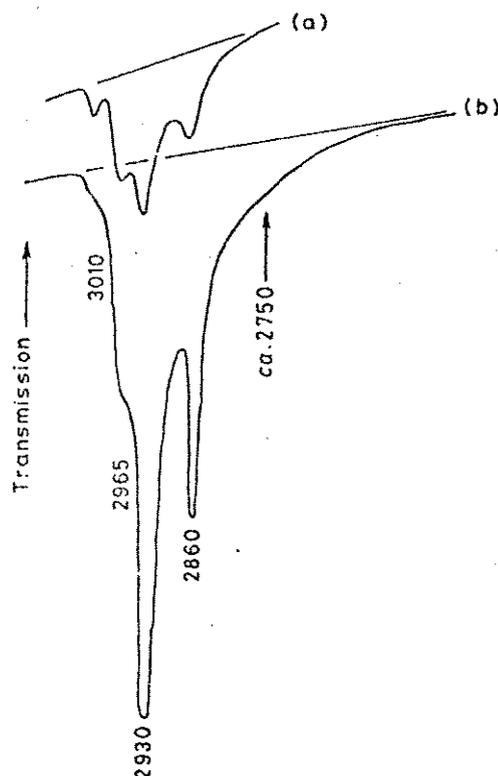
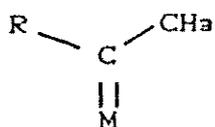


FIGURA (5)- Espectro IV. da região do estiramento da ligação C-H do polímero formado a partir da interação do etileno com a amostra $\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{(10)}$.

a) Estágio inicial da polimerização (7 torr de etileno por 2 minutos, seguidos de vácuo). b) segundo estágio de polimerização (7 torr de etileno por 37 minutos).

O espectro mostra bandas em 2930 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} devido a grupos $-\text{CH}_2-$, e 2965 cm^{-1} devido a grupos metila, esses últimos provêm do final da cadeia do polímero.

Foi observado, que a posição dessas bandas ficavam aproximadamente constante com a polimerização e, então, os autores propuseram a formação, na etapa inicial da polimerização, da espécie-I⁽¹¹⁾:



Espécie-I

R = ϕ para o estireno

R = H para o etileno

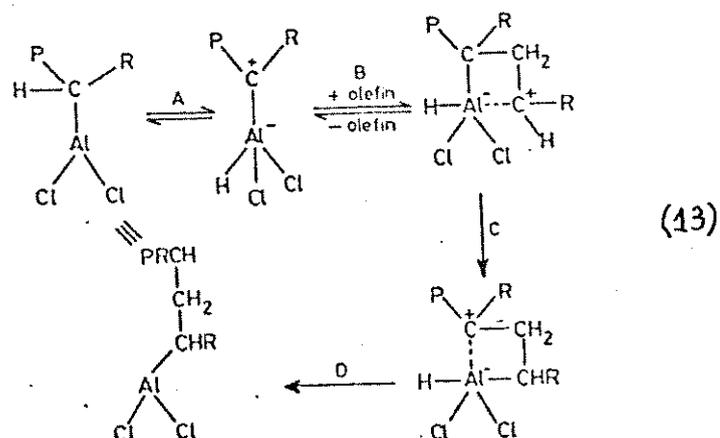
Esta proposição concordou com as absorções atribuídas para o grupo metila e foi, também, reforçada pela presença de uma banda em 3010 cm^{-1} no espectro de IV. do etileno polimerizado em óxido de titânio (Figura 5). Essa absorção é característica do estiramento C-H para carbono ligado a metal ($=\text{C-H}$)⁽¹¹⁾.

A polimerização do estireno sobre TiO_2 ocorre com o aparecimento da cor laranja na pastilha. Este fenômeno foi atribuído à interação da nuvem π do anel com o TiO_2 , formando um complexo de superfície colorido⁽¹²⁾.

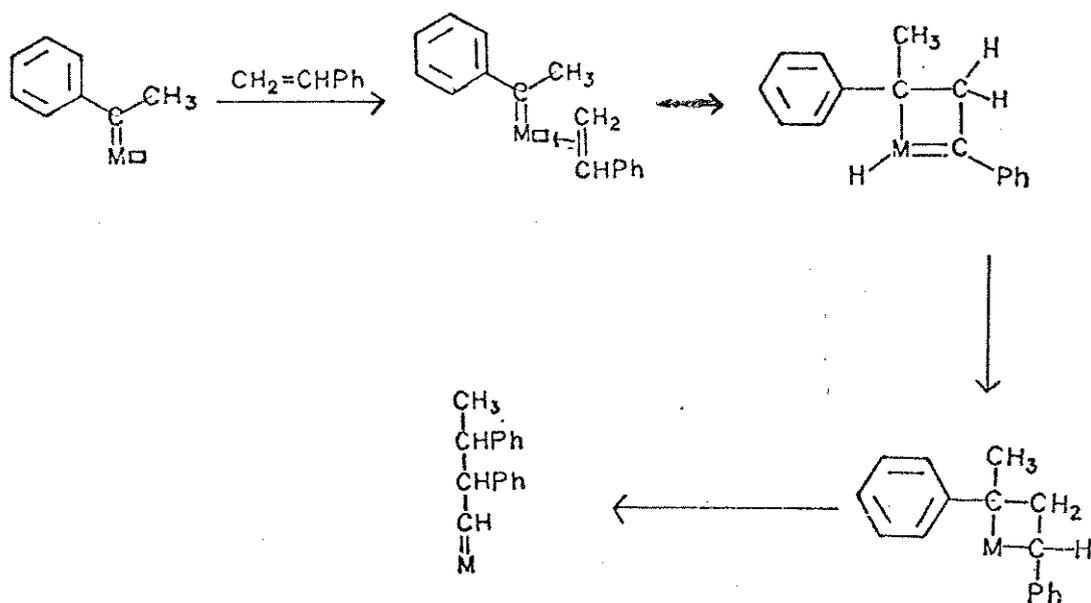
A polimerização de olefinas sobre TiO_2 (anatase), modificado com íon sulfato, foi comparada com o catalisador de Ziegler-Natta, o qual envolve TiCl_4 e EtAlCl_2 como ponto de partida para ativação com um grupo alquil⁽¹³⁾. A olefina é inserida ao metal formando a ligação Ti-C, através do aluminato de alquila, e a polimerização é iniciada. No caso do $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ a polimerização é espontânea na presença da olefina. De acordo com Davanzo *et alii*⁽⁴⁾, o catalisador $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ tem semelhança com o de Phillips⁽¹⁴⁾ o qual é um óxido de $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ativado por redução e não por alquilação.

Tanto para o catalisador de Phillips como para o de Ziegler-Natta, é aceito que a polimerização de etileno implica na formação de uma ligação metal-carbono, a qual envolve a interação com os elétrons π do etileno e formam uma ligação σ com o metal (C-M) (Cossee⁽¹⁵⁾). A propagação da polimerização se daria pela

formação de uma estrutura cíclica, envolvendo um íon carbeno intermediário, de acordo com o que foi proposto por Ivin⁽¹³⁾ e revisado por Zecchina⁽¹⁶⁾ para o catalisador de Phillips:



O mecanismo, proposto por Davanzo et alii, para a propagação da cadeia do polímero em TiO_2/SO_4 incorpora algumas destas idéias :



Este mecanismo requer a existência de dois sítios ácidos.

Com relação a influência do íon sulfato na atividade catalítica do TiO_2/SO_4 , apesar de não estar totalmente esclarecida, existem evidências de que este exerce efeito sobre os sítios ácidos. A banda em 1380 cm^{-1} muda para 1340 cm^{-1} após a polimerização do estireno, o que pode indicar: que o íon sulfato está interagindo com o sítio de polimerização, ou por estar coordenado a ele ou, através da superfície.

A absorção em 1380 cm^{-1} foi inicialmente observada por Zechina *et alii*⁽¹⁷⁾ ao estudarem o TiO_2 preparado via sulfato, pela técnica de espectroscopia de IV.. Esses autores relatam o aparecimento de uma banda próxima a 1380 cm^{-1} no espectro do óxido após esse ser tratado a 300°C em vácuo, e que a posição dessa absorção é variável com o grau de hidratação.

Davydov *et alii*⁽¹⁸⁾ ao estudarem o TiO_2 anatase modificado com sulfato, também observaram essa banda a 1380 cm^{-1} e a dependência de seu aparecimento e posição com o grau de hidratação do óxido. Esses autores compararam esta absorção com a de vários compostos de sulfato e atribuíram ao sulfato bidentado ligado covalentemente à superfície do óxido, com simetria C_{2v} .

Sohn *et al.*⁽¹⁹⁾ encontraram para o óxido de titânio força ácida $H_o \leq -14,52$ (indicador de Hammett) e para o óxido puro $H_o \leq 1,5$. Isso significa que o óxido com sulfato tem força ácida maior que a do ácido sulfúrico ($H_o = -11,93$) e, portanto, é um sólido superácido.

Os efeitos do íon sulfato na superfície do TiO_2 foram analisados usando piridina e CO como moléculas sonda. Essas moléculas são chamadas sonda, porque ao entrarem em contato com o sólido em estudo são adsorvidas física ou quimicamente em sítios específicos, e dessa forma podem informar sobre a presença ou não de tais sítios na superfície⁽²⁰⁾.

Parry ⁽²¹⁾ demonstrou que o espectro IV, de piridina quimicamente adsorvida na forma coordenada com a superfície é diferente do íon piridínio, podendo dessa forma diferenciar sítios de Bronsted e de Lewis. Na tabela-2 temos as posições das bandas do espectro IV, usadas para identificação de sítios Lewis (L) e Bronsted (B) na superfície de sólidos.

TABELA (2)- BANDAS DE IV. DE PIRIDINA EM SÓLIDOS ÁCIDOS, NA REGIÃO DE 1400 A 1700 cm^{-1} (21).

| Piridina adsorvida fisicamente | Piridina coordenada (L) | íon piridínio (B) |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1440 - 1447 (v.s.) | 1447 - 1450 (v.s.) | |
| 1485 - 1490 (w) | 1488 - 1503 (v) | 1485- 1500 (v.s.) 1540 (s)* |
| | 1580 (v) | |
| 1580 - 1600 (s) | 1600 - 1633 (s) | 1620 (s) 1640 (s) |

Abreviações para a intensidade das bandas: v.s. - muito forte
s- forte w- pequena v- variável

L = sítios de Lewis

B = sítios de Bronsted.

* = Essa banda não pode estar presente em sítios L , pois envolve a vibração da ligação N^+-H .

O deslocamento das bandas de piridina nessa região é explicado como mudanças na densidade eletrônica do anel e depende da natureza do acceptor ⁽²²⁾.

Sohn *et alii* ⁽¹⁹⁾ relatam que o espectro do TiO_2/SO_4 , tratado com piridina e aquecido a 300 °C em vácuo, apresenta bandas em 1450 cm^{-1} , característica de sítios de Lewis, e também em 1540 cm^{-1} de Bronsted.

A molécula de CO é normalmente usada para estudar o ambiente dos sítios ácidos e diferenciá-los um do outro. Dependendo do cátion onde o CO vai interagir, a frequência C-O varia entre 2000 a 2200 cm^{-1} ⁽²⁰⁾. Morterra *et alii* ⁽²³⁾ relataram para o $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$, tratado a 400°C/vácuo, apenas uma espécie C-O, manifestada por uma banda localizada entre 2200 a 2215 cm^{-1} . Essa espécie caracteriza a ligação C-O no complexo de $\text{Ti}^{+4}\text{-CO}$. Para o espectro do óxido puro, essas absorções aparecem em 2185 e 2205 cm^{-1} . O aumento da frequência para o espectro do $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ implica em um aumento na propriedade aceptora de elétrons na superfície. Essas modificações, na superfície do TiO_2 pelo íon sulfato, resultam na intensificação da força dos centros de Lewis e na presença de sítios de Bronsted.

Também foi observado que esse tipo de sólido modificado com sulfato adquire propriedades catalíticas em reações onde centros ácidos são necessários ⁽²⁴⁾. Comportamento semelhante foi observado para outros óxidos contaminados com sulfato, como o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ⁽²⁵⁾ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ ⁽²⁶⁾.

I.3. O sistema $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$.

Nos últimos tempos, considerável atenção tem sido dada a catalisadores de óxidos modificados com íon sulfato ⁽²⁷⁾. O sistema $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ é atualmente muito estudado, principalmente devido à sua importância na tecnologia nuclear ⁽²⁸⁾ e por ser semelhante aos óxidos de Titânio e Ferro modificados com sulfato. Também é relatado na literatura como sólido superácido com propriedades catalíticas em reações de isomerização ⁽²⁹⁻³⁰⁾.

Com o objetivo de esclarecer os efeitos do íon sulfato nas propriedades do ZrO_2 , Sohn *et alii* ⁽³¹⁾ estudaram várias amostras de ZrO_2 tratadas com H_2S , CS_2 e SO_2 como fontes de enxofre. O resumo das amostras preparadas por esses autores está na tabela-3.

TABELA-3 AMOSTRAS DE ZrO_2-SO_4 DA REFERÊNCIA (31)

| Catalisador | Fonte de S | Preparação |
|------------------------------|----------------|---|
| ZrO_2/SO_4^{-2} (S) | H_2SO_4 | impregnação e evacuado a $400^\circ C$ |
| ZrO_2/SO_4^{-2} (A) | $(NH_4)_2SO_4$ | impregnação e calcinado a $400^\circ C$ |
| ZrO_2/SO_4^{-2} (S)- H_2 | H_2SO_4 | ZrO_2/SO_4^{-2} (S) reduzido com H_2 a $500^\circ C$. |
| ZrO_2/SO_2 | SO_2 | ZrO_2 tratado com SO_2 a $20^\circ C$. |
| ZrO_2/SO_2-O_2 | SO_2 | ZrO_2/SO_2 oxidado com excesso de O_2 a $400^\circ C$. |
| ZrO_2/H_2S | H_2S | ZrO_2 tratado com H_2S a $20^\circ C$. |
| ZrO_2/H_2S-O_2 | H_2S | ZrO_2/H_2S oxidado com excesso de O_2 a $400^\circ C$. |
| ZrO_2/CS_2 | CS_2 | ZrO_2 tratado com CS_2 a $20^\circ C$. |
| ZrO_2/CS_2-O_2 | CS_2 | ZrO_2/CS_2 oxidado com excesso de O_2 a $400^\circ C$. |

As amostras foram testadas como catalisadores em reação de isomerização do 1-buteno. A isomerização da ligação dupla do n-buteno é catalisada por um ácido e, portanto, a atividade de um catalisador pode ser analisada em termos de sua acidez. O resultado relatado foi que o ZrO_2 é inativo, ZrO_2-SO_4 (S) e ZrO_2-SO_4 (A) exibem alta atividade catalítica. Para as amostras ZrO_2/H_2S , ZrO_2/CS_2 e ZrO_2/SO_2 não foi observada atividade catalítica. Porém, quando estes foram oxidados com O_2 a $400^\circ C$ apresentaram aproximadamente a mesma atividade que as amostras ZrO_2-SO_4 (S) e (A). A oxidação leva o enxofre, independentemente da forma em que esteja (HS_2 , CS_2 , SO_2), ao estado de oxidação S^{+6} do SO_4^{-2} ; levando os autores a atribuírem o aumento da atividade catalítica do óxido ao S^{+6} , independente do tipo de composto. Esse

estado de oxidação aumentaria a acidez e, conseqüentemente, a atividade catalítica. A redução da amostra ZrO_2-SO_4 leva à sua inatividade. O comportamento dos espectros das amostra da tabela-3, foi semelhante ao descrito para o TiO_2 ⁽⁴⁾, com o aparecimento da banda em 1380 cm^{-1} . Sendo que essa absorção torna-se mais intensa com a oxidação, e a redução leva ao seu desaparecimento. Esses resultados estão nas figuras 6, 7 e 8.

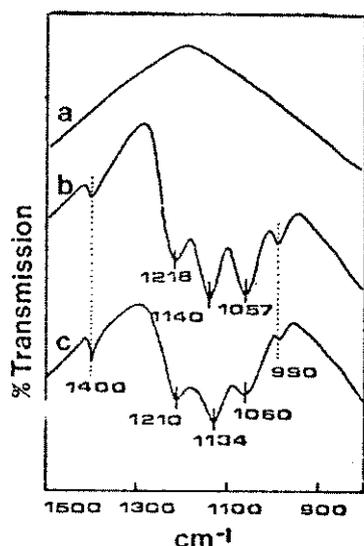


FIGURA (6)- Amostra ZrO_2 puro. (referência 31)

a) tratado em vácuo a $350^\circ C$.

b) contaminado com íon sulfato (H_2SO_4 1N).

c) contaminado com íon sulfato e tratado a $400^\circ C$ por 1,5 h.

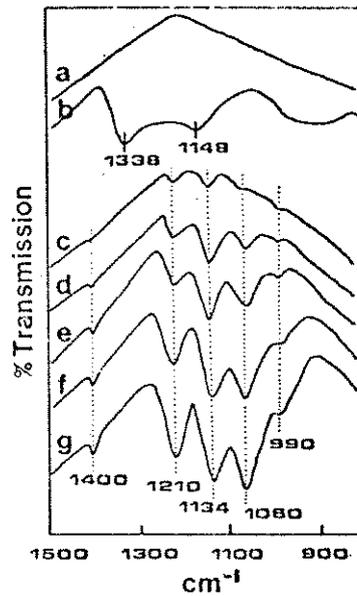


FIGURA (7)- Amostra ZrO_2 puro (referência 31):

a) apenas em vácuo.

b) exposto a 150 Torr de SO_2 em temperatura ambiente e, em seguida, deixado em vácuo. Após esse tratamento a amostra foi oxidada a $400^\circ C$ por : c) 10 min, d) 20 min, e) 40 min, f) 1 h. g) 2 h.

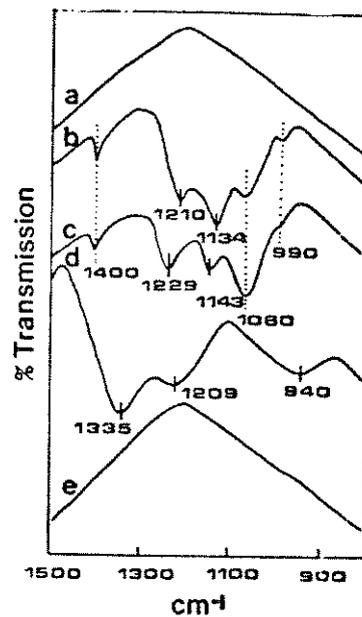


FIGURA (8) a) Amostra ZrO_2 puro (referência 31):

b) ZrO_2-SO_4 (S). c) ZrO_2-SO_4 (S) tratado com H_2 por 0,5 h. d) por 1 h. e) por 2 h.

É importante notar que os espectros de IV. da região de absorção do sulfato, 1200 cm^{-1} , não apresentam o corte na transmitância observado para o $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ ⁽³¹⁾. Isso ocorre porque no caso das amostras de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ a quantidade de íon sulfato é menor que 3 % (como SO_3).

Komarov *et alii*⁽³²⁾ estudaram a acidez do $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$ (amostras com 6,4 a 4,2 % de SO_3) por quemisorção de piridina. Observaram que modificações na superfície do ZrO_2 causadas por SO_4^{-2} levam ao aparecimento de sítios de Bronsted e substancial aumento da acidez dos sítios de Lewis. O espectro de IV. dessas amostras é caracterizado pela absorção em 1443 e 1607 cm^{-1} (atribuídas a piridina adsorvida em sítios de Lewis) e 1538 cm^{-1} (atribuída ao sítio Bronsted). Relatam que os sítios de Bronsted dependem do conteúdo de sulfato, isto é, o aumento de íons SO_4^{-2} intensifica a acidez de Bronsted.

II-OBJETIVO

Nosso objetivo é composto de duas partes, descritas a seguir:

II-1 Espectroscopia de infravermelho no estudo de superfície de catalisadores óxidos.

Como discutido na parte inicial da introdução, essa técnica é muito utilizada no estudo de superfície de catalisadores. A partir de um sistema semelhante ao descrito na referência (4), temos como objetivo aprender a manipular e aplicar essa técnica no estudo do óxido de Zircônio, como também interpretar seus resultados.

II-2 Estudo da atividade catalítica do ZrO_2-SO_4 na polimerização de estireno.

Como relatamos inicialmente, o TiO_2 modificado com íon sulfato pode catalisar reações de polimerização. Esse comportamento está relacionado com a presença de sítos ácidos na superfície do TiO_2 os quais são acentuados pela presença do íon sulfato. O aumento da acidez pelo sulfato também foi observado para o ZrO_2-SO_4 , o que pode indicar grandes semelhanças entre esses dois sistemas. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que em ambos os sistemas, a banda em 1380 cm^{-1} foi observada e a presença de íon sulfato tem relação com a atividade catalítica em reações de catálise-ácida⁽³¹⁾ como foi discutido anteriormente.

Acreditamos que a semelhança entre o TiO_2-SO_4 e ZrO_2-SO_4 pode significar que este último apresente atividade catalítica na polimerização de olefinas. Com base nessa hipótese, este trabalho

tem como um segundo objetivo:

a) Obter uma amostra de ZrO_2 que polimerize o estireno.

b) Otimizar essa amostra, usando estireno como molécula sonda.

c) Estudar o mecanismo dessa reação em relação ao observado para o TiO_2

d) Avaliar a importância do SO_4^{-2} para a atividade catalítica do ZrO_2 .

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

III.1. Preparação das amostras

III.1.1. Síntese do Sulfato de zircônio.

Em 25g de carbonato de zircônio (MEI) adicionou-se 17ml de H_2SO_4 95% (Merck). Diluiu-se esta mistura em 45 ml de água e aqueceu-se até a ebulição. Filtrou-se a solução resultante, ainda quente, e adicionou-se 9,5ml de HCl 37% (Merck). Deixou-se atingir a temperatura ambiente e mediu-se o volume resultante. Adicionou-se o valor da metade deste volume medido, de H_2SO_4 na mistura que em seguida foi resfriada e dela precipitou o sulfato de zircônio. Este foi filtrado e lavado com uma mistura de 75 ml de H_2O , 40 ml de H_2SO_4 (95% - Merck), 5 ml de HCl (37% - Merck) e depois com 150 ml de acetona (PA- Merck).

A caracterização foi feita por espectroscopia de IV. e TGA que será discutida no próximo capítulo.

III.1.2. Síntese das amostras de óxido de zircônio.

Utilizou-se dois métodos para a preparação dos óxidos, denominados I e II, e ambos foram baseados no procedimento descrito por Watanabe⁽⁴⁰⁾. A diferença entre eles está no método de lavagem, como será especificado a seguir para as amostras cujo nome termina com I ou II de acordo com a preparação.

III.1.2.1. Amostra ZrO_2-SO_4-I

Adicionou-se uma solução de sulfato de zircônio (28 mg/ml; 0,1 MD em amônia 1,5 M : formou-se um precipitado gelatinoso. Este foi filtrado, lavado com água destilada (100 ml) e seco em estufa a $100^\circ C$ por 24 horas. A seguir, o sólido foi

triturado em almofariz de porcelana e aquecido em mufla por 24 horas a 400°C .

III.1.2.2. Amostra ZrO₂-SO₄-II

A hidrólise do sulfato de zircônio foi feita de acordo com o procedimento anterior. Após a obtenção do gel, este foi lavado com etanol (PA - Merck) saturado com sulfato de amônia (recristalizado no laboratório) para garantir a contaminação com o sulfato.

O gel lavado com etanol foi seco em vácuo (10⁻² torr) até obtermos um pó . Desta etapa em diante teremos duas amostras:

Amostra ZrO₂-SO₄-IIa :

Para a qual o pó foi seco 4 horas a 200°C em vácuo

Amostra ZrO₂-SO₄-IIb :

Para a qual o pó foi seco 8 horas a 200°C em vácuo.

III.1.2.3. Amostra ZrO₂-SO₄-IIc

Seguiu-se o mesmo procedimento descrito para ZrO-SO-IIb, porém foi utilizada após 12 meses de envelhecimento.

III.1.2.4. Amostra ZrO₂

Obtivemos o gel a partir do procedimento da amostra ZrO₂-SO₄-I. Este foi lavado com água até teste negativo para sulfato (usando cloreto de bário). A seguir, foi lavado com etanol (3 vezes 100 ml) seco em vácuo e, então, a 200°C por 8 horas em vácuo.

III.2. Descrição do método experimental para o estudo da superfície das amostras por espectroscopia de IV..

Para se estudar a superfície das amostras, utilizou-se o mesmo procedimento citado na referência (4). O material a ser estudado foi colocado em uma cela especial na forma de pastilha e analisado por IV. dentro deste sistema. O tratamento da pastilha foi feito conectando a cela a uma linha de vácuo. Para que este procedimento fique mais claro descreveremos a seguir os detalhes deste sistema.

III.2-1. A linha de vácuo.

A linha de vácuo encontra-se esquematizada na figura 9. Todas as conexões foram feitas sem graxa e as torneiras são de teflon. Com esta linha pode-se obter uma pressão menor ou igual a 10^{-6} Torr.

O oxigênio e o etileno (SS-White Martins), para serem usados na linha, passam pelos tubos de secagem que estão conectados na torneira 5, que contém pentóxido de fósforo.

O estireno (Merck) é admitido pela torneira 4 e a cela é conectada pela torneira 3.

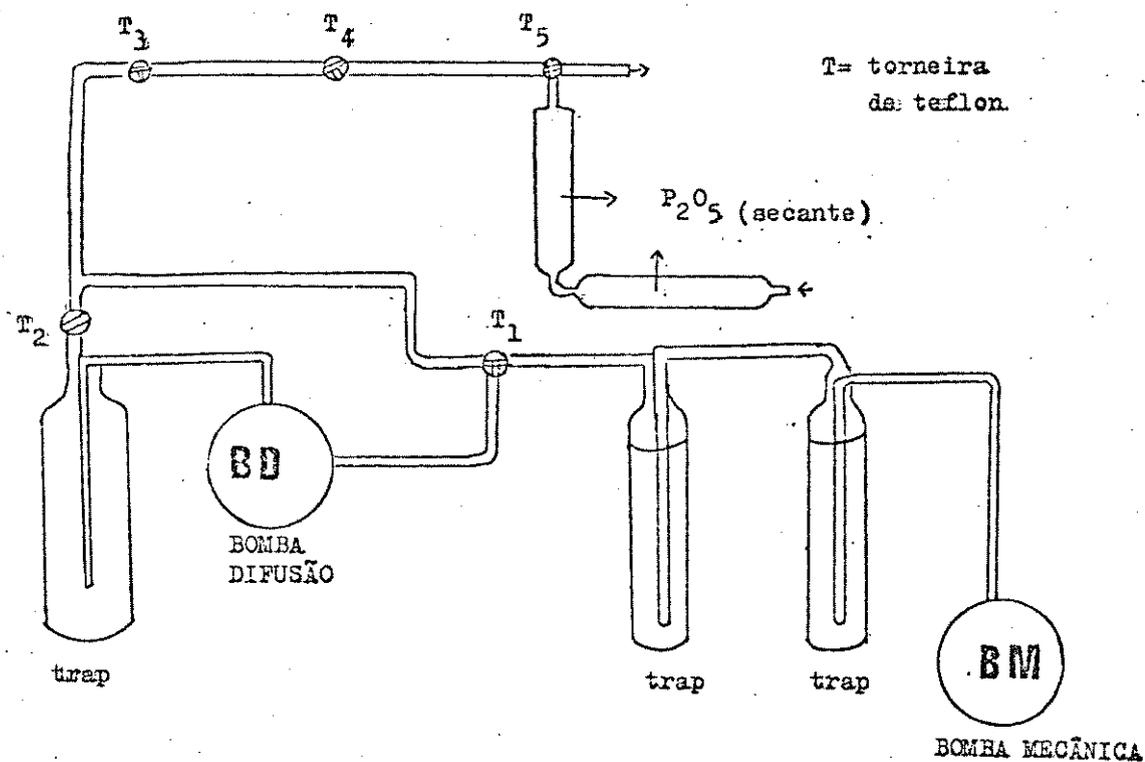


FIGURA (9) - Esquema da linha de vácuo usada para tratamento da pastilha.

III.2.2. A cela.

Construída na School of Sciences da Universidade de East Anglia, a cela utilizada está esquematizada na figura 10. Ela é desmontável através de juntas planas (identificada pela letra A na figura). Entre as juntas planas é conectado um anel de borracha de cerca de 5mm de espessura.

A porção do esquema identificada pela letra B, representa o forno construído na própria cela. A parte externa da

cela é enrolada por uma resistência de Níquel-Cromo e está envolta em um material isolante. Ao aplicar-se tensão nos terminais da resistência, permite-se que o interior da cela seja irradiado, aquecendo-o. Esta porção da cela é construída de quartzo, podendo-se, com isto, atingir temperaturas até 700°C.

Em C há a entrada para um pequeno tubo que vai para o interior da cela e fechado na outra extremidade. Neste tubo colocou-se o termopar para sensoriamento da temperatura.

Em D há um tubo de vidro envolvendo um magneto. A extremidade do tubo, voltada para o interior da cela, termina em um pequeno U. Este tubo pode deslizar na horizontal, pela movimentação de um magneto externo.

Desenhado de modo suspenso na cela e suportado pelo tubo em D, está o suporte da amostra que vai até a região do forno. Este suporte tem uma vista desenhada em E (no retângulo da figura 10, este suporte também é construído de quartzo, pois vai ao forno. O material, a ser estudado, deve ficar na forma de disco prensado para ser colocado em a.

Ainda no retângulo E, b representa um magneto envolto em vidro. Um forte magneto externo movimenta o suporte por atração em b.

Removendo-se do caminho o tubo colocado em D, o suporte da amostra pode descer até a região F da cela, por onde passa o feixe ótico do aparelho. As janelas colocadas nesta região são circulares e de NaCl. Estas são protegidas da umidade do ar por sacos plásticos contendo sílica gel.

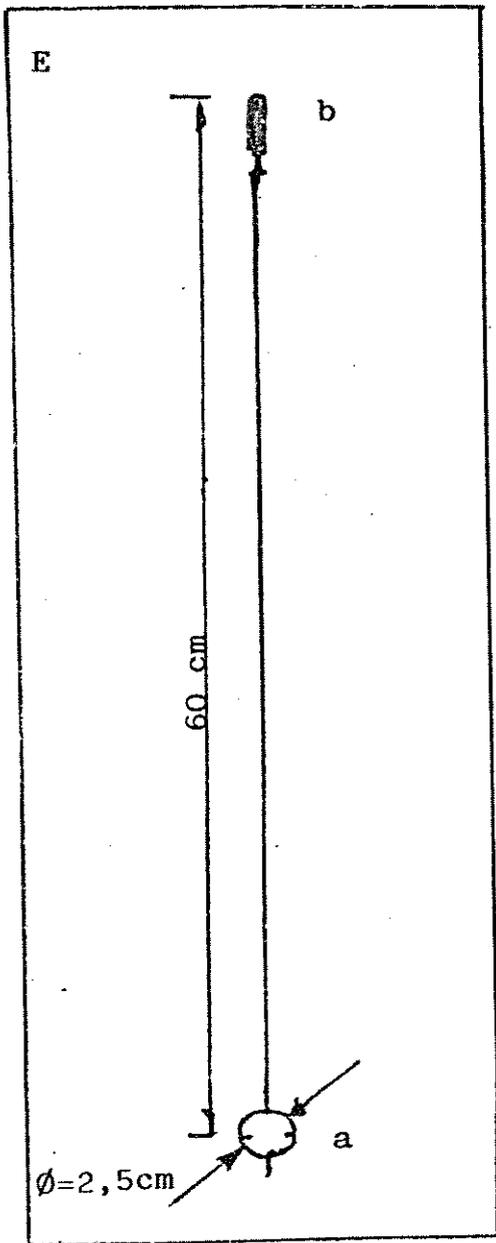
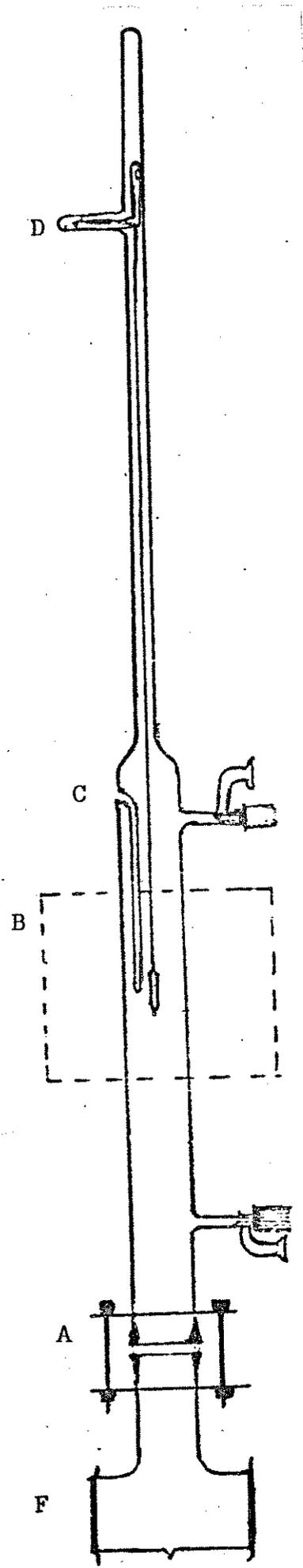


FIGURA (10) - A cela.



III.2.3. Obtenção das pastilhas do óxido.

Para obter a pastilha do óxido deve-se levar em conta que o disco não deve conter fraturas ou furos, pois caso contrário o seu espectro não terá a linha de 0% de transmissão. Além disto, o experimento pode ser perdido se a pastilha romper durante o tratamento.

O óxido é espalhado sobre a mica com uma espátula bem fina. A massa usada para a amostra ZrO_2-SO_4-I foi de 60-65mg e para as amostras ZrO_2-SO_4-IIa e ZrO_2-SO_4-IIb em torno de 25-40mg. Esta massa foi determinada pela qualidade da pastilha, isto é, deve ser suficiente para preencher os espaços e suportar o tratamento.

III.2.4. Molde para obtenção da pastilha.

Como já foi mencionado, o material que se deseja utilizar como catalisador é colocado na forma de disco auto suportado, no interior da cela.

O molde para obtenção do disco está esquematizado na figura 11, assim como as suas dimensões. Trata-se de um cilindro externo, cujo corte transversal está indicado por A na figura 11. Este cilindro tem um furo central onde se encaixam as peças B, C e D do esquema. A peça E segura as peças B e C na posição indicada.

Para obtenção do disco, coloca-se o pó do material sobre a superfície da peça C. A peça D é colocada sobre o pó e com rotações em torno do eixo do cilindro e, nos dois sentidos, procura-se homogeneizar a distribuição do pó. O conjunto é virado de forma que a peça D fique para baixo e, prensado ($3,0 \times 10^3$ torr). Para que o óxido não fique aderido na superfície do aço, coloca-se dois discos de mica entre as peças C e D de forma que o material fique isolado do contato com o aço.

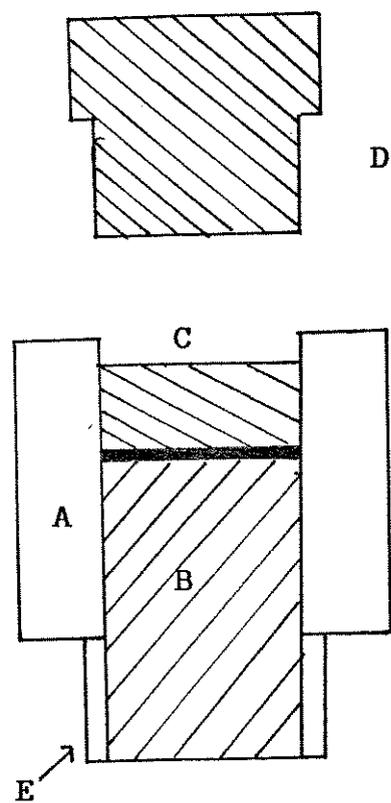


FIGURA (11) - Molde para obtenção do disco do material prensado.

III.3. Polimerização.

O procedimento para estudo da atividade catalítica das amostras segue o seguinte padrão: A pastilha de 5cm^2 após ser colocada na cela (e esta ser conectada a linha de vácuo, 10^{-6} Torr, e permanecer em vácuo por 30 minutos) foi levantada até o forno (posição B da figura 10) onde efetuou-se o tratamento térmico. Após este tratamento obteve-se o espectro de IV. da pastilha, em temperatura ambiente e na posição F da cela. (figura 10).

A seguir, a pastilha é exposta à olefina que se está estudando. Para o caso do estireno a pressão de vapor usada foi de 7 torr. Deixa-se a pastilha em contato com o vapor por 5 minutos e depois é evacuada por 15 minutos. Para o caso do etileno, usa-se uma pressão de 400 torr e a pastilha fica em contato com o gás por 30 minutos, seguindo-se 15 minutos de vácuo. A exposição é feita a temperatura ambiente.

De um experimento para outro mudou-se apenas o tipo de tratamento térmico.

III.3.1. Polimerização de etileno em TiO_2/SO_4 (1748/A).

(EXPERIÊNCIA 1)

Este experimento foi feito com a finalidade de avaliar as condições experimentais do laboratório. A amostra usada foi TiO_2 com área de $277,8\text{ m}^2/\text{g}$ e 6,2% de SO_4 (1748/A - Tióxide Ltda).

Pastilha de 110 mg da amostra foi tratada a 400°C por 15 horas em vácuo. A seguir, foi exposta a 400 torr de oxigênio na mesma temperatura por 30 minutos, repetindo-se este procedimento por 3 vezes.

Após a oxidação, obteve-se espectro de IV. a temperatura ambiente.

A pastilha foi exposta ao gas de etileno nas mesmas condições descritas anteriormente, e obteve-se novo espectro de IV..

III.3.2. Polimerização de estireno.

Descreve-se a seguir o tratamento térmico usado para cada uma das amostras de óxido de zircônio.

III.3.2.1. Amostra ZrO_2-SO_4-I

(EXPERIÊNCIA 2)

Para esta amostra adotou-se o mesmo tratamento que para o TiO_2 (4). Pastilha de 60mg foi colocada na cela e deixada em vácuo por 30 minutos e, então, aquecida por 15 horas a $400^\circ C$. Em seguida, foi tratada com 400 Torr de oxigênio por trinta minutos e novamente evacuada. Este processo foi repetido por 3 vezes, e o espectro de IV. foi obtido após a pastilha atingir a temperatura ambiente. A seguir, foi exposta a 7 torr de estireno por 5 minutos e evacuada por 15 minutos, obtendo-se outro espectro de IV. após este tratamento.

III.3.2.2. Amostra ZrO_2-SO_4-IIa

Adotou-se dois tratamentos diferentes para esta amostra, descritos a seguir :

(EXPERIÊNCIA 3) TRATAMENTO A $200^\circ C$:

Pastilha de 25 mg da amostra foi tratada a $100^\circ C$ por uma hora e a $200^\circ C$ por duas horas, em vácuo. Após atingir a

temperatura ambiente, a pastilha foi exposta a estireno nas condições já especificadas. Uma segunda exposição a estireno foi feita nas mesmas condições.

(EXPERIÊNCIA 4) TRATAMENTO A 300°C.

Pastilha de 25mg foi tratada a 100°C por 1 hora e a 300°C por 2 horas. Após atingir a temperatura ambiente foi exposta a estireno.

III.3.2.3. Amostra ZrO₂-SO₄-IIb.

(EXPERIÊNCIA 5)

Repetiu-se o procedimento da experiência 3 para uma pastilha de 32 mg desta amostra, porém esta foi exposta apenas uma vez ao estireno.

(EXPERIÊNCIA 6)

Repetiu-se o procedimento da experiência 4, para uma pastilha de 22 mg desta amostra.

(EXPERIÊNCIA 7) TRATAMENTO A 400°C

Pastilha de 40 mg foi tratada a 100°C por uma hora e a seguir a 400 °C por duas horas, em vácuo. Após atingir a temperatura ambiente foi exposta a estireno.

III.3.2.4. Amostra ZrO₂

(EXPERIÊNCIA 8)

Pastilha de 35 mg foi tratada a 100°C por uma hora e a seguir a 300°C por duas horas, em vácuo . A seguir foi exposta a

estireno nas condições descritas anteriormente.

III.3.2.5. Amostra ZrO_2/SO_4-IIc .

(EXPERIÊNCIA 9)

Pastilha de 42 mg foi tratada de acordo com o procedimento descrito para a experiência 7.

III.3.3. Tentativa de Polimerização de etileno em ZrO_2-SO_4-IIb .

(EXPERIÊNCIA 10)

Pastilha de 30 mg foi tratada a $400^\circ C$ por 2 horas em vácuo. Sendo, então, exposta a 400 torr de O_2 a $400^\circ C$ - este procedimento foi repetido 3 vezes. A seguir, esta pastilha foi exposta a 400 Torr de etileno por 30 minutos e, depois, evacuada por 15 minutos.

III.4. Estudo dos sítios ácidos das amostras ZrO_2-SO_4-IIb e ZrO_2/SO_4-IIc , usando piridina como molécula sonda.

Para estudar a diferença do comportamento das amostras ZrO_2-SO_4-IIb (1 mês) e ZrO_2-SO_4-IIc (12 meses), empregou-se a técnica de estudo de superfície por IV. usando piridina como molécula sonda.⁽²¹⁾ As pastilhas foram de 38 mg para a primeira amostra e de 52 mg para a segunda. O procedimento, igual para ambas, está descrito a seguir:

(EXPERIÊNCIA 11 E 12)

A pastilha foi tratada a $100^\circ C$ por uma hora e em seguida a $400^\circ C$, e seu espectro de IV. obtido após isto. A pastilha foi exposta a 17 torr de piridina por uma hora e a seguir 30 minutos

de vácuo e aquecimento a 100°C por uma hora no mesmo vácuo. Após atingir a temperatura ambiente, obteve-se outro espectro de IV. .

III.5. Obtenção dos Espectros de Infravermelho.

Os espectros de IV. foram obtidos utilizando-se os espectrofotômetros:

1- SPECORD M-80 (CARL-ZEISS)

Este aparelho é equipado com feixe duplo: de referência e de medição. A câmara de amostras possui dois compartimentos, em um deles é colocado a amostra por onde passa o feixe de medição. O feixe de referência passa pelo compartimento que não tem a amostra. O sinal, registrado pelo equipamento, é a razão destes dois feixes, desta forma são eliminadas absorções estranhas (presentes no ar). Através de um mecanismo eletrônico, este aparelho pode fazer integração dos sinais do feixe de referência e de medição. Este parametro é chamado de tempo de integração, e é indicado em segundos. O tempo de integração, ao ser fixado (pode ser: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 e 60 s), faz a acumulação de cada sinal (para uma posição fixa da rede) de ambos os feixes pelo tempo determinado. A média destes valores (razão dos sinais) será o valor registrado no espectro. Para os nossos espectros, o tempo de integração usado foi de 3s, isto é, para cada ponto registrado foi feito um número de acumulações que gastou 3s. A resolução espectral média neste aparelho é ajustada para ser menor ou igual a 6 cm^{-1} na região de 4000 a 500 cm^{-1} , e de 5 a 10 cm^{-1} na região de 500 a 200 cm^{-1} .

2- NICOLET MODELO 60-SXB FT-IR

Neste aparelho, os espectros de IV. foram obtidos com

resolução média de 4cm^{-1} e 2000 acumulações.

III.6. Caracterização Física.

A caracterização física dos materiais foi feita visando obter, de um lado, informações sobre o material por nós preparado, uma vez que este seria utilizado como catalisador em reações de polimerização e, por outro lado, permitir correlacionar os resultados obtidos nas reações com as propriedades físicas do material

III.6.1. Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro marca SHIMADZU, modelo XD-3A, composto de um goniômetro modelo VG-108R e um tubo gerador de raios-X, modelo A-40 Cu, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5418\text{\AA}$), filtrada por filtro de Níquel, com voltagem de 30 KV e corrente de 20 mA. As amostras foram auto-suportadas em porta-amostra de vidro.

III.6.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.(DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi feita em um sistema de análise térmica Du Pont 1090, acoplado a um calorímetro diferencial de varredura, modelo 910. As curvas foram obtidas na faixa de temperatura de entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, e as amostras foram mantidas por fluxo de N_2 durante o aquecimento. A quantidade de material utilizada foi de 5 a 7 mg.

III.6.3. Análise termogravimétrica (TGA), análise de SO_3 .

As análises termogravimétricas foram realizadas no mesmo sistema de análise térmica citado no item III.6.2, acoplado a um

analisador termogravimétrico, modelo 951. Os termogramas foram registrados no intervalo de temperatura de 30°C até 950°C, com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto., mantido sobre fluxo de nitrogênio. A quantidade de material usada foi de 9 a 18 mg.

III.6.4. Microscopia eletrônica de Varredura .

As fotomicrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM T-300. A preparação das amostras consistiu em dispersar o material sob uma fita auto-adesiva, dupla face, sobre o porta-amostras. A seguir, recobriu-se a amostra com camada de grafite e, depois, com ouro, depositada pelo método de deposição a vácuo.

III.6.5. Determinação da Área de Superfície.

Para a determinação das áreas de superfície dos materiais, utilizou-se o método dinâmico de adsorção de N₂ na temperatura do seu ponto de ebulição (-196 °C) baseado nos princípios do método BET⁽³³⁾. As áreas foram medidas num medidor de superfície específica CG-2000, utilizando-se uma mistura de 10% de N₂ em He (S.A. White Martins).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

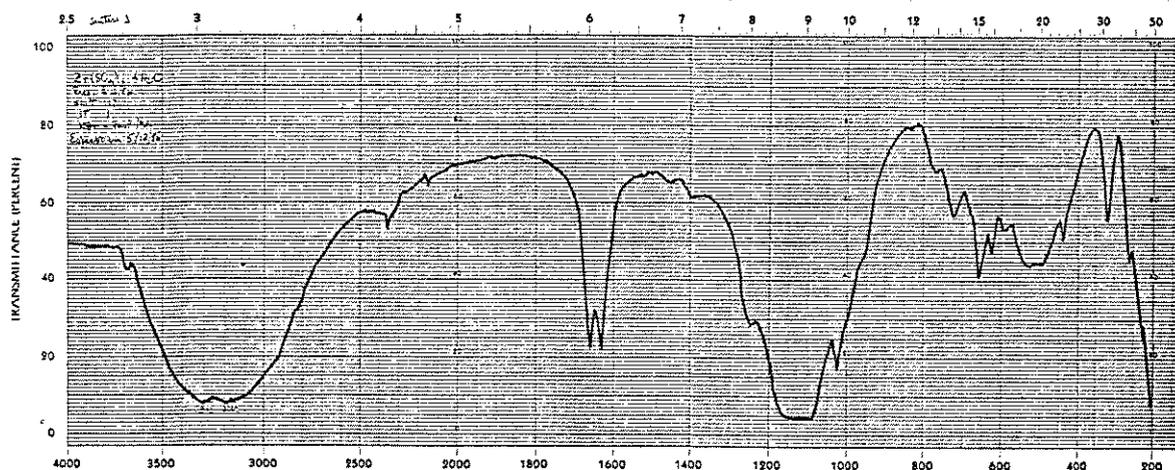
IV.1. Caracterização das amostras.

IV.1.1. Material de Partida.

A obtenção do sulfato de zircônio, utilizado na preparação dos óxidos, foi confirmada por espectroscopia IV. e TGA.

De acordo com os dados de IV., figura 12, obtidos de nossa amostra e comparados com o espectro de vários tipos de sulfato de zircônio estudados por Spasibenko *et al.*⁽³⁴⁾, ocorre concordância com a fórmula $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$.

O espectro de IV. mostra em aproximadamente 1600 cm^{-1} , uma banda dividida em dois picos que foi atribuída à deformação angular de H-O-H, a qual também foi observada por Spasibenko *et al.*⁽³⁴⁾ e Chekmarev *et al.*⁽³⁵⁾. De acordo com esses autores isso indica que existem no sólido estruturas não equivalentes ocupadas pela água. A banda de sulfato iônico apresenta quatro absorções: $1246, 1166, 1144$ e 1094 cm^{-1} . Essas são semelhantes ao obtido para o $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ⁽³⁴⁾, $1222, 1144, 1108$ e 1080 cm^{-1} .



FIGURA(12)-Espectro de IV. de pastilha de KBr da amostra de sulfato de zircônio.

O grau de hidratação do sal foi confirmado pela análise termogravimétrica (TGA). A primeira perda de massa foi de 21% e, como a água é a primeira a sair, isso equivale a aproximadamente 4 moles de água. A segunda perda refere-se a 42,5 % da massa restante o que indica 1,86 moles de SO_3 (2 moles de SO_3). A partir desses resultados pode-se considerar que o composto obtido é um sulfato tetrahidratado^(35,36).

TABELA (4)

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO SULFATO DE ZIRCÔNIO

| TEMPERATURA | % DE MASSA |
|-------------|--------------------------------------|
| 185 | 21,0% (4,14 MOLES DE ÁGUA) |
| 661 | 42,5% (1,86 MOLES DE SO_3) |

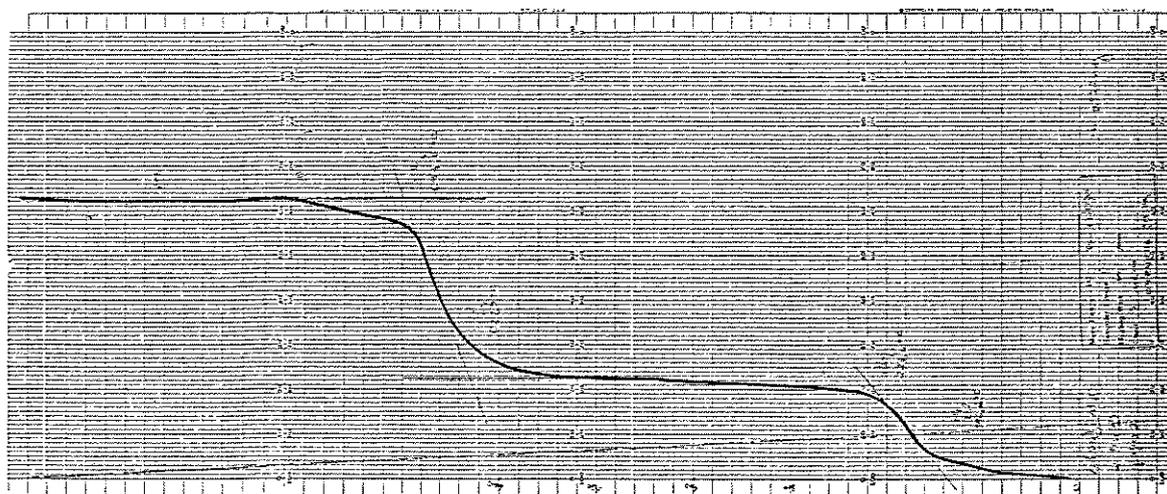


FIGURA (13) - TGA (5°C/min) do sulfato de zircônio.

IV.1.2. óxidos

As amostras de óxido preparadas a partir do sulfato estão na tabela-5, juntamente com os dados de área específica, análise de sulfato e raio-X.

TABELA(5) Dados para as amostras de óxido de zircônio.

| AMOSTRAS | MÉTODO | %SO ₃ * | RX | ÁREA |
|--|--------|--------------------|-----|----------------------|
| ZrO ₂ - SO ₄ -I | I | 4 | * * | 90m ² /g |
| ZrO ₂ - SO ₄ -II-a | II | 10 | * * | 209m ² /g |
| ZrO ₂ - SO ₄ -II-b | II | 10 | * * | 232m ² /g |
| ZrO ₂ | II | 0,78 | * * | 67m ² /g |

* ANÁLISE FEITA POR TGA

** APRESENTA BAIXA CRISTALINIDADE

IV.1.2.1. Principal impureza - Análise do íon sulfato.

A presença de sulfato nas amostras foi inicialmente identificada pelo espectro de IV. A figura 14 mostra o espectro de IV. de uma pastilha de KBr da amostra ZrO₂-SO₄-IIa (1% de amostra em 100 mg de KBr). Na região de 1200 a 1000 cm⁻¹, aparecem quatro bandas pouco definidas, a saber: 1200 (médio), 1130 (forte), 1050 (forte) e 990 cm⁻¹(fraca). Essas absorções são características do estiramento da ligação S-O de sulfato e, conseqüentemente, comprovamos a sua presença nas amostras. O mesmo pode ser observado para as outras amostras com sulfato, porém a intensidade das bandas nessa região para a amostra ZrO₂-SO₄-I é menor devido ao menor conteúdo de sulfato.

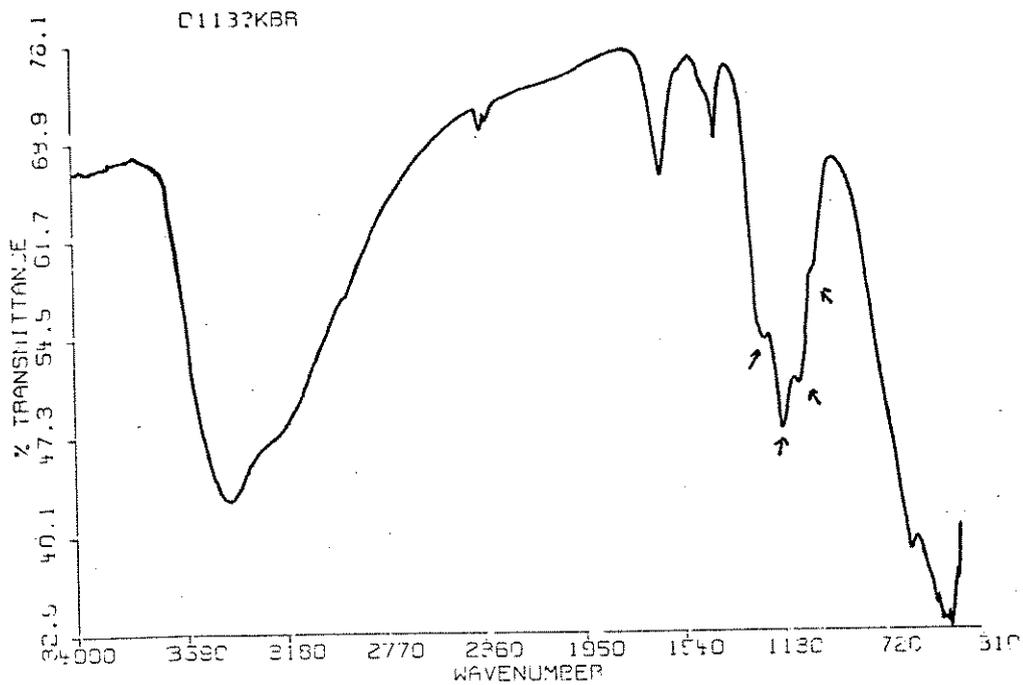


FIGURA (14) - Espectro IV. da amostra ZrO_2-SO_4-IIa , em pastilha de KBr.

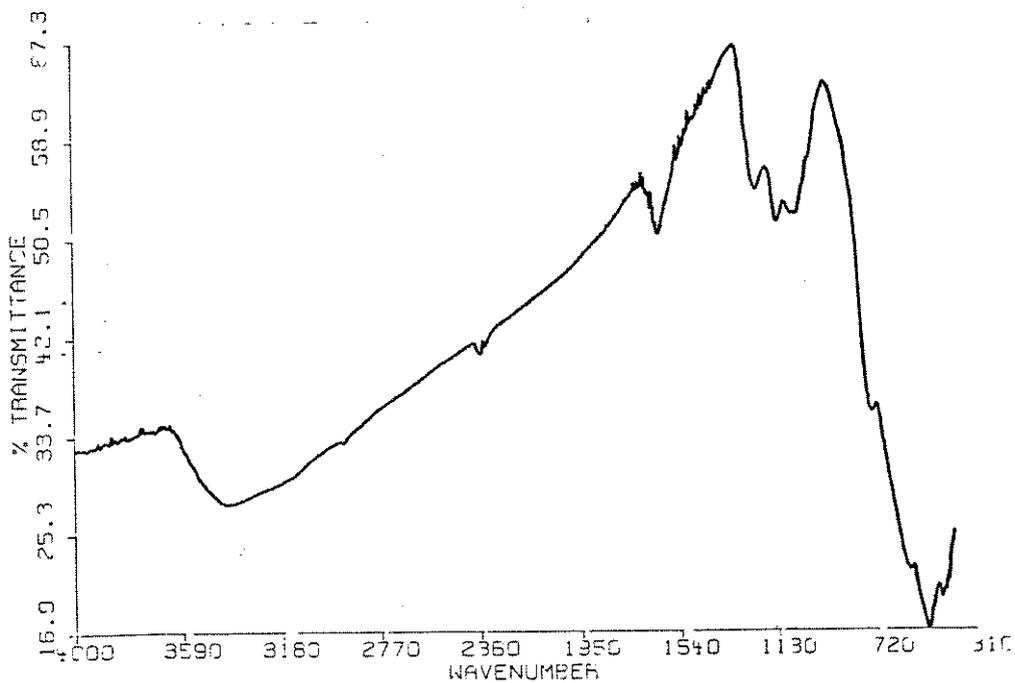
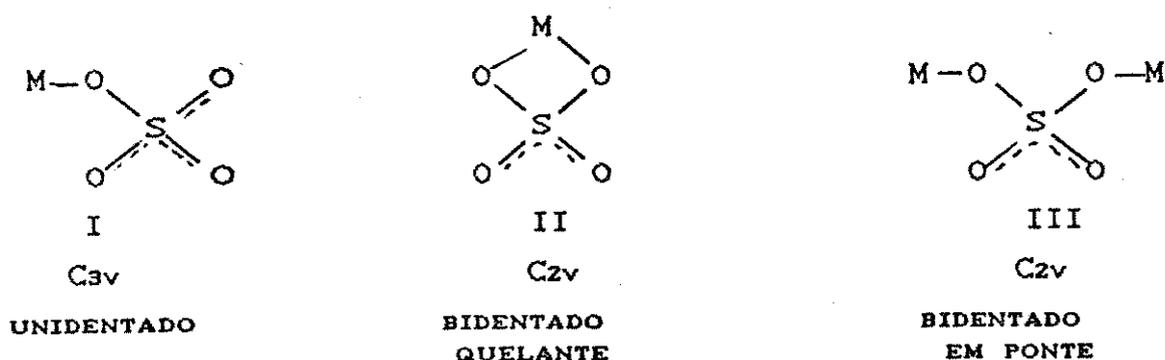


FIGURA (15) - Espectro IV. da amostra ZrO_2-SO_4-I , em pastilha de KBr.

O íon sulfato livre (T_d) possui quatro frequências fundamentais, e somente duas são ativas no IV.. Porém, quando este se coordena com um metal (em um complexo), pode ocorrer de frequências, antes inativas, surgirem no espectro de IV. (37). Isso ocorre devido ao abaixamento da simetria T_d , que pode assumir três diferentes formas:



As bandas de IV. observadas para a mostra ZrO_2-SO_4-IIa são semelhantes às encontradas para complexos onde o íon sulfato aparece ligado bidentado a um só metal (bidentado quelante). Estas absorções aparecem deslocadas para posições de maior frequência: 1240, 1125 e 1040 cm^{-1} para $\langle Pd(phen)SO_4 \rangle$ e 1211, 1176, 1075 cm^{-1} para $\langle Co(en)_2SO_4 \rangle Br$, quando comparados com as de sulfato em ponte, por exemplo $\langle Pd(NH_3)_2SO_4 \rangle$ anidro (1195, 1110, 1035 e 960 cm^{-1}).

O íon sulfato, presente no óxido como impureza, foi analisado por TGA como SO_3 , que sai à temperatura acima de 600°C. Como referência, tomamos o sulfato de zircônio (36) que se transforma em óxido de zircônio com a perda de sulfato, como SO_3 , a 770°C.

Nas figuras 16 e 17 podem-se analisar a perda de massa das amostras ZrO_2-SO_4-IIb e ZrO_2-SO_4-I .

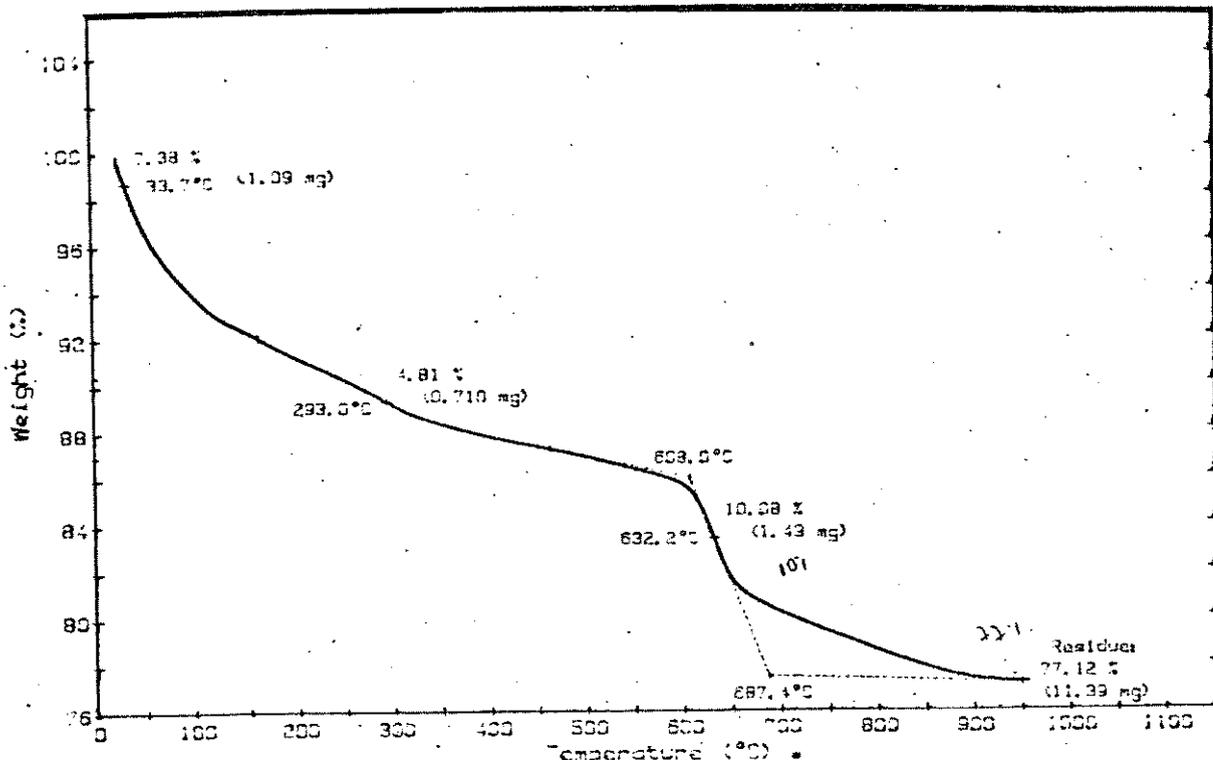


FIGURA (16)-TGA (5°C/min) da amostra ZrO_2-SO_4-IIb .

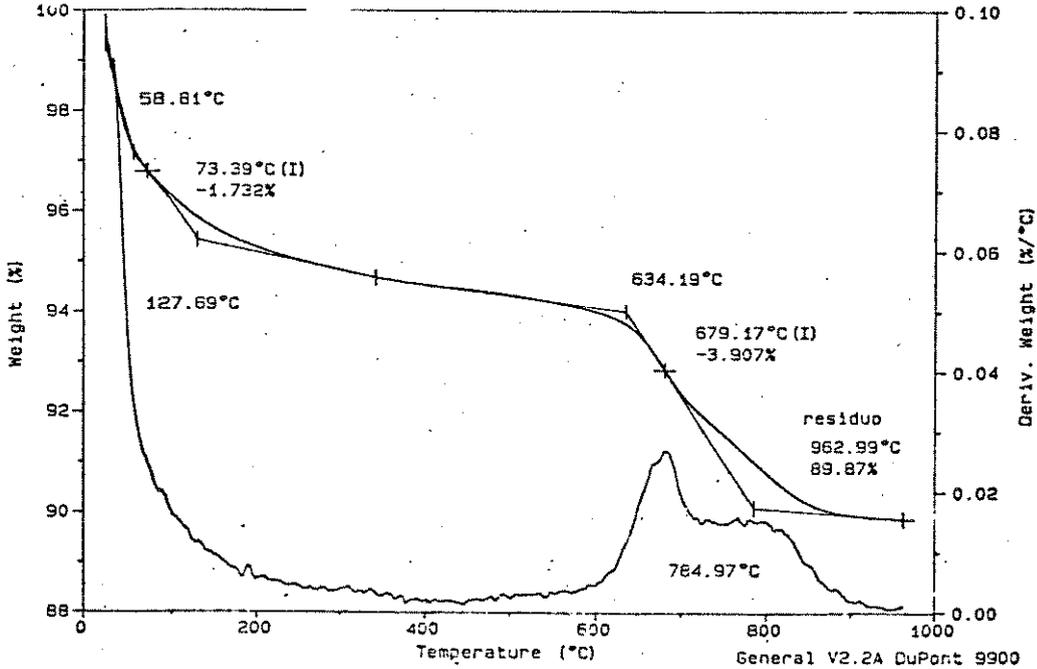


FIGURA (17)- TGA (5°C/min) da amostra ZrO_2-SO_4-I

Nota-se para a amostra ZrO_2-SO_4-IIb uma primeira perda de massa igual a 12,91%, em uma faixa de temperatura de 34 até $293^\circ C$. Para a amostra ZrO_2-SO_4-I , a primeira perda de massa foi de 1,73 % numa faixa de temperatura entre 59 até $128^\circ C$. Essa massa refere-se à saída da água, e as proporções estão de acordo com o método de secagem que foi mais suave para a primeira amostra.

A segunda perda de massa foi atribuída ao SO_3 , formado a partir do íon sulfato presente nas amostras. Essas perdas foram transformadas em porcentagem de SO_3 na tabela-4.

A amostra ZrO_2 perde inicialmente 12,48% de massa, entre 44 a $169^\circ C$. A saída de SO_3 ocorre entre 552 a $677^\circ C$, correspondendo a 0,78% de massa.

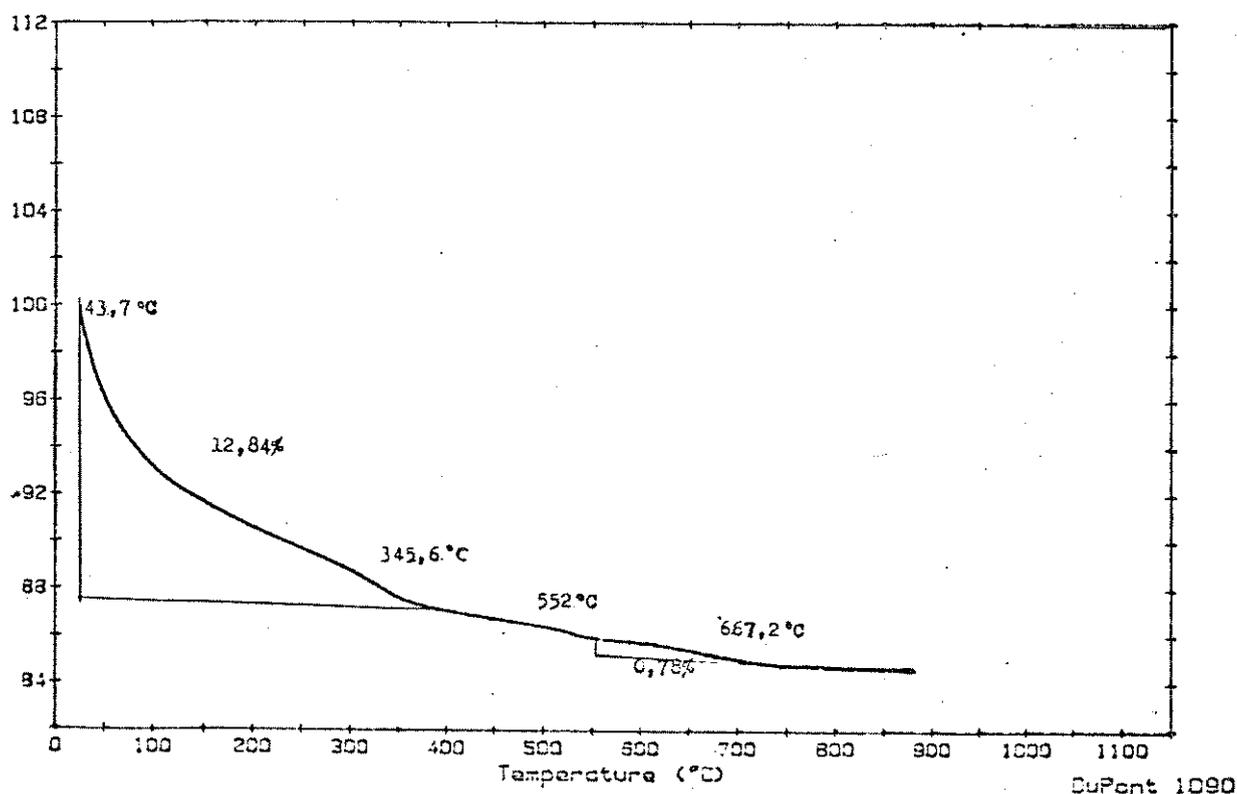


FIGURA (18)- TGA ($5^\circ C/min$) da amostra ZrO_2 .

IV.1.2.2. Cristalinidade .

A cristalinidade das amostras foi analisada por difração de raio-X e os resultados estão na figura 19.

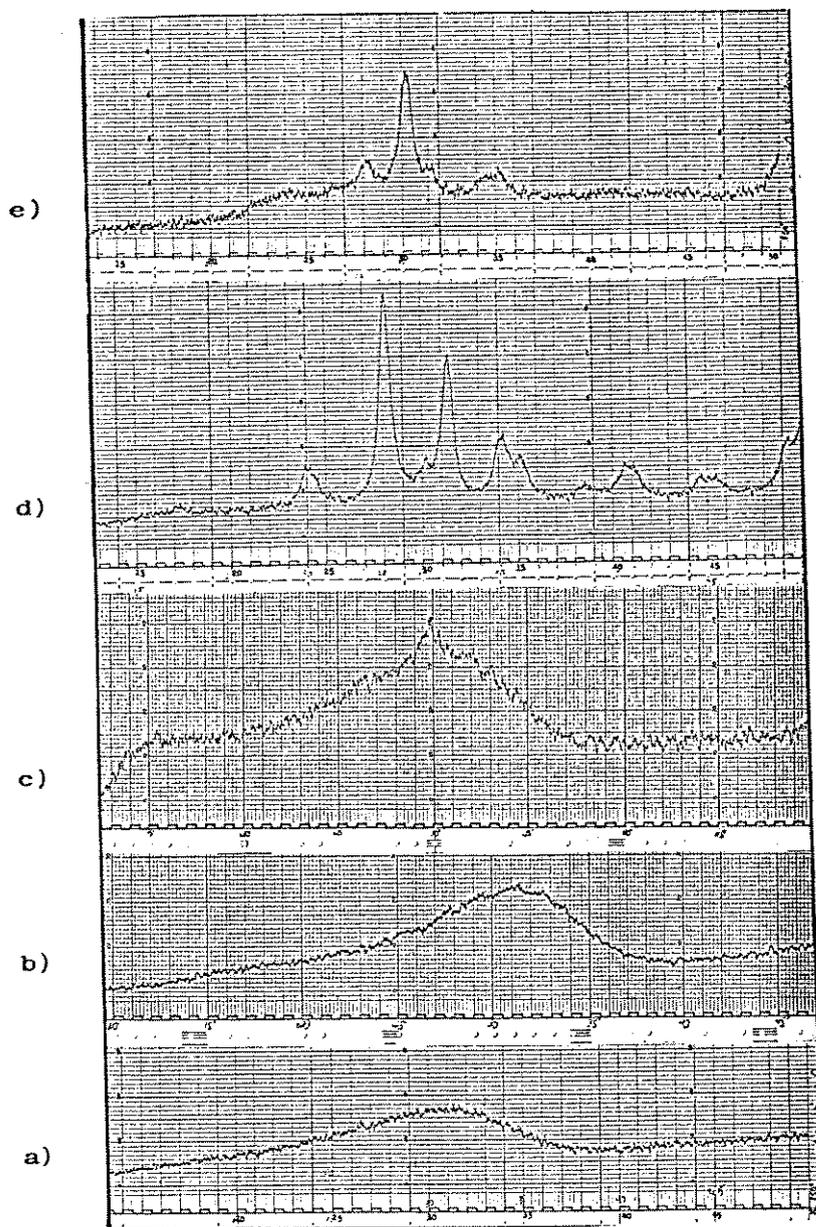


FIGURA (19)- Difratogramas de Raio-X das amostras:

a) ZrO_2-SO_4-II a b) ZrO_2-SO_4-IIb c) ZrO_2-SO_4-IIb tratada a
300°C por 15 horas. d) ZrO_2 e) ZrO_2-SO_4-I

Verifica-se que nas amostras ZrO₂-SO₄-IIa e ZrO₂-SO₄-IIb ocorrem baixa cristalinidade, de acordo com o difratograma. Mesmo após tratamento destas amostras em temperatura de 300°C por 15 horas, não ocorre cristalização.

Para a amostra ZrO₂-SO₄-I ocorre um maior grau de cristalinidade em comparação com as amostras citadas anteriormente, pois aparece um pico em aproximadamente $2\theta = 30,5^\circ$ (p/a CuK α), característico de estrutura tetragonal⁽³⁸⁾.

No caso do ZrO₂ o difratograma mostra a definição de picos em $2\theta = 34^\circ$; $30,5^\circ$; 28° ; 24° (p/a Cu K α), característico de estrutura monoclinica⁽³⁹⁾.

Sohn *et alii*⁽³¹⁾ relatam que o íon sulfato tem forte influência no grau de cristalinidade do ZrO₂. Segundo os resultados obtidos por esses autores, quanto maior a porcentagem de íon sulfato no óxido, maior será a temperatura de cristalização do mesmo. Em nossas amostras, esse efeito também foi observado e pode-se confirmar através do DSC.

As figuras 20 e 21 mostram o gráfico da Calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras ZrO₂-SO₄-IIb e ZrO₂-SO₄-I. Para ambos os casos os picos endotérmicos (73 e 85°C respectivamente) devem corresponder à perda de H₂O. O segundo pico (exotérmico) localiza-se aproximadamente a 454°C para a amostra ZrO₂-SO₄-I e a 564°C para ZrO₂-SO₄-IIb e corresponde à mudança de fase, de não cristalino para cristalino. Watanabe *et alii*⁽⁴⁰⁾ relatam que a posição do segundo pico depende da preparação da amostra.

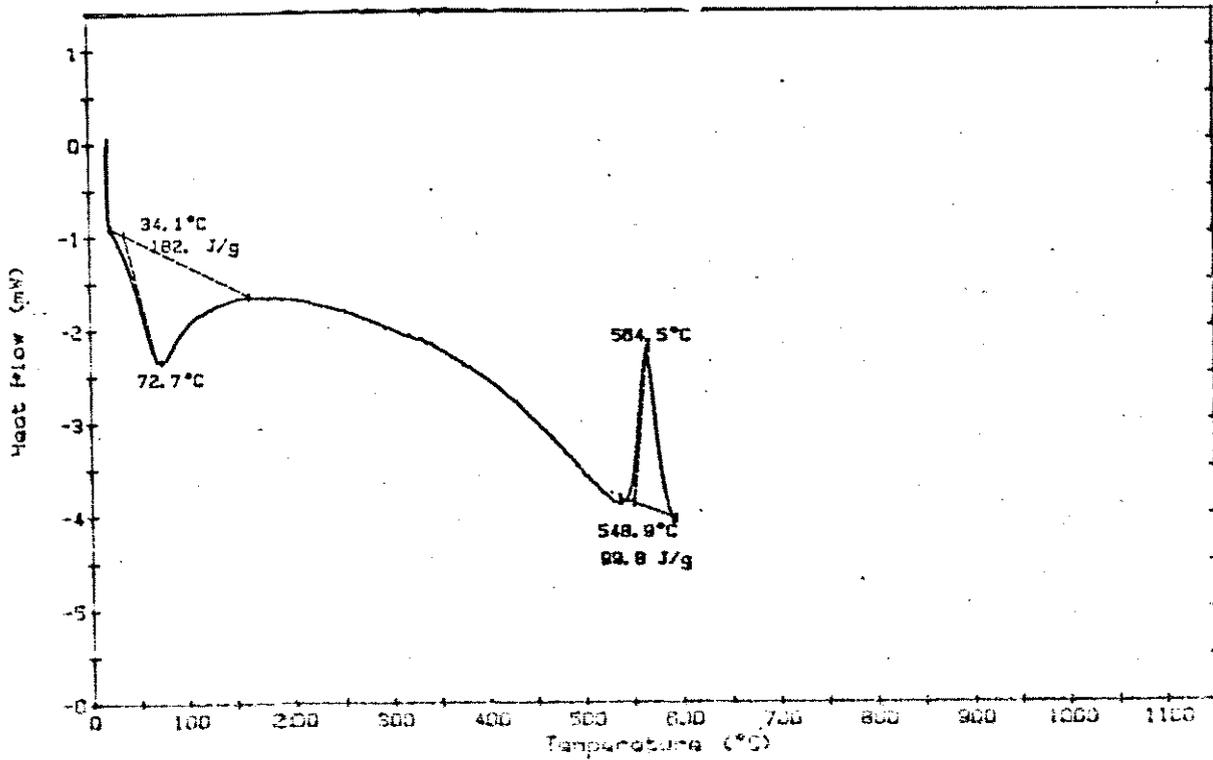


FIGURA (20) - DSC (5°C/min) da amostra ZrO₂-SO₄-IIb

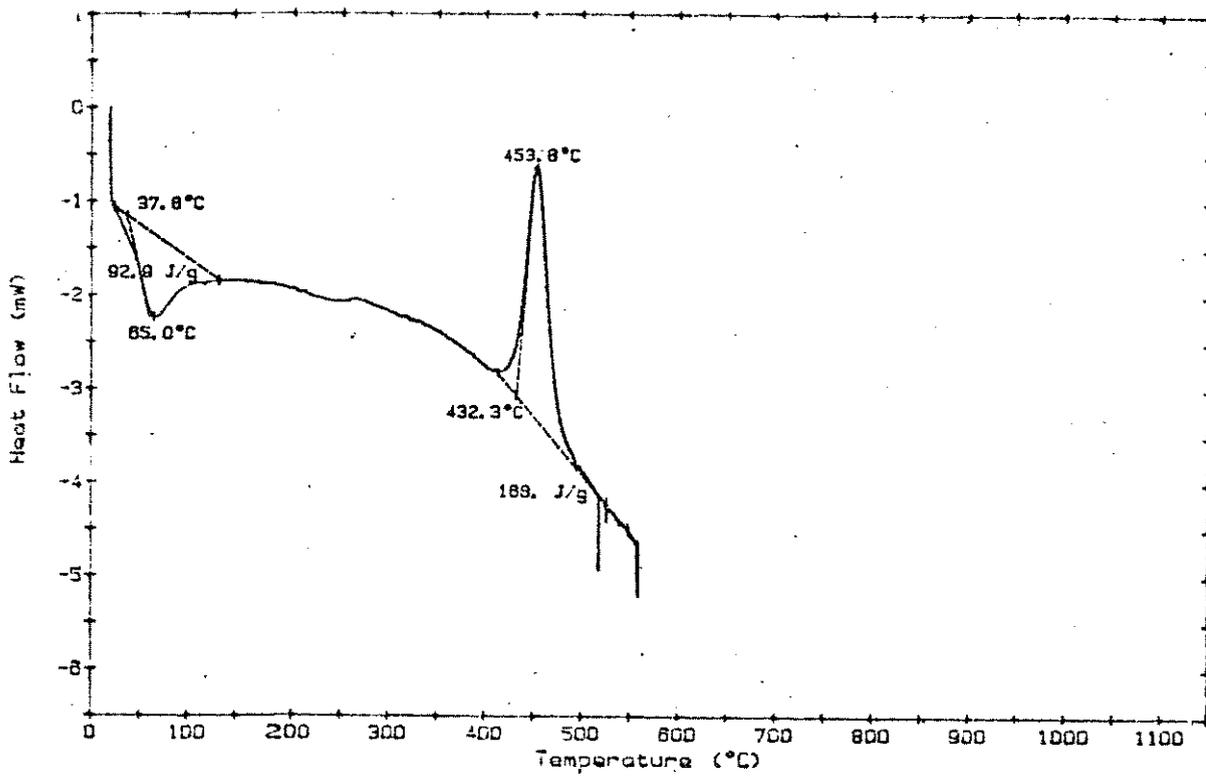


FIGURA (21) - DSC (5°C/min) da amostra ZrO₂-SO₄-I

O ZrO_2 apresentou o seguinte resultado para a análise de calorimetria diferencial:

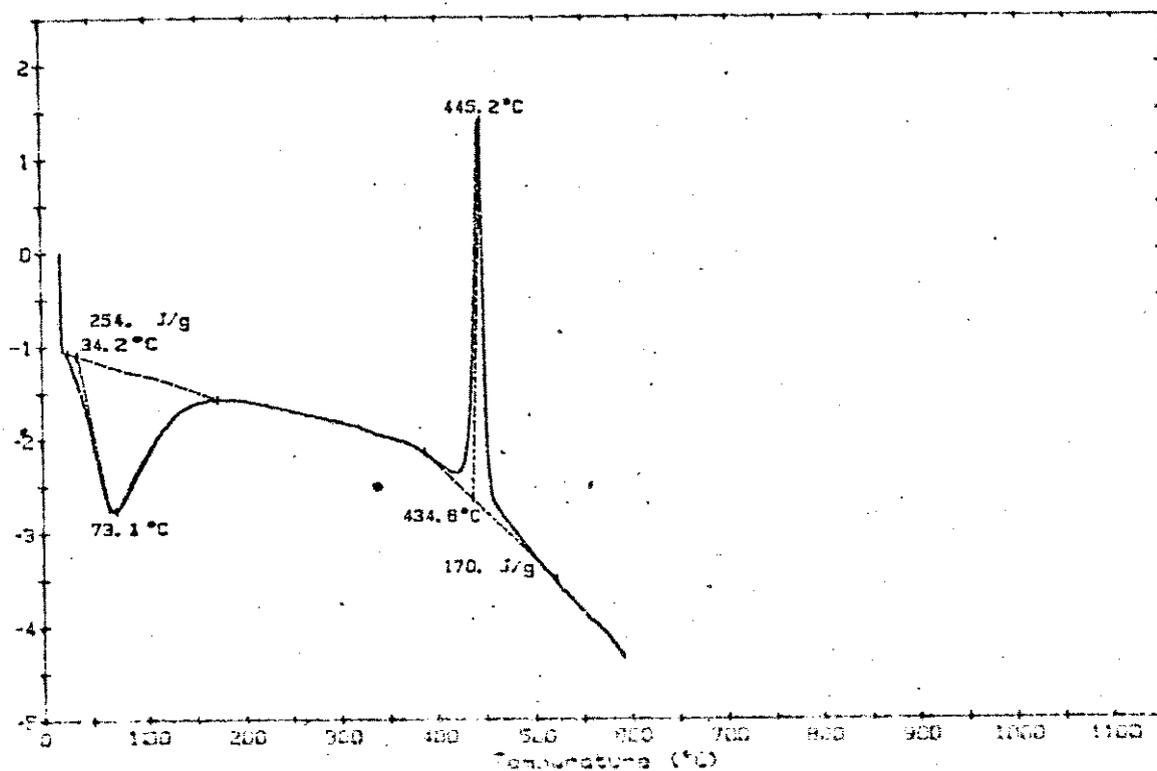


FIGURA (22)- DSC ($5^{\circ}C/min$) da amostra ZrO_2 .

Observa-se que o pico, correspondente à mudança de fase, está entre 437 a $445^{\circ}C$, muito semelhante ao encontrado para a amostra ZrO_2-SO_4-I .

Esses resultados indicam que o íon sulfato tende a aumentar a temperatura de cristalização. Sohn *et alii*⁽³¹⁾ demonstraram que somente o sulfato no estado de oxidação +6 provoca esse comportamento no óxido. Explicam esse efeito como resultado de, provavelmente, uma forte interação do óxido com o íon sulfato.

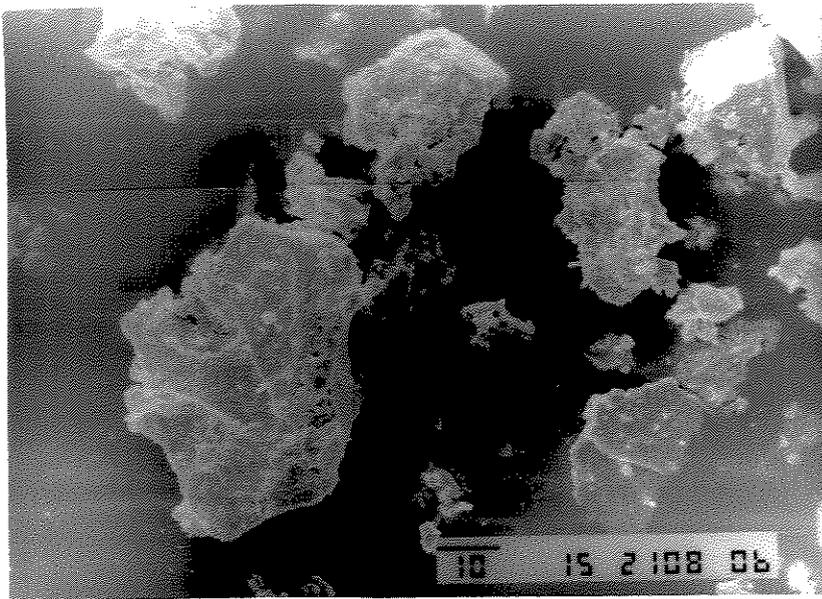
IV.1.2.3. Área superficial.

Nota-se também a variação da área nas amostras da tabela-4, a qual parece estar relacionada ao conteúdo de sulfato. Sohn *et alii*³¹⁾ demonstraram, experimentalmente, que o íon sulfato aumenta a área do ZrO_2 . Resultado semelhante também foi observado para óxido de Titânio e relatado por Davanzo *et alii*⁴⁾

Através de microscopia eletrônica de varredura pode-se observar a superfície dessas amostras. Para o ZrO_2-SO_4-IIa e ZrO_2-SO_4-IIb foi observado uma morfologia muito semelhante, figura 23, com superfície rugosa e aparência de escamas nas laterais das partículas.

Para as amostras ZrO_2-SO_4-I e ZrO_2 a morfologia observada também foi muito semelhante entre si e a superfície é homogênea de aparência compacta como pedaços de vidro, figura 24.

a)



b)

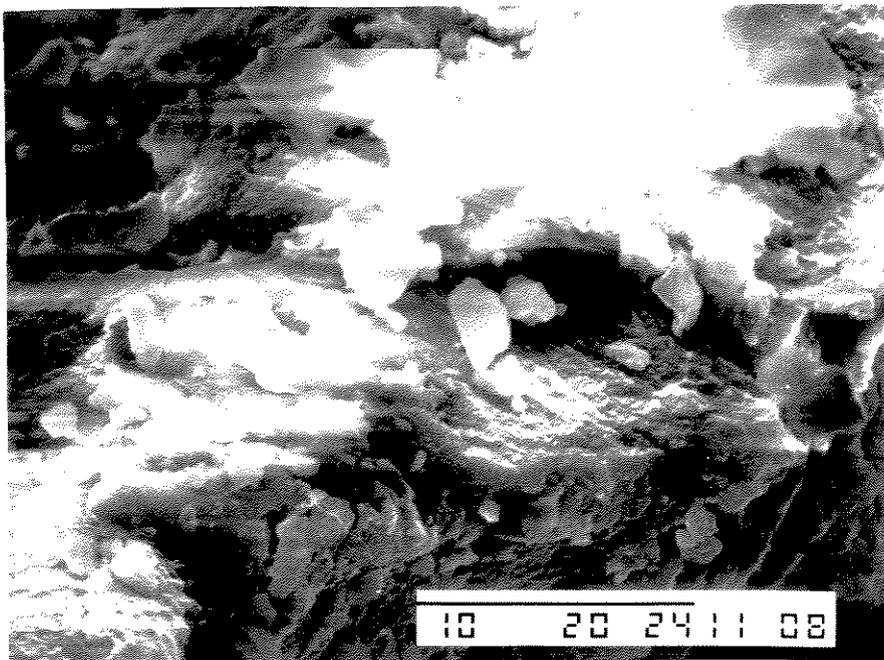
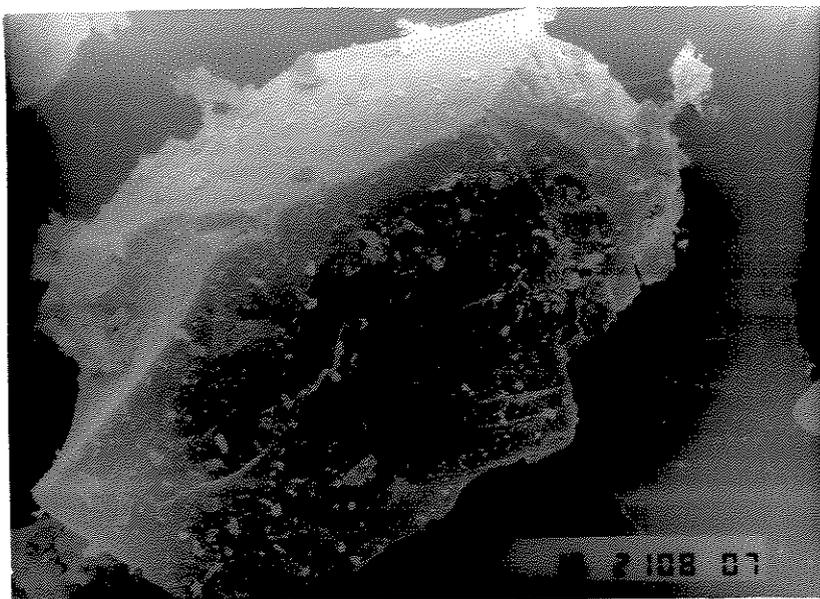


FIGURA (23) a) Amostra ZrO₂-SO₄-IIa
b) Amostra ZrO₂-SO₄-IIb

— μm

a)



b)

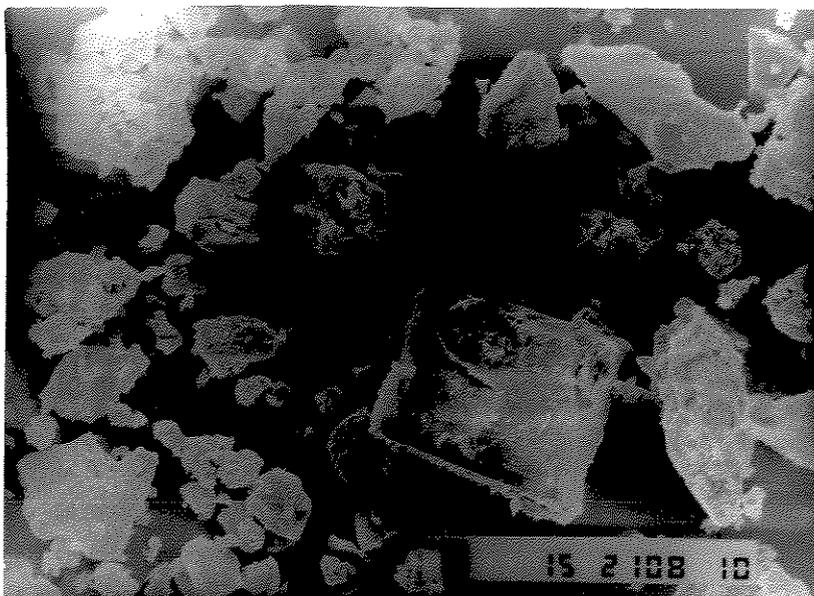


FIGURA (24) a) Amostra ZrO_2-SO_4-I
b) Amostra ZrO_2

— μm

Provavelmente, a diferença na morfologia e área dessas amostras está relacionada, também, ao método de preparação. Para as amostras ZrO_2-SO_4-IIa , ZrO_2-SO_4-IIb e ZrO_2 , foi usado um método de lavagem com etanol; já para a amostra ZrO_2-SO_4-I a lavagem foi feita com água. De acordo com Cardoso,⁽⁴¹⁾ os sólidos microporosos, amorfos e que têm a consistência de um gel, apresentam muita plasticidade, ou seja, pouca resistência à deformação. A secagem desse tipo de material é acompanhada por uma grande diminuição do volume do sólido. A contração ocorre principalmente na etapa em que a superfície do líquido começa a penetrar para o interior do sólido, causando forte pressão sobre os poros. Para se evitar a contração do gel, pode-se diminuir a tensão superficial do líquido a ser evaporado. Isso é feito usando, para a lavagem, um solvente orgânico (etanol, acetona, etc). Um exemplo é o do hidróxido de alumínio lavado com água (área $300m^2/g$) e com álcool ($400 m^2/g$).

IV.2. Polimerização.

Como relatado anteriormente, a técnica usada para estudar a polimerização do estireno nas amostras de óxido de zircônio foi baseada no trabalho para o óxido de titânio⁽⁴⁾. Com a finalidade de avaliar as condições experimentais em nosso laboratório, repetiu-se a polimerização de etileno em TiO_2/SO_4 .

IV.2.1. Avaliação das condições experimentais do laboratório.

Na figura 25 temos o espectro de IV. (obtido com IR-180 Perkin Elmer) de uma pastilha de 110mg de TiO_2 , área $277,8 m^2/g$, 6,2 % SO_3 , após tratamento a $400^\circ C$ por 15 horas, seguido de oxidação na mesma temperatura.

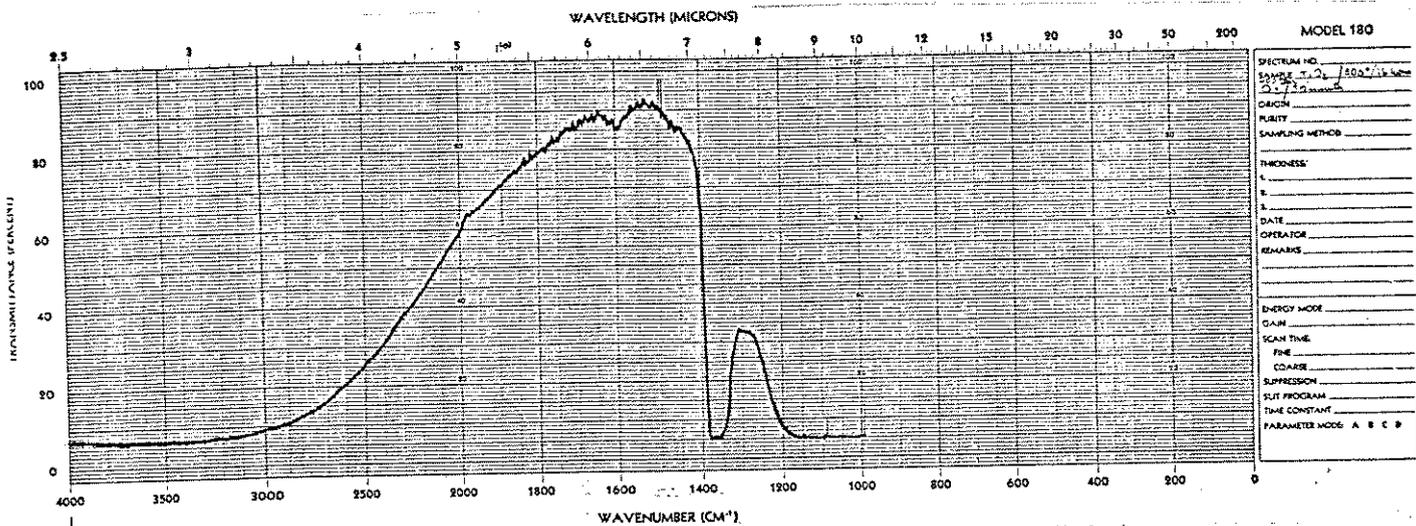


FIGURA (25) - Espectro de IV. da amostra TiO₂. Pastilha de 110mg tratada a 400°C por 15 horas, seguido de oxidação.

Nota-se a presença da banda em 1380 cm⁻¹, devido ao sulfato, da mesma forma que na figura 3 discutida na introdução.

Gás de etileno foi introduzido na cela, a temperatura ambiente, e obteve-se o espectro da figura 26.

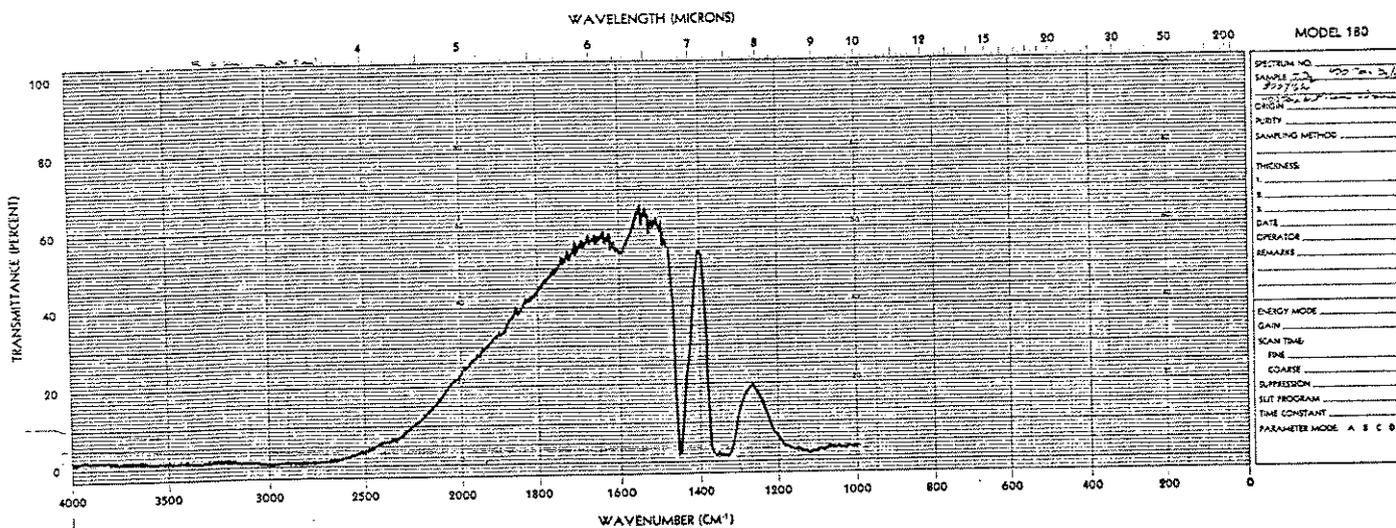


FIGURA (26) - Pastilha de TiO₂ exposta a etileno.

A banda em aproximadamente 1450 cm^{-1} é característica de grupos $-\text{CH}_2-$ (δ H-C-H simétrica). Essa absorção e a posição em 0% de transmitância indicam que houve intensa polimerização do etileno⁽¹⁰⁾.

Na região de 4000 a 2000 cm^{-1} não foi possível observar outras bandas, pois ocorre intenso espalhamento da radiação IV..

O resultado acima indica que as condições experimentais em nosso laboratório podem reproduzir um experimento feito no laboratório da "University of East Anglia" de onde procedem os trabalhos das referências⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾.

IV.2.2. Estudo da atividade catalítica do ZrO_2 na polimerização de estireno.

As amostras da tabela-4 foram estudadas por espectroscopia de IV. dentro da cela (discutida na figura 10) onde foram expostas a diferentes tratamentos térmicos com a finalidade de limpar a superfície das amostras e ativar os possíveis sítios de polimerização.

Durante essa fase, acompanhou-se a evolução da superfície da pastilha por espectroscopia de IV. "in situ".

IV.2.2.1. Influência do tratamento térmico na evolução das espécies de superfície.

IV.2.2.1.1. Amostras de óxido com sulfato.

Discutiu-se anteriormente os espectros de IV. em pastilha de KBr das amostras, e seguiremos agora com o estudo por espectroscopia de IV. da pastilha do material puro.

O espectro de IV. obtido de uma pastilha de 25 mg da amostra ZrO_2-SO_4-IIa , após exposição a 30 minutos de vácuo dentro da cela, pode ser observada na figura 27-a.

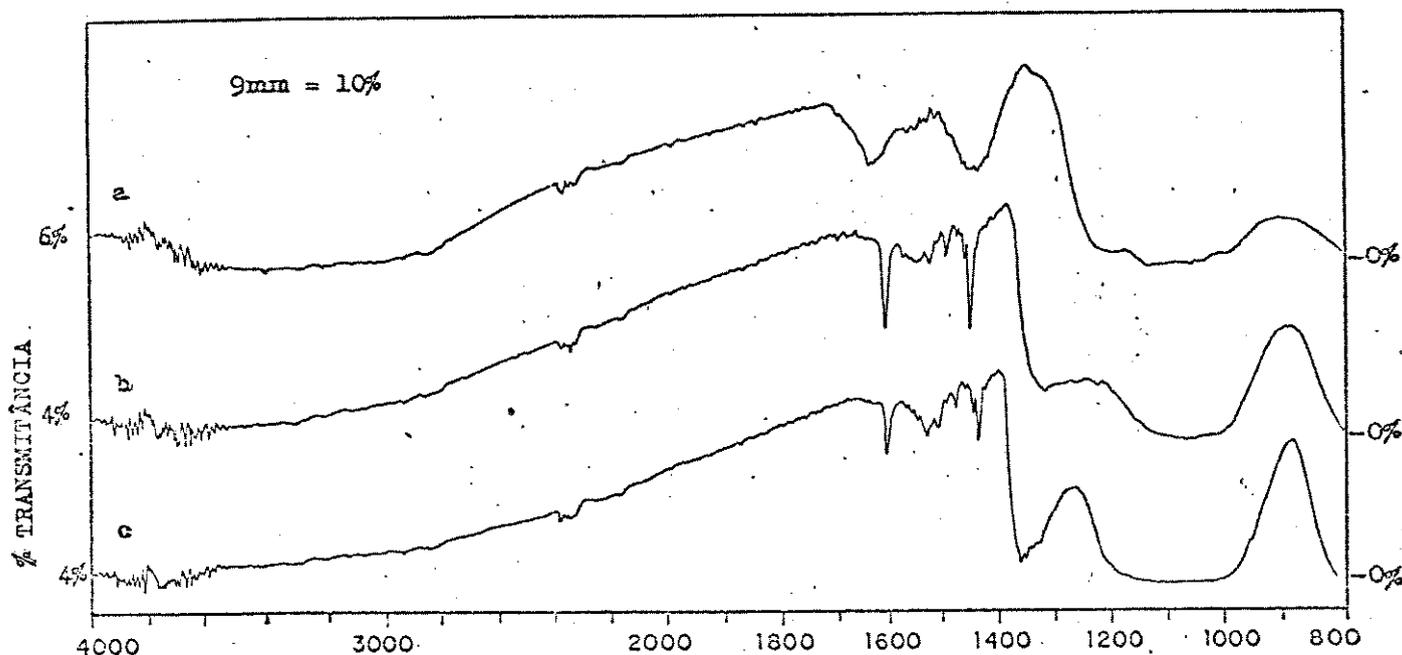


FIGURA (27) - Pastilha de 25 mg da amostra ZrO_2-SO_4-IIa :

- a) somente em vácuo por 30 minutos.
- b) tratada a $100^\circ C$ por 1 hora, em vácuo.
- c) tratada a $200^\circ C$ por 2 horas, em vácuo.

Como pode ser observado, a banda larga centrada em 3400 cm^{-1} , juntamente com a outra absorção em 1600 cm^{-1} confirmam a presença de água na superfície⁽⁴⁰⁾. A banda em 1400 cm^{-1} foi identificada como íon amônio⁽⁴²⁾, resíduo da preparação. Em 1100 cm^{-1} , ocorre uma banda larga atribuída ao sulfato^(17;31). Diferente do que foi observado para o espectro desta amostra em pastilha de KBr, essa absorção não define perfeitamente as bandas devido à grande concentração de sulfato na amostra pura. A figura 27-b foi obtida após tratamento térmico da mesma pastilha a $100^\circ C$ por duas horas em vácuo. A banda de água diminuiu e definiu-se outras bandas na região de 1650 a 1450 cm^{-1} . Essas absorções foram

atribuídas a espécies carbonatadas e serão discutidas mais adiante. Na região da banda de sulfato, centrada em 1100 cm^{-1} , ocorre a formação de uma banda próxima a 1312 cm^{-1} . Com a continuação do tratamento térmico, figura 27-c, a 200°C por duas horas no mesmo vácuo, essa banda tornou-se mais definida e sua posição ficou em 1372 cm^{-1} . Ao mesmo tempo, na região de 1650 a 1450 cm^{-1} ocorre diminuição das espécies carbonatadas.

A banda em 1372 cm^{-1} desaparece com a hidratação, isto é, retorna a situação da figura 27-a. Comportamento semelhante foi observado para todas as amostras com sulfato.

A posição das absorções descrita acima, observada para algumas amostra, em diferentes tratamentos térmicos estão na tabela-6 a seguir:

TABELA (6) - POSIÇÃO DAS BANDAS, SULFATO COVALENTE, OBSERVADAS PARA AS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.

| AMOSTRA | TRATAMENTO | $\nu\text{ cm}^{-1}$ |
|--|----------------------|----------------------|
| ZrO ₂ -SO ₄ -IIa | 100°C/1h 200°C/2h | * 1360 -1375 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -IIa | 100°C/1h 300°C/2h | * 1360 -1375 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -IIb | 100°C/1h 200°C/2h | * 1360 -1375 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -IIb | 100°C/1h 300°C/2h | * 1360 -1375 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -IIb | 100°C/1h 400°C/2h | ** 1384 |
| ZrO ₂ -SO ₄ -I | 400°C/15h | ** 1380 -1370 |

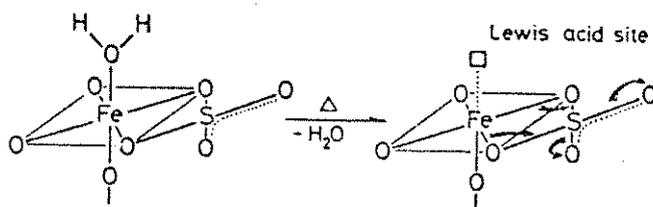
Observação: * Espectro obtido em um aparelho dispersivo.

** Espectro obtido em um FTIR após 2000 varreduras.

Essa absorção foi citada por Davanzo *et alii*⁴⁾ para o óxido de titânio e atribuída ao sulfato bidentado ligado,

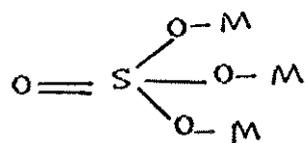
covalentemente, a superfície do óxido. Zechina *et al.*⁽¹⁷⁾ relatam a dependência da posição dessa banda com o grau de hidratação.

Tanabe *et alii*⁽²⁶⁾, ao estudarem o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$, observaram essa banda em 1380 cm^{-1} . Esses autores propõem o seguinte modelo para a formação dessa espécie de sulfato na superfície do óxido, com a saída da água.



Após a saída de água, ocorreria a formação de um sítio ácido, o qual seria responsável pelo aumento da acidez da amostra favorecendo atividade na catálise ácida.

Morrow *et alii*⁽²⁵⁾ estudaram o íon sulfato em óxidos de titânio e alumínio, e propuseram outro modelo para essa espécie:



A necessidade da banda, próxima a 1400 cm^{-1} para a polimerização será discutida mais adiante.

IV.2.2.1.2. ZrO_2

O óxido de zircônio (0,78% de SO_4^{2-}) após ser tratado a 300°C por 2h, apresenta o seguinte espectro de IV., obtido após 2000 varreduras em um espectrômetro de transformada de Fourier

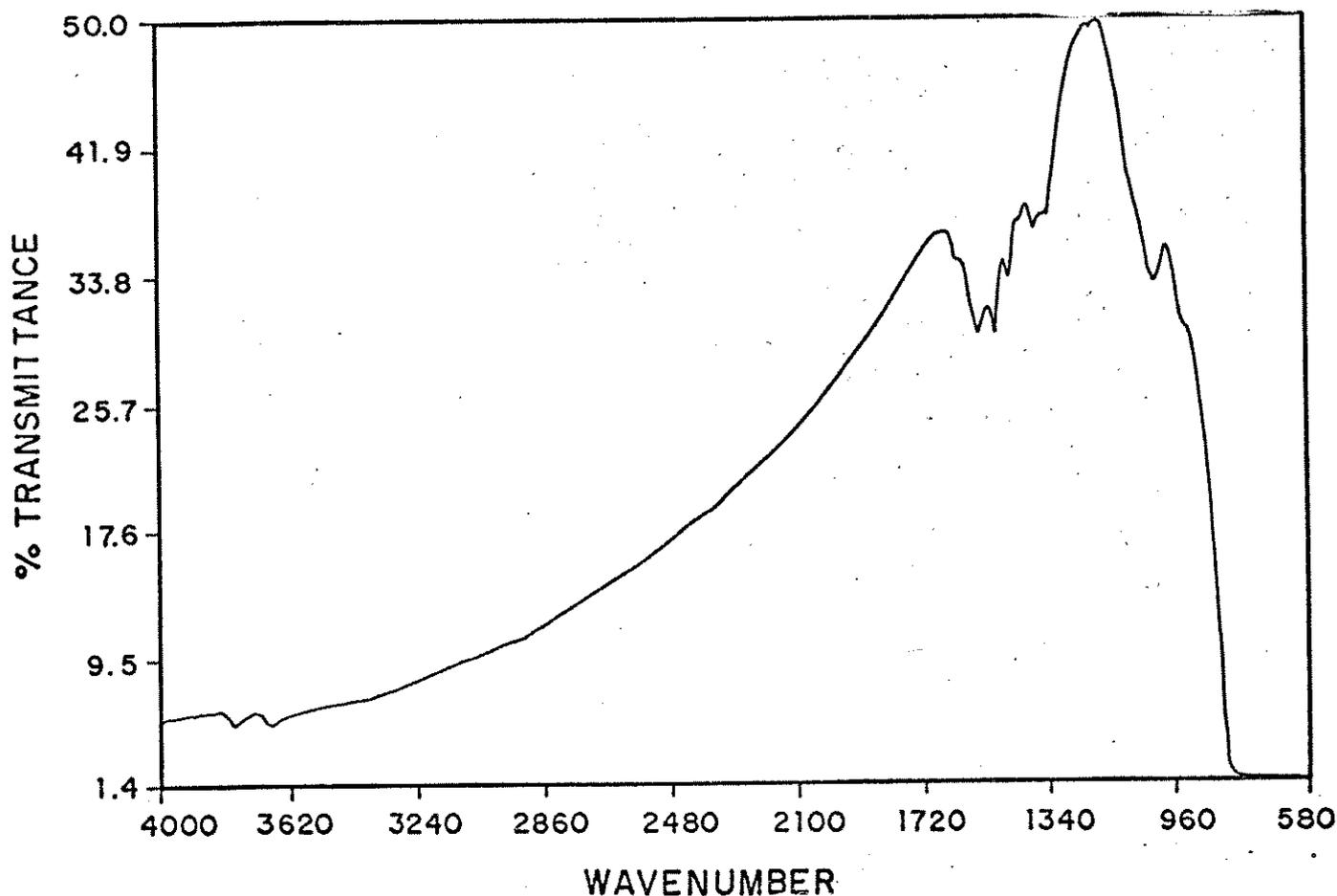


FIGURA (28) - Espectro de IV. de uma pastilha de 35 mg, da amostra ZrO_2 tratada a 300°C por 2 horas em vácuo.

Nota-se duas absorções em 3769 e 3671 cm^{-1} , atribuídas a dois tipos de hidroxilas⁽⁴²⁾. Filimonov et alii⁽⁴³⁾, ao estudarem o óxido de zircônio, observaram, após tratamento térmico acima de 500°C, absorções de hidroxilas em 3770 e 3670 cm^{-1} . Recentemente, Lavalley et alii⁽⁴⁴⁾ descreveram a absorção dessas hidroxilas em 3775 e 3670 cm^{-1} .

Na região de 1610 a 1300 cm^{-1} , observa-se bandas situadas principalmente em 1545, 1495, 1450 e 1375 cm^{-1} . Essas absorções foram atribuídas a espécies de carbonato bidentado e monodentado⁽⁴⁵⁾ ligado à superfície do óxido. As absorções que aparecem abaixo de 1250 cm^{-1} até 1100 cm^{-1} referem-se à presença de sulfato na amostra, pois, como já citado anteriormente, a amostra não está pura.

É importante notar a baixa transmitância dos espectros obtidos de todas as amostras, mesmo após tratamento térmico. Isso ocorre devido ao espalhamento da radiação incidente. A qual diminui a intensidade do feixe transmitido. Em geral⁽⁷⁾, a principal causa de espalhamento para esse tipo de material (óxidos catalisadores) é o tamanho das partículas. Porém, este problema torna-se mais severo quando se trata de estudar um sólido finamente dividido em vácuo. Como o índice de refração do vácuo é muito menor que o meio da pastilha, o feixe sofre repetidas reflexões ao passar de um grão para outro. Conseqüentemente, obtêm-se espectros de baixa transmitância.

IV.2.2.2. Resultados obtidos após exposição ao estireno.

IV.2.2.2.1. Amostras $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ e $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIb}$

O comportamento das amostras, ativadas, após exposição ao estireno foi acompanhado "in situ" através da absorção em 2920 cm^{-1} do ν_{ass} de C-H de $-\text{CH}_2-$, conforme feito para o óxido de titânio⁽⁴⁾.

A amostra ZrO_2-SO_4-IIa discutida na figura 27 ao ser exposta a estireno apresentou o espectro que aparece na figura 29-b a seguir.

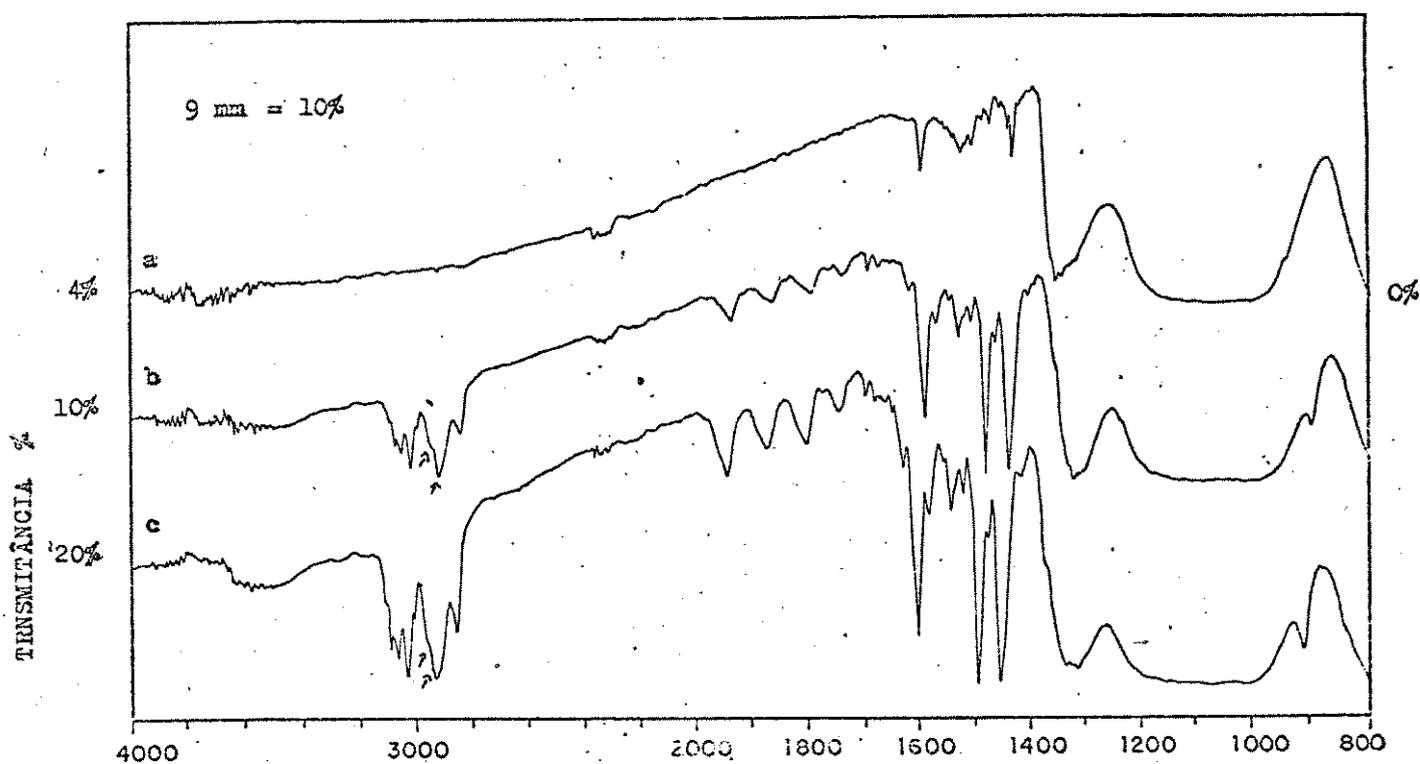


FIGURA (29)- Espectro IV. da pastilha de 25 mg da amostra ZrO_2-SO_4-IIa :

- a) após tratamento em vácuo, $100^{\circ}C$ por 1 hora e $200^{\circ}C$ por 2 horas (figura 27-c)
- b) seguido de exposição a 7 mmHg de estireno.
- c) após uma segunda exposição a estireno.

Nota-se o aparecimento da banda citada acima, o que caracteriza a polimerização do estireno em ZrO₂-SO₄-IIa.

Além disso, a transmitância aumenta consideravelmente após o polímero se formar na pastilha. Dalal et alii⁽⁴⁶⁾ estudaram a variação do coeficiente de espalhamento da argila com a deposição de um adesivo na superfície desta e relatam que quanto maior o nível de adesivo, mais reduzido fica o espalhamento. Isso foi explicado com base no fato de que o coeficiente de espalhamento é maior para partículas de superfície do que para as internas. Assim, quando um adesivo (goma) é colocado na superfície do sólido, ocorre a formação de uma camada contínua e aumenta a razão de partículas internas, conseqüentemente o espalhamento diminui.

A mesma pastilha exposta por uma segunda vez ao estireno apresentou em seu espectro de IV., figura 29-c, um aumento da intensidade (absorção) da banda em 2929 cm⁻¹, indicando que ocorreu crescimento do polímero.

Importante notar que a polimerização do estireno sobre a amostra de ZrO₂-SO₄-II-a (figura 29-b) ocorre somente após tratamento térmico, ou seja, até que apareça em seu espectro a banda em 1375 cm⁻¹ (figura 29-a), discutida anteriormente. Quando a situação é de cobertura da superfície por H₂O, mostrada pelas figuras 27-a e 27-b, o material é muito pouco ativo.

Após esse primeiro resultado, a temperatura de tratamento, na cela, para a amostra ZrO₂-SO₄-IIa foi aumentada de 200°C para 300°C com o objetivo de avaliar possíveis mudanças em sua atividade. Pode-se observar a seguir (30-a) o espectro de IV. obtido para uma pastilha de 25 mg de ZrO₂-SO₄-IIa tratado a 100°C/2h e 300°C/2h em vácuo.

Quando essa pastilha foi exposta a estireno obteve-se o espectro da figura 30-b. Pode-se notar as absorções em 2920 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass}}\text{ C-H de CH}_2$) e 2960 cm^{-1} ($\nu_{\text{ass}}\text{ C-H de -CH}_3$).

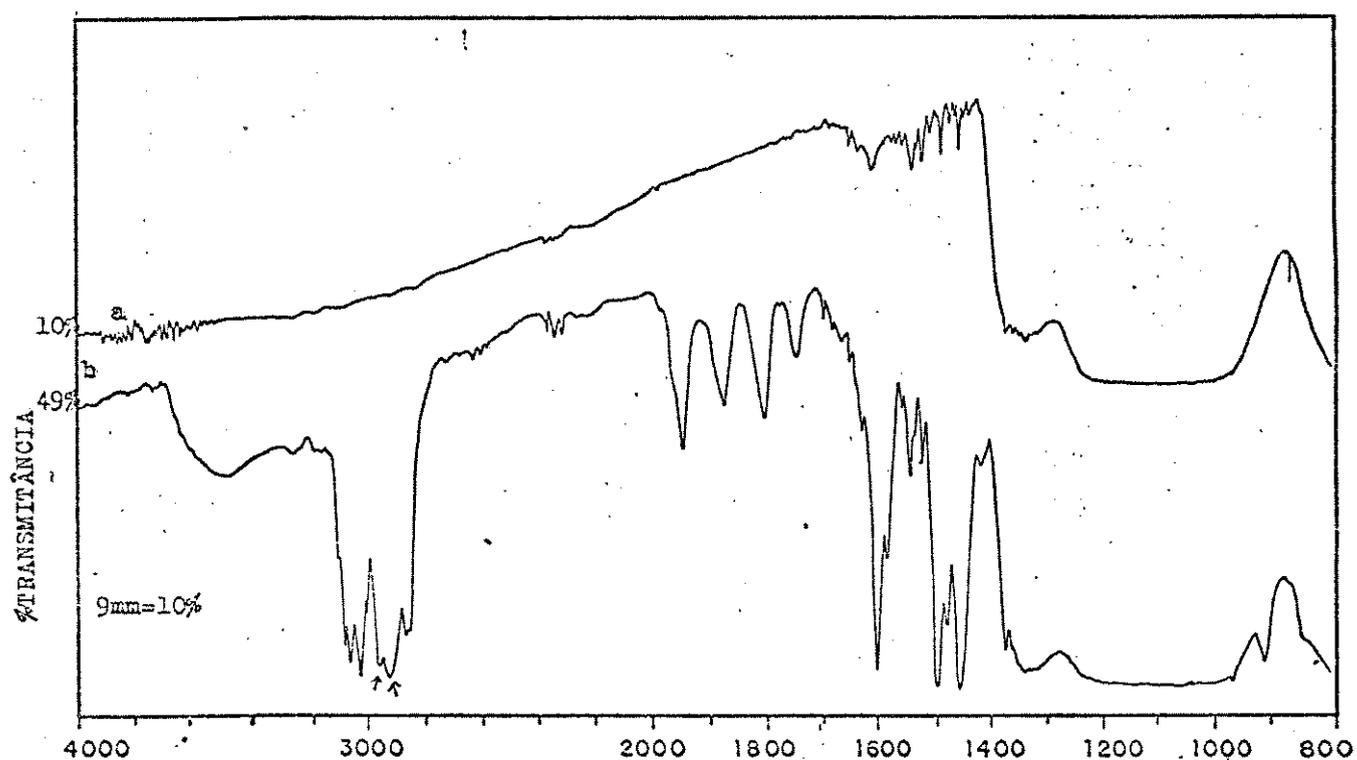


FIGURA (30) - Espectro IV. da pastilha de 25 mg da amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$

- a) tratada a 300°C em vácuo.
- b) exposta a 7 mmHg de estireno.

Para podermos comparar os dois resultados, temos a seguir o espectro de absorção no IV. na região de 3200 a 2800 cm^{-1} da amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ obtida dos resultados mostrados nas figuras 29-b, 29-c e 30-b.

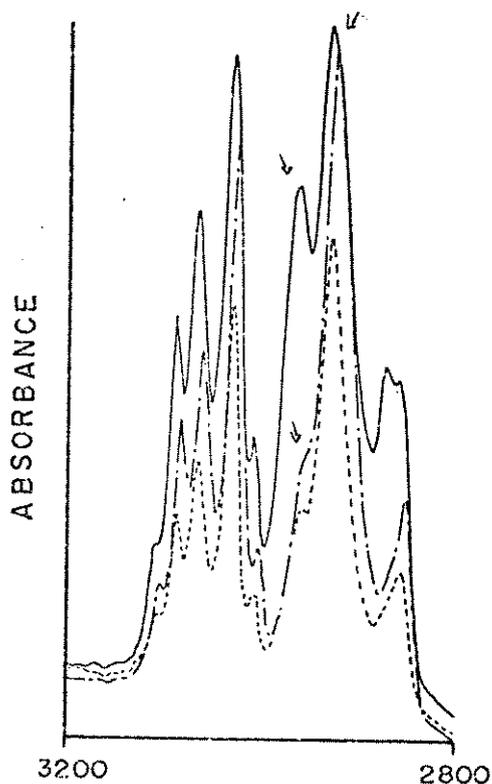


FIGURA (31)- Espectro de absorbância da amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$

- a) $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ (figura 29-b) $1\text{cm} = 0,13$
- b) $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ (figura 29-c) $1\text{cm} = 0,15$
- c) $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ (figura 30-b) $1\text{cm} = 0,18$

Na tabela-7 temos a relação da absorbância para cada um dos espectros da figura 31, com relação as bandas em 2920 e 2960 cm^{-1} . A absorção relativa refere-se a razão da absorbância medida, pela massa da pastilha.

TABELA (7) - RELAÇÃO DA ABSORBÂNCIA OBTIDA PARA AS BANDAS EM 2920 E 2960 cm^{-1} DOS ESPECTROS DA FIGURA 31.

| $\nu \text{ cm}^{-1}$ | ABSORBÂNCIA A | | | ABSORBÂNCIA RELATIVA A/m | | |
|-----------------------|------------------|------|------|-----------------------------|-------|-------|
| | 31-a | 31-b | 31-c | 31-a | 31-b | 31-c |
| 2920 | 0,67 | 1,06 | 1,26 | 0,026 | 0,042 | 0,050 |
| 2960 | 0,31 | 0,37 | 0,98 | 0,012 | 0,016 | 0,039 |

Observação : A/m = absorbância pela massa da pastilha.

Observou-se um aumento da absorção em 2920 cm^{-1} para a amostra tratada a 300°C e, principalmente, em 2960 cm^{-1} que quase triplica em relação a amostra tratada a 200°C, para a qual aparece apenas como um ombro na figura 29-b. Esta banda indica a presença de grupos $-\text{CH}_3$ que estariam no final da cadeia do polímero.⁽¹¹⁾ Para a amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ exposta por uma segunda vez ao estireno essa banda torna-se menos visível, isso porque ocorre aumento da cadeia e conseqüentemente a razão de absorção do grupo $-\text{CH}_3$ para o grupo $-\text{CH}_2-$ fica muito menor. A pequena variação da absorbância relativa dessa banda, de 0,012 para 0,016 na segunda exposição ao estireno, indica que não ocorre aumento no número e sim no tamanho da cadeia do polímero.

A amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIb}$, a qual difere da $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ apenas pelo tempo de secagem, também apresentou atividade catalítica na polimerização do estireno. O tratamento térmico aplicado na cela para a primeira foi de 200°C, 300°C e 400°C. A polimerização obtida a 200°C foi semelhante ao observado para a amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIa}$ a 300°C.

Não foi feita uma comparação entre essas amostras porque a principal diferença está na secagem desse material. Isto é, como a amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-b}$ tem maior tempo de secagem na sua

preparação, para uma mesma massa das duas amostras a razão de Zr/(massa total) deverá ser maior para o material mais seco, que conseqüentemente terá uma maior atividade.

Os resultados obtidos a 300°C e 400°C foram semelhantes. Para uma pastilha de 22 mg de ZrO₂-SO₄-IIb, tratada a 300°C por duas horas e exposta ao estireno, obteve-se o espectro mostrado na figura 32. Este espectro foi obtido após 2000 varreduras em um espectrofotômetro FT-IR.

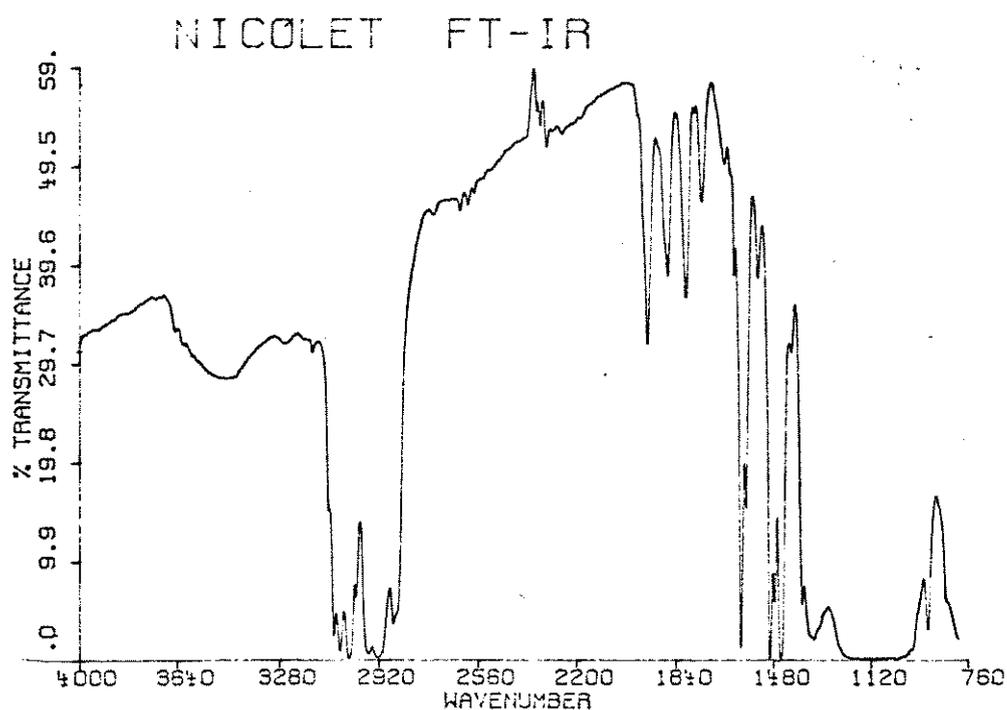


FIGURA (32) - Espectro de IV. da pastilha de 22 mg da amostra ZrO₂-SO₄-IIb : tratada a 300°C por 2h em vácuo e exposta a 7 mmHg de estireno.

Através desse espectro, pode-se verificar claramente a polimerização do estireno na amostra citada e a presença das bandas de -CH₃- em 2960 cm⁻¹.

IV. 2. 2. 2. 2 Amostra ZrO₂-SO₄-I

Esse material foi obtido e estudado seguindo o mesmo

tratamento feito para o TiO_2 ⁽⁴⁾.

O espectro de IV. obtido após tratamento térmico a 400°C por 15 horas e oxidação, está na figura 33.

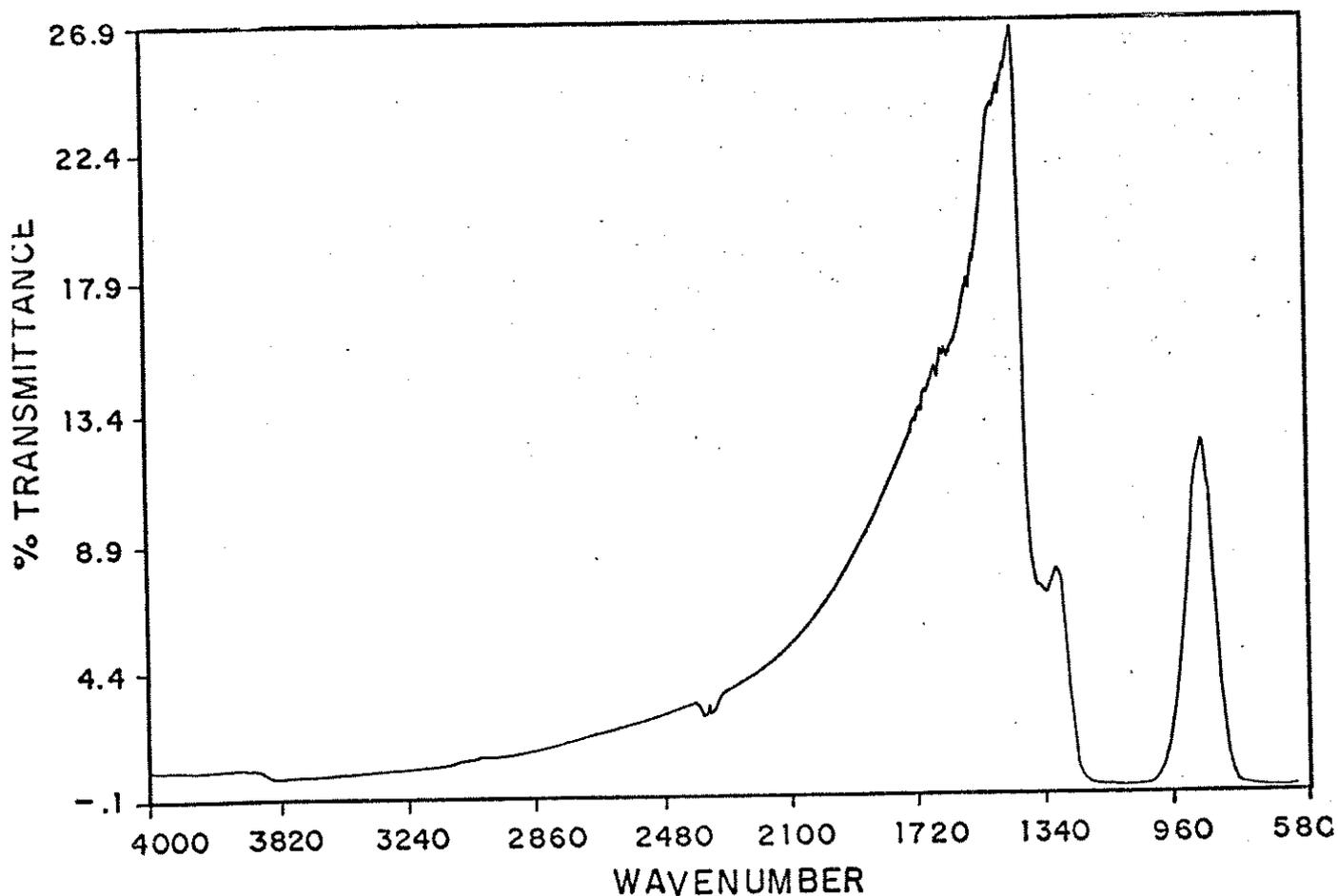


FIGURA (33)- Espectro IV. da pastila de 60 mg, da amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-I}$, tratada a 400°C por 15 horas em vácuo, seguido de oxidação.

A banda de sulfato covalente aparece aproximadamente em 1380 e 1375 cm^{-1} . Após exposição ao estireno obteve-se o espectro da figura 34.

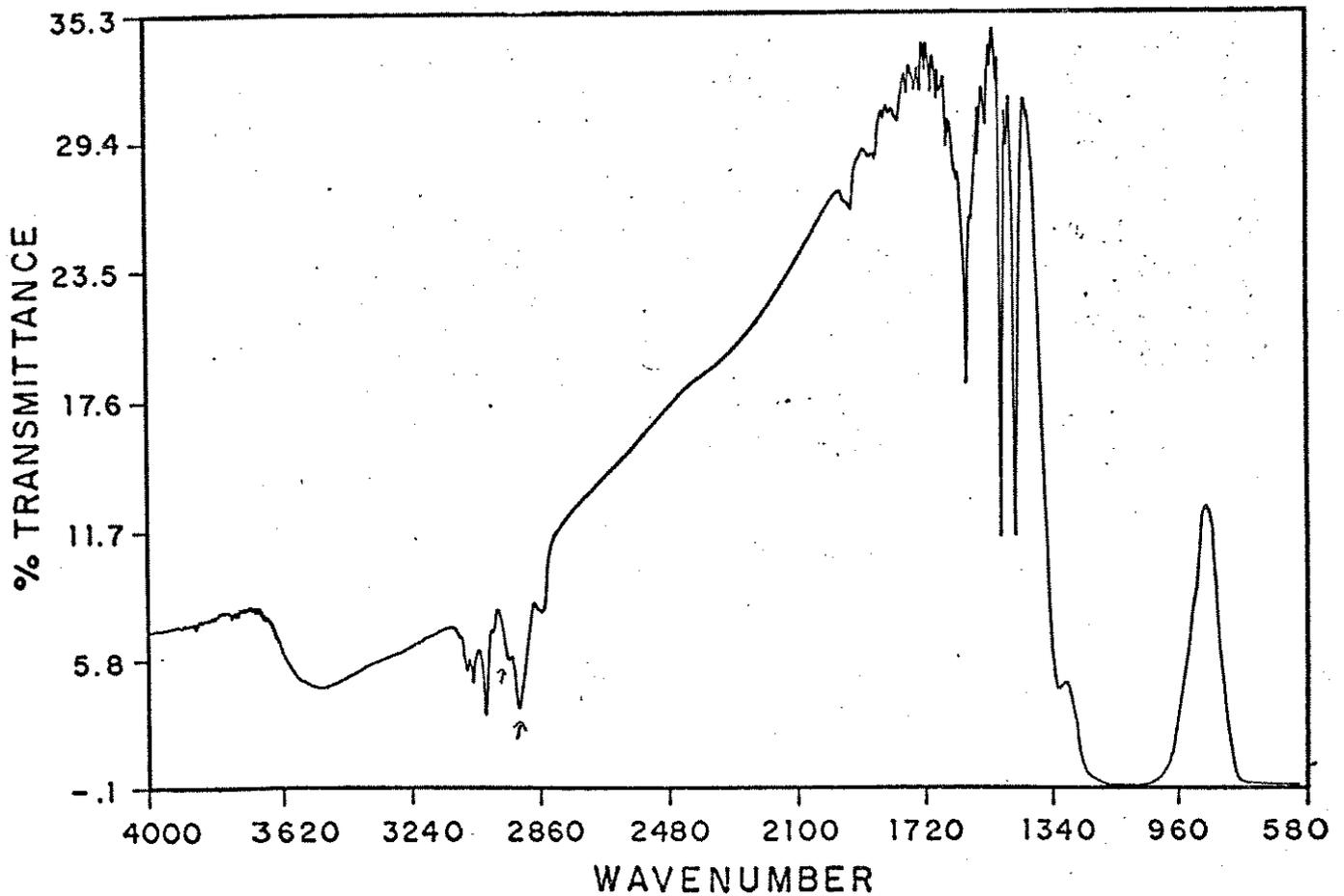


FIGURA (34) - Pastilha de ZrO_2-SO_4-I , da figura anterior, exposta a estireno.

TABELA (8) - VALORES DA ABSORBÂNCIA OBTIDOS DO ESPECTRO MOSTRADO NA FIGURA 34, PARA AS FREQUÊNCIAS 2920 E 2960 cm^{-1} .

| Frequência cm^{-1} | Absorbância A | Absorbância relativa A/m |
|-------------------------|------------------|-----------------------------|
| 2929 | 0,57 | 0,0091 |
| 2960 | 0,32 | 0,0054 |

A/m = Absorbância dividido pela massa da pastilha.

Observa-se a presença das bandas em 2960 (ombro pouco definido) e 2920 cm^{-1} do polímero formado na superfície do material. As absorbâncias para os picos em 2080 e 2020 cm^{-1} estão indicadas na tabela-8, comparando-se esses resultados com os discutidos na tabela-7 podemos perceber que o grau de polimerização nesse óxido foi menor.

Essas observações refletem a diferença de área dessas amostras, isto é, menor área implica em redução dos sítios de polimerização. Também deve-se levar em consideração que a amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-I}$ tem um menor conteúdo de sulfato que a amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIb}$ e a intensidade da banda 1380 cm^{-1} é menor.

IV.2.2.2.3. ZrO_2

No caso da amostra ZrO_2 com menos de 1% de SO_3 e área de $67\text{m}^2/\text{g}$ não foi verificada atividade catalítica na polimerização do estireno. O espectro de IV., após exposição ao estireno, não apresentou alterações.

Esses resultados indicam que a presença do íon sulfato é importante para a atividade do óxido de zircônio. Porém, outros fatores podem influenciar na atividade do óxido, como será discutido mais adiante.

VI.3. Tentativa de polimerização do etileno.

A partir dos resultados de polimerização do estireno, a amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIb}$ foi considerada a de melhor atividade, pois com um tratamento térmico não muito elevado (300 - 400°C) e com um tempo relativamente curto (2 horas) para ativação, observou-se, por espectroscopia de IV., bandas de poliestireno mais intensas e definidas (Figura 32). Por consequência, foi escolhida para se testar a atividade catalítica na polimerização do etileno.

Iniciamos, então, o estudo da polimerização de etileno nessa amostra a partir de uma pastilha de 30 mg da mesma, a qual foi submetida a tratamento de 400°C por 2 horas seguidos de oxidação, de onde obteve-se o espectro da figura 35.

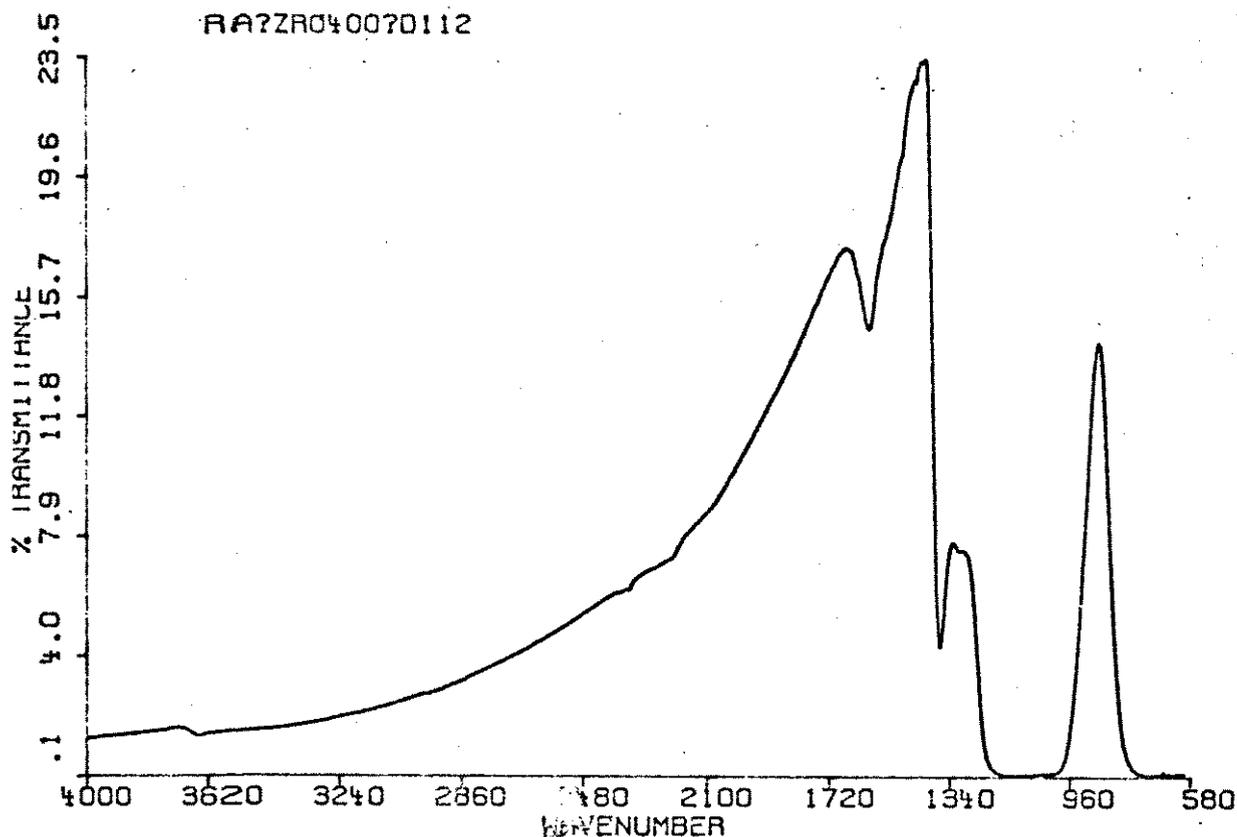


FIGURA (35)- Espectro IV. da amostra ZrO_2-SO_4-IIb , na forma de pastilha com 30 mg tratada a 400°C por 2 horas seguidos de oxidação.

Esse espectro reproduz o que foi observado para as amostras ZrO_2-SO_4-IIb , antes da polimerização do estireno, logo, esperava-se que ao ser exposta ao etileno, também ocorresse polimerização deste. Porém, ao ser exposta a 400 Torr de etileno por 30 minutos, o resultado observado por IV. foi o mostrado a seguir na figura 36.

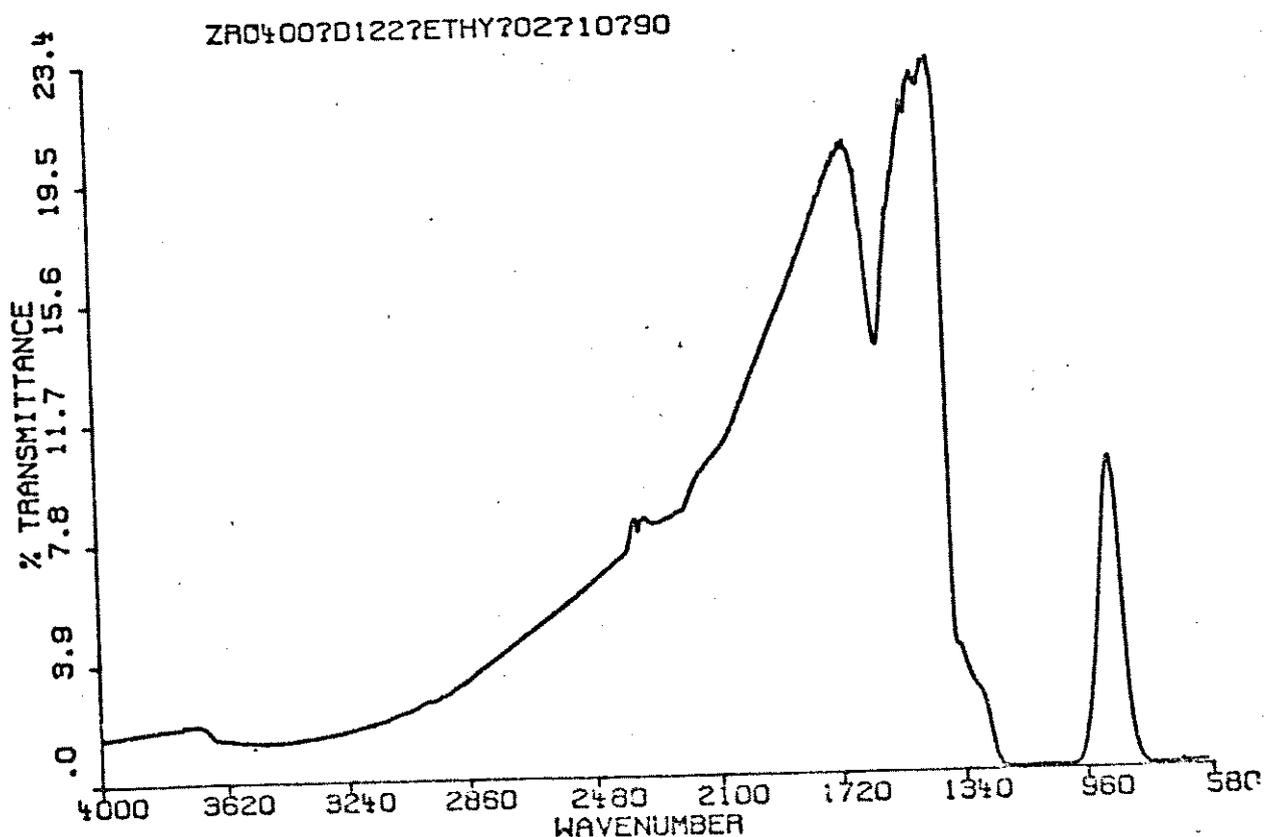


FIGURA (36)- Espectro IV. da amostra ZrO_2-SO_4-IIb , na forma de pastilha de 30 mg tratada a $400^\circ C$ por 2 h e seguido de oxidação na mesma temperatura e, então, exposta a 400 torr de etileno por 30 minutos.

O espectro não apresentou bandas de polimerização, mas a banda de sulfato covalente desapareceu. Esse resultado foi repetido após várias tentativas de polimerização do etileno. A primeira hipótese para explicar esse resultado foi a de que estaria ocorrendo contaminação pela presença de umidade no gás, porém, o sistema de secagem foi testado para a polimerização de etileno em TiO_2 e não foi observado contaminação. Portanto, esta hipótese foi descartada.

Concluimos que as condições de tratamento da amostra para polimerização de etileno deveriam ser alteradas. Contudo,

para a continuação deste trabalho, seria necessário conhecer mais sobre os mecanismos de inibição do catalisador, para que um novo tratamento fosse proposto. Com esse propósito voltamos para o estudo da polimerização de estireno em amostras de óxido de zircônio com atividade alterada.

IV. 4. Inibição do catalisador- amostra ZrO_2/SO_4-IIc

Discutiremos agora os resultados de polimerização observados para uma amostra ZrO_2-SO_4-IIb envelhecida por 1 ano, a qual chamaremos ZrO_2-SO_4-IIc . Os resultados serão comparados com os obtidos por uma amostra ZrO_2-SO_4-IIb de apenas 1 mês de envelhecimento.

A amostra ZrO_2-SO_4-IIc apresentou em seu espectro de IV. (após tratamento térmico) diferenças significativas em sua superfície com relação às amostras ZrO_2-SO_4-IIa e ZrO_2-SO_4-IIb . Ela também apresentou atividade catalítica muito inferior ao observado, anteriormente, para as amostras acima.

Pode-se observar na figura 37, o espectro de IV. obtido de uma pastilha de 42 mg da amostra ZrO_2-SO_4-IIc , após tratamento a $400^\circ C$ em vácuo.

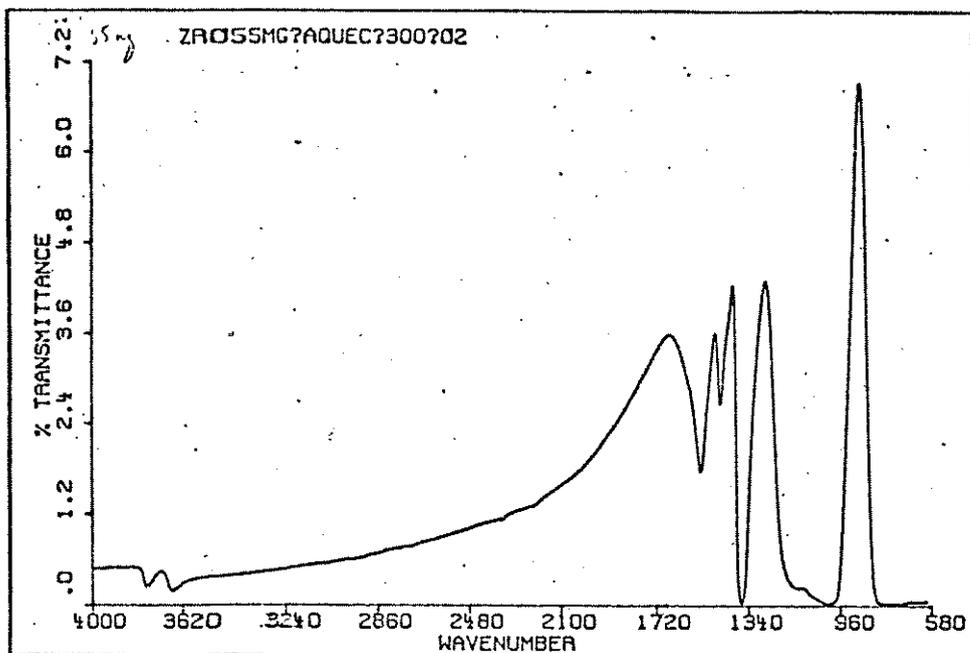


FIGURA (37) - Espectro IV. de uma pastilha de 42 mg, amostra ZrO_2-SO_4-IIc , tratada a $400^\circ C$ em vácuo por 2 h.

Nota-se a presença de duas absorções próximo a 3665 cm^{-1} e 3772 cm^{-1} , semelhante ao observado para o óxido de zircônio e atribuído a hidroxilas. A seguir, a figura 38 mostra a região, ampliada, de 2000 cm^{-1} a 740 cm^{-1} do espectro da mesma amostra:

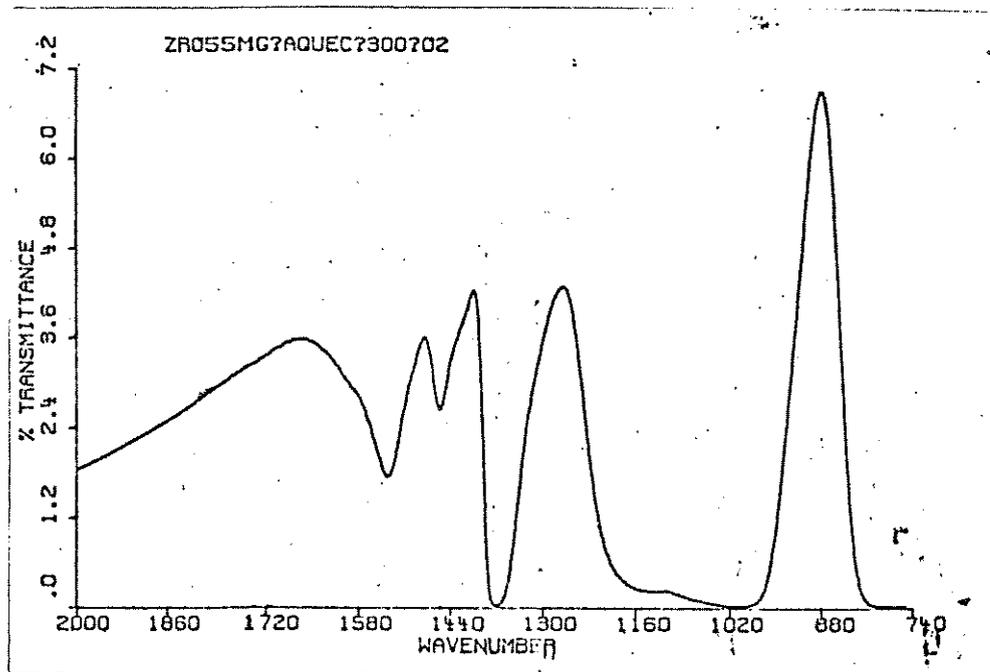


FIGURA (38) - Espectro IV na região de 2000 a 740 cm^{-1} referente ao resultado mostrado na figura 37.

Mostra-se bandas em 1606 , 1542 , 1510 e 1466 cm^{-1} , as quais são semelhantes às observadas para o ZrO_2 e que são atribuídas a espécies carbonatadas.

A amostra ZrO_2-SO_4-IIb (mais nova) apresentou o espectro IV., mostrado na figura 39, após o mesmo tratamento térmico sofrido pela amostra anterior:

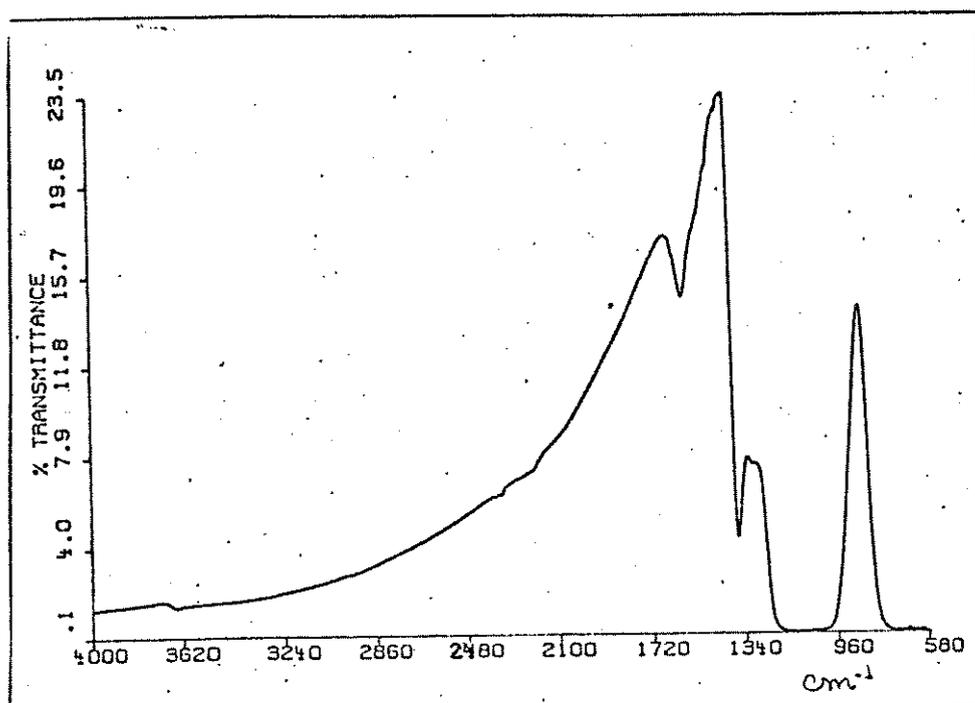


FIGURA (39) - Espectro IV. de uma pastilha de 40 mg, amostra ZrO_2-SO_4-IIb , tratada a $400^\circ C$ em vácuo por 2 h.

Nota-se a ausência de hidroxilas e espécies carbonatadas.

Quando a pastilha da amostra ZrO_2-SO_4-IIc foi exposta ao estireno, obteve-se o espectro mostrado pela figura 40-a. Comparou-se esse resultado, com o obtido para a pastilha da amostra ZrO_2-SO_4-IIb , a qual, ao ser exposta ao estireno apresentou o espectro da figura 40-b.

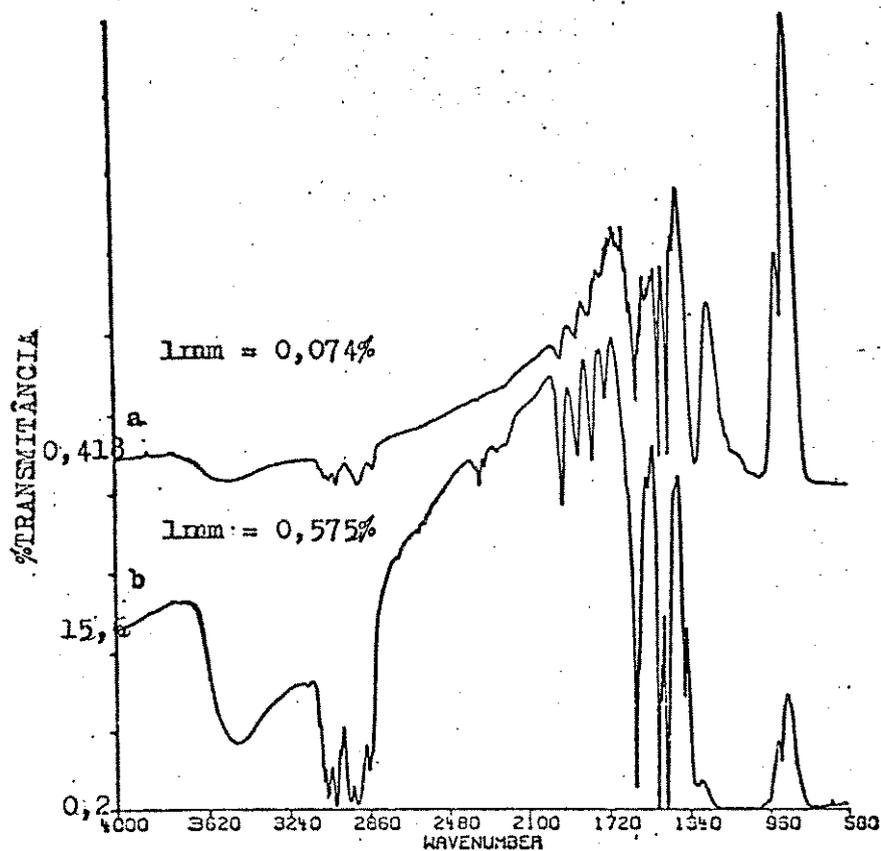


FIGURA (40)

a) pastilha 42 mg ZrO_2-SO_4-IIc exposta ao estireno após ser tratada a $400^\circ C$ por 2 h em vácuo.

b) pastilha de 40 mg da amostra ZrO_2-SO_4-IIb exposta ao estireno após ser tratada a $400^\circ C$ por 2 horas em vácuo

TABELA (9) - RELAÇÃO DAS ABSORBÂNCIAS OBTIDAS A PARTIR DO ESPECTRO DA FIGURA 40.

| Frequência cm^{-1} | Absorbância A | Absorbância relativa A/m |
|----------------------|---------------|--------------------------|
| ZrO_2/SO_4-IIc | | |
| 2920 | 0,59 | 0,014 |
| 2960 | 0,31 | 0,007 |
| ZrO_2-SO_4-IIb | | |
| 2920 | 1,88 | 0,047 |
| 2960 | 1,63 | 0,040 |

Comparando-se as absorbâncias das bandas em 2920 e 2930 cm^{-1} dos espectros obtidos das duas amostras (tabela 9), pode-se observar que no caso de ZrO_2-SO_4-IIb o valor obtido é maior que o

dobro da absorbância verificada para a amostra ZrO_2-SO_4-IIc . Isso significa que esta última amostra tem atividade inferior à primeira.

Observamos a seguir, o TGA da amostra ZrO_2-SO_4-IIc após 1 mês depois de preparada (Figura 41).

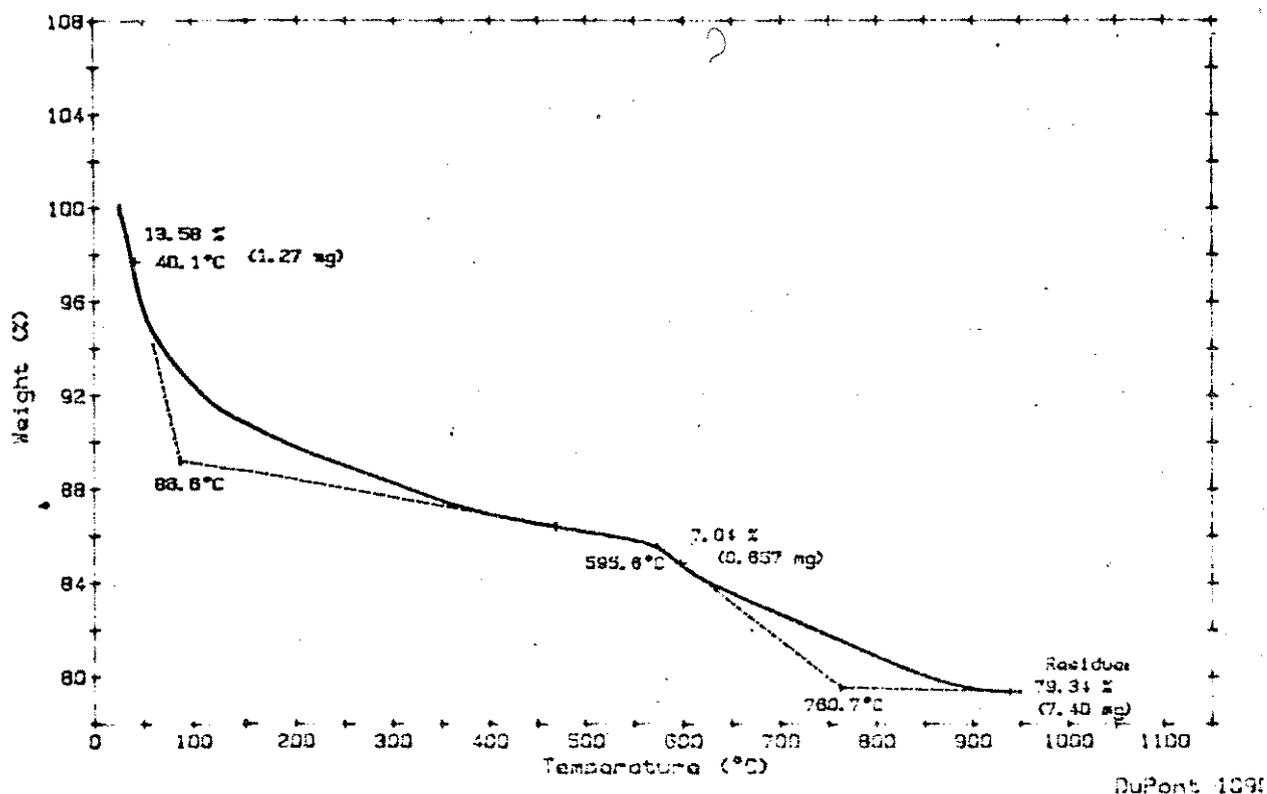


FIGURA (41)- TGA ($5^{\circ}C/min$) da amostra ZrO_2-SO_4-IIc (após 1 mês de preparada)

Nota-se que a amostra perde aproximadamente 13,58% de massa na faixa de temperatura entre 50 a 450°C. Uma segunda perda de massa é observável na faixa de temperatura 595,6 a 760,7°C, de 7%, a qual atribuímos ao sulfato. Essa mesma amostra, após 1 ano de envelhecimento, apresentou o seguinte TGA:

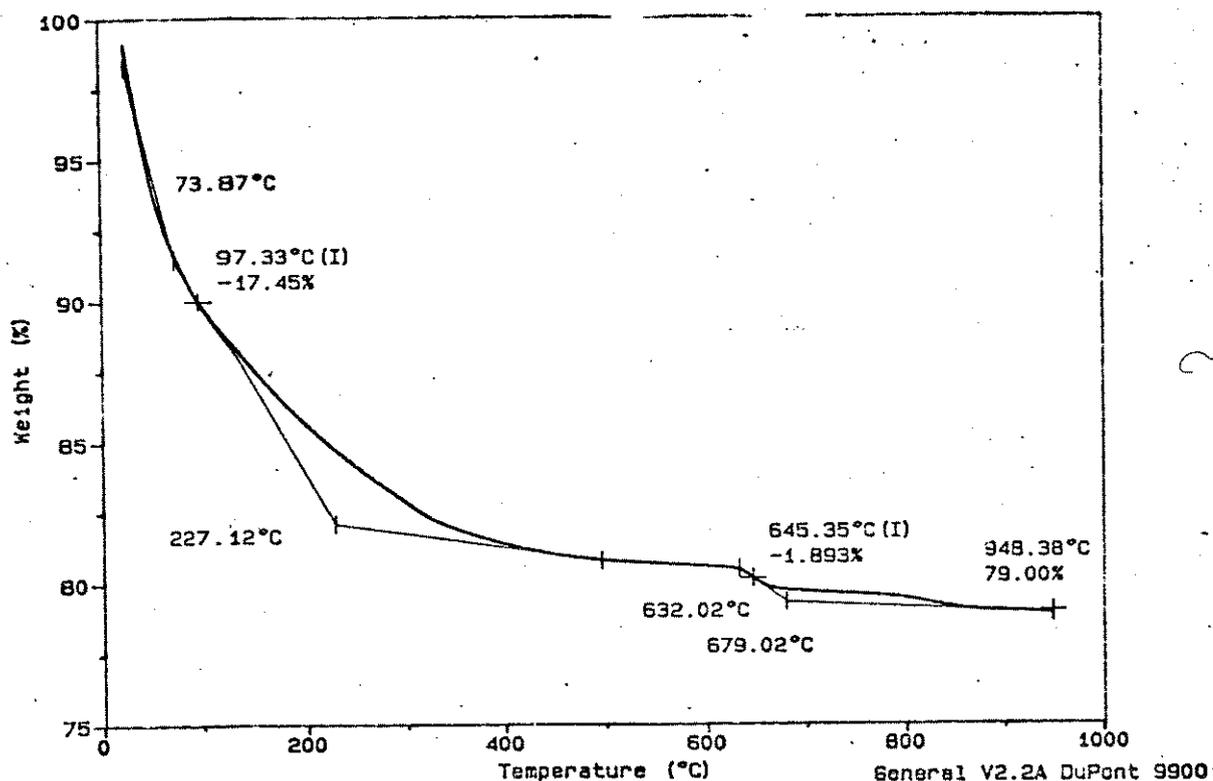


FIGURA (42)- TGA (5°C/min) da amostra ZrO₂-SO₄-IIc (após 1 ano de preparada)

A primeira perda de massa fica em torno de 17,45% e ocorreu na faixa de 50 a 500°C. A segunda perda de massa ocorreu entre 632 a 679°C e é aproximadamente de 1,89%, sugerindo que a maior parte do íon sulfato teria saído junto com a água, na primeira perda de massa.

O raio-X da amostra ZrO₂-SO₄-IIc não indicou cristalinidade, e o mesmo foi observado após a amostra ser tratada a 400°C na cela. A área superficial encontrada para esta amostra foi de 245m²/g.

Essas observações levam-nos a concluir que a amostra sofreu alterações no seu conteúdo de sulfato, e na atividade catalítica, porém sua área e cristalinidade não mudaram.

A atividade catalítica está relacionada com a presença de sítios ácidos⁽⁴⁾ e estes são dependentes da presença de sulfato. Sendo que as espécies carbonatadas ou hidroxilas

estariam, provavelmente, competindo por essas posições na superfície da pastilha. Davanzo *et alii*⁽⁴⁾, ao estudarem a polimerização em óxido de titânio, relataram que o sítio ativo é o titânio, cuja acidez o íon sulfato aumenta. Quando a amostra ainda não sofreu tratamento térmico na cela, esses sítios ficam ocupados pela água e também por outras espécies. No caso da amostra envelhecida, deve ocorrer alterações nos grupos sulfatos da superfície e ocorre, também, liberdade para adsorção de outras moléculas, que podem, por sua vez, interagir com os grupos de sulfato na superfície. Lee *et alii*⁽⁴⁷⁾ verificaram que esse tipo de sulfato, na superfície $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$, é muito reativo. Observaram, ainda, que este somente sairá do óxido à temperatura acima de 500°C , porém quando a amostra é pré-tratada com amônia ou piridina, ocorre reação com o íon sulfato e observa-se:

a) mudanças na estrutura dos grupos sulfatos da superfície e nos sítios ácidos ;

b) o grupo sulfato é removível à temperatura inferior a de sua decomposição.

As alterações acima foram, também, observadas para a amostra envelhecida, inclusive na estrutura dos grupos sulfatos. Podemos notar que no espectro da figura 33, o qual representa a amostra $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4\text{-IIc}$ após tratamento térmico a 400°C , a banda de sulfato covalente aparece muito separada da banda larga de sulfato iônico, diferentemente do que foi observado para todas as outras amostras do óxido. O que pode indicar que o íon sulfato está saindo da amostra a uma temperatura inferior à de sua decomposição como, também, pode ser verificado pelo TGA (figuras 42). Outra evidência ocorreu quando a pastilha desta amostra, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIc}$, foi tratada na cela a 400°C em vácuo. Formou-se nas paredes da cela um embaçamento causado pela condensação de vapor vindo da pastilha, o qual desapareceu com a evacuação contínua.

Esses resultados indicam que a inibição da atividade catalítica decorreu da perda de sulfato pela amostra durante o

tratamento da pastilha e de alterações nos sítios de polimerização devido à presença de espécies carbonatadas, as quais podem ter sido formadas da reação de resíduos (da preparação ou do ar) com o sulfato do óxido.

Para avaliar a diferença na superfície dessas amostras, foi feita uma investigação dos sítios ácidos usando piridina como molécula sonda.

IV.5. Estudo com piridina dos sítios ácidos.

A acidez das amostras de ZrO_2-SO_4-IIc e ZrO_2-SO_4-IIb foi estudada por espectroscopia IV. usando piridina como molécula sonda. Na figura 43-a temos o espectro da amostra mais nova, tratada a $400^\circ C$ em vácuo. Já na 43-b o espectro da mesma amostra foi obtido após a exposição à piridina.

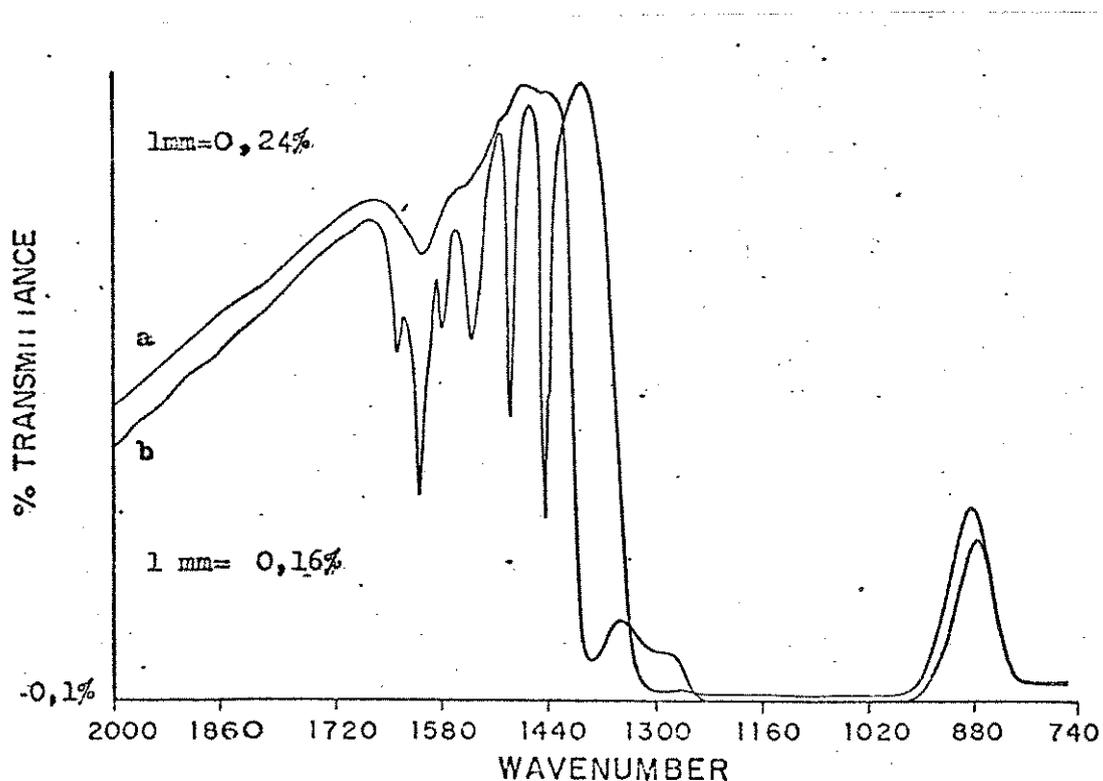


FIGURA (43)- Amostra ZrO_2-SO_4-IIb - pastilha de 38 mg.

a) tratada a $400^\circ C$ por 2 horas em vácuo.

b) exposta à piridina por uma hora, seguido de evacuação por 30 minutos a temperatura ambiente e, então, tratamento a $100^\circ C$ por 1 hora em vácuo.

As atribuições feitas à piridina foram baseadas nos dados fornecidos por Parry⁽²¹⁾ (tabela- 2) e nos trabalhos de Lee *et alii*⁽⁴⁷⁾ para Fe_2O_3/SO_4 e de Komanov *et alii*⁽²⁷⁾ para o ZrO_2/SO_4 .

A banda em 1542 cm^{-1} indica a presença de sítios de Bronsted (indicada com uma seta no espectro), essa absorção não se modificou quando se repetiu o experimento para a mesma amostra. Para o Fe_2O_3/SO_4 , ela foi observada em 1540 cm^{-1} e, para o ZrO_2/SO_4 , preparado por Komanov *et alii*⁽²⁷⁾, aparece em 1538 cm^{-1} .

Além dos sítios de Bronsted, também encontrou-se sítios de Lewis muito bem caracterizados pelas bandas em 1612 e 1450 cm^{-1} , que são muito próximos às encontradas para o óxido de ferro em 1610 e 1450 cm^{-1} . Porém, se comparado com os resultados de Komanov *et al*⁽²⁷⁾ - 1443 e 1607 cm^{-1} - há, nas posições de bandas de nossa amostra, deslocamento para frequências mais altas.

A banda em 1489 cm^{-1} é característica de sítios de Bronsted e Lewis, e foi observada, para o óxido de ferro, em 1490 cm^{-1} e, para o ZrO_2/SO_4 ⁽²⁷⁾, em 1487 cm^{-1} .

A seguir, tem-se a seqüência dos espectros obtidos para a amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIc}$ (52,2mg), após tratamento térmico a 400°C (Figura 44-a) e depois de tratamento com piridina (Figura 44-b).

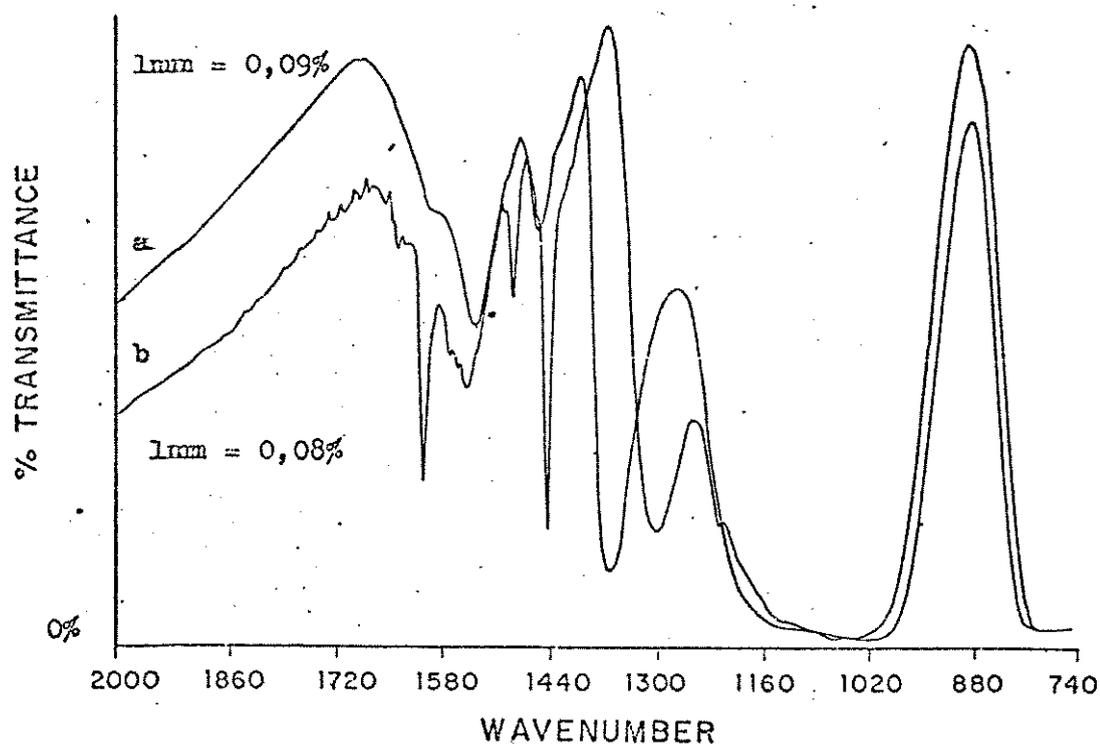


FIGURA (44)- Espectro IV. da amostra $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4\text{-IIc}$ - pastilha de 52mg.
a) mesmo tratamento descrito para 43-a
b) mesmo tratamento descrito para 43-b

É importante notar que o espectro obtido após tratamento térmico (Figura 44-a) reproduz, com exatidão, o resultado citado anteriormente para a mesma amostra, figura 38. Confirmando, assim, que as condições experimentais estão sendo mantidas e que está ocorrendo reprodutibilidade dos resultados.

Na análise do espectro de IV. da amostra ZrO_2-SO_4-IIc após exposição de piridina, figura 44-b, a banda que foi atribuída ao carbonato está em 1553 cm^{-1} .

As bandas características de sítios de Lewis não foram alteradas, aparecem em 1612 e 1455 cm^{-1} . No caso dos sítios de Bronsted, observa-se na região de 1540 cm^{-1} , apesar de estar um pouco mascarado pela banda larga centrada em 1553 cm^{-1} , que não há indícios de sítios de Bronsted.

Para melhor comparar os dois resultados, relacionou-se na tabela-10 a absorção de cada uma das bandas citadas para ambos os espectros das figuras 44-b e 43-b.

TABELA (10) - ABSORBÂNCIAS OBTIDAS PARA AS BANDAS DE PIRIDINA NOS ESPECTROS DAS FIGURAS 43-b E 43-b.

| ν cm^{-1} | A | A/m 10^4 | ν cm^{-1} | A | A/m 10^4 | Atribuição |
|---|---------------------------------|------------|---|-------|------------|------------|
| Amostra ZrO ₂ /SO ₄ -IIc | | | Amostra ZrO ₂ /SO ₄ -IIB | | | |
| 1644 | 0,086 | 1,64 | 1642 | 0,155 | 4,01 | Py |
| 1612 | 0,436 | 8,37 | 1612 | 0,396 | 10,2 | Py-L |
| ---- | ---- | ---- | 1585 | 0,158 | 4,10 | Py + Py- |
| 1553 | Banda referente ao carbonato | | | | | |
| ---- | ---- | ---- | 1542 | 0,185 | 4,79 | Py-B |
| 1493 | 0,204 | 3,91 | 1489 | 0,313 | 8,10 | Py-B Py- |
| 1451 | 0,699 | 13,4 | 1445 | 0,510 | 13,2 | Py-L |

A= absorvância A/m = absorvância relativa
Py piridina adsorvida fisicamente

Py-L piridina adsorvida em sítios de Lewies.

Py-B piridina adsorvida em sítios de Bronsted.

A absorvância relativa da banda em 1493 cm^{-1} para a amostra ZrO₂-SO₄-IIc foi de 3,91 e para a amostra mais nova de 8,10. Esta diferença pode estar relacionada com a ausência de sítios de Bronsted na amostra ZrO₂-SO₄-IIc, normalmente esta banda possui forte intensidade no espectro de IV. de superfícies com sítios de Bronsted⁽²¹⁾.

As bandas indicativas de acidez de Lewis (1612 e 1445 cm^{-1}) da amostra mais nova têm absorção relativa semelhante às bandas (1612 e 1451 cm^{-1}) da amostra ZrO₂-SO₄-IIc, como pode ser observado na tabela-10. Esta última absorção, 1451 cm^{-1} , aparece desviada 6 cm^{-1} da obtida para a amostra mais nova, 1445 cm^{-1} . Essa variação pode estar relacionada com a força do sítio ácido de

Lewis, que pode ser mais intensa na amostra ZrO_2-SO_4-IIc .

As absorções em 1644 cm^{-1} para esta amostra e em 1642 cm^{-1} para a mais nova, referem-se à piridina adsorvida fisicamente.

IV.6. Discussão dos mecanismos envolvidos na polimerização do estireno em ZrO_2-SO_4 .

Tem-se a seguir, na figura 45, o espectro do filme de poliestireno, obtido em nosso laboratório através de aparelho Specord M-80.

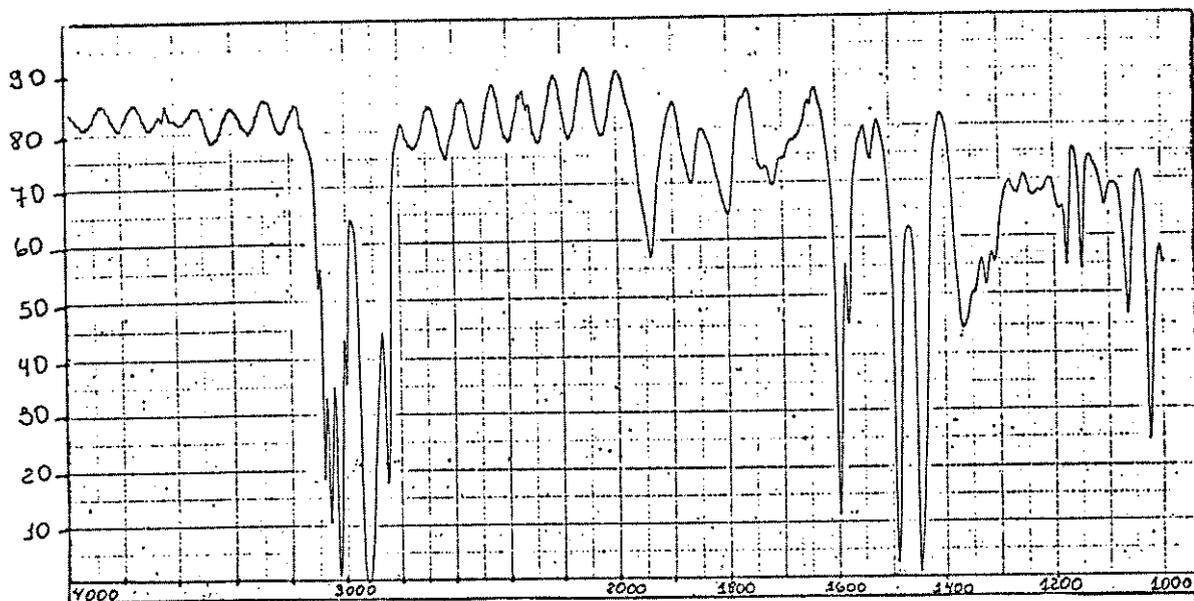


FIGURA (45)- Espectro IV. do filme de poliestireno.

Comparando-se esse espectro com o obtido na figura 32, para o polímero formado na superfície do óxido ZrO_2-SO_4-IIb , pode-se observar bandas adicionais para o segundo. Na tabela-10, a seguir, temos as principais bandas encontradas para o polímero no óxido e as bandas do filme de poliestireno.

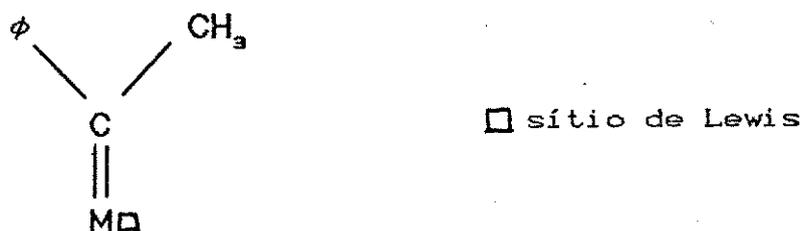
TABELA (11) - ABSORÇÕES DO ESPECTRO IV. DO POLIESTIRENO E DO POLÍMERO DE ESTIRENO OBTIDO NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA ZrO_2-SO_4-IIb (FIGURA 32)

| Nosso polímero ν cm^{-1} | Poliestireno ν cm^{-1} | Atribuições (8) (41) |
|------------------------------------|------------------------------------|---|
| 3110, 3090, 3070, 3030, 3005 | 3100, 3070, 3050, 3020, 3000 | estiramento C-H insaturado (aromático) |
| 2960 | ----- | ν_{ass} C-H de -CH ₃ |
| 2920 | 2920 | ν_{ass} C-H de -CH ₂ - |
| 2870 | ----- | ν_s C-H de -CH ₃ |
| 2850 | 2840 | ν_s C-H de -CH ₂ - |
| 1945, 1870, 1800, 1750 | 1945, 1870, 1800, 1740, 1720 | bandas de aromático monosubstituído |
| 1625 | ----- | * |
| 1600, 1580 | 1600, 1580 | estiramento da ligação C-C do aromático |
| 1555 | ----- | * |
| 1540 | 1540 | ν C-C de aromático |
| 1530, 1520 | ----- | * |
| 1490 | 1490 | ν C=C de aromático |
| 1475 | ----- | δ_{ass} C-H de -CH ₃ |
| 1455 | 1450 | δ_{ass} C-H de -CH ₂ - |
| 1375 | ----- | δ_s C-H de -CH ₃ |
| 1435 | ----- | * |
| 910 | 910 | δ_s C-H de anel aromático. |

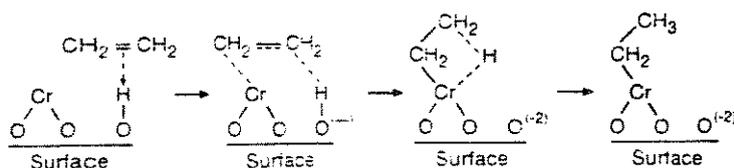
* Absorções que não aparecem para o espectro do filme de poliestireno.

Algumas absorções, indicadas na tabela, foram atribuídas a interações com o catalisador e também foram citadas por Davanzo *et alii*⁽⁴⁾ para o TiO₂.

Na parte de introdução, discutiu-se o mecanismo proposto por esses autores, para a formação do polímero na superfície do óxido de TiO₂⁽¹¹⁾. Destaca-se aqui a semelhança entre os resultados de polimerização dos dois óxidos (ZrO₂/SO₄ e TiO₂/SO₄): as absorções em 2960 e 2870 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H de CH₃, e em 1475 e 1375 cm⁻¹, atribuídas às deformações angulares assimétrica e simétrica do CH₃ (as quais não são observadas para o filme de poliestireno). Pode-se, assim, assumir a formação na etapa inicial de polimerização da espécie I, da mesma forma que foi feito para o TiO₂⁽¹¹⁾.



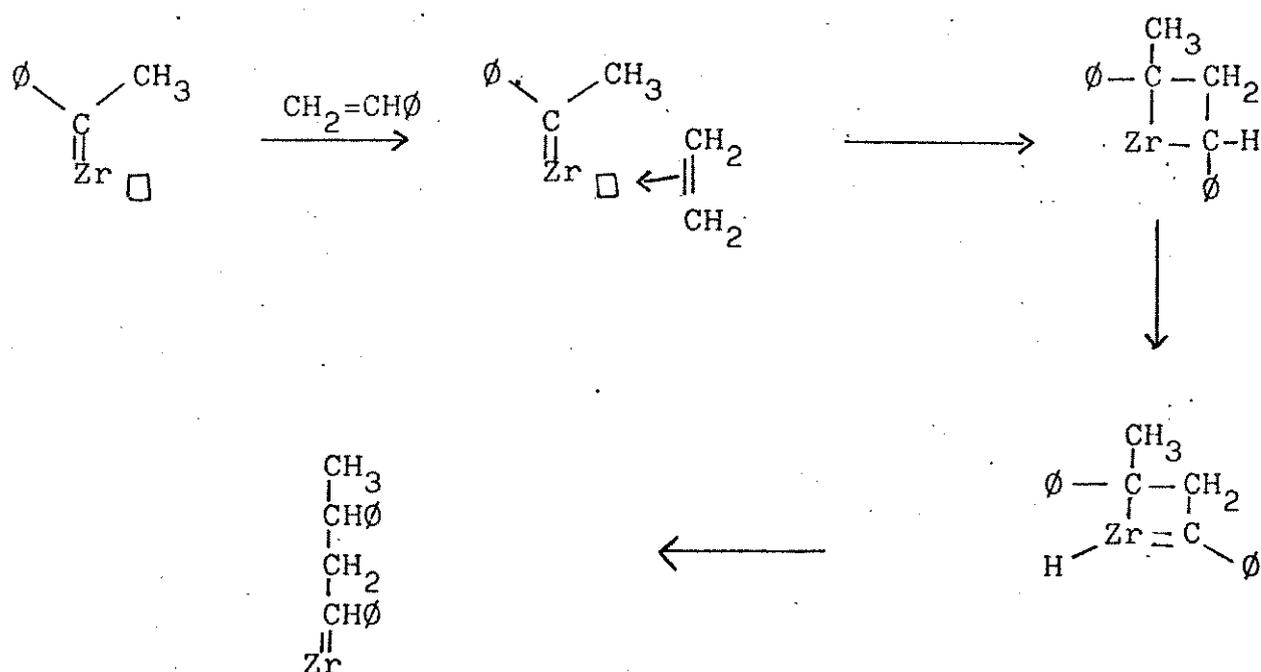
A presença da absorção atribuída ao grupo -CH₃, também foi observada para o catalisador de Phillips (Cr/SiO₂) por Lana *et alii*⁽⁴⁸⁾ por volta de 2965 cm⁻¹. Esses autores investigaram a polimerização de etileno em Cr/SiO₂ e discutiram o seguinte mecanismo para a etapa inicial de polimerização:



Essa reação propõe que um átomo H seja fornecido para formar um grupo etil no início da polimerização. A fonte de H proposta seria um grupo silanol e, de acordo com esses autores, a migração do próton seria causada pela adsorção do etileno. A justificativa é que somente quando a densidade eletrônica na esfera do cromo aumenta, pela presença dos elétrons π do etileno, o próton poderá migrar de forma favorável.

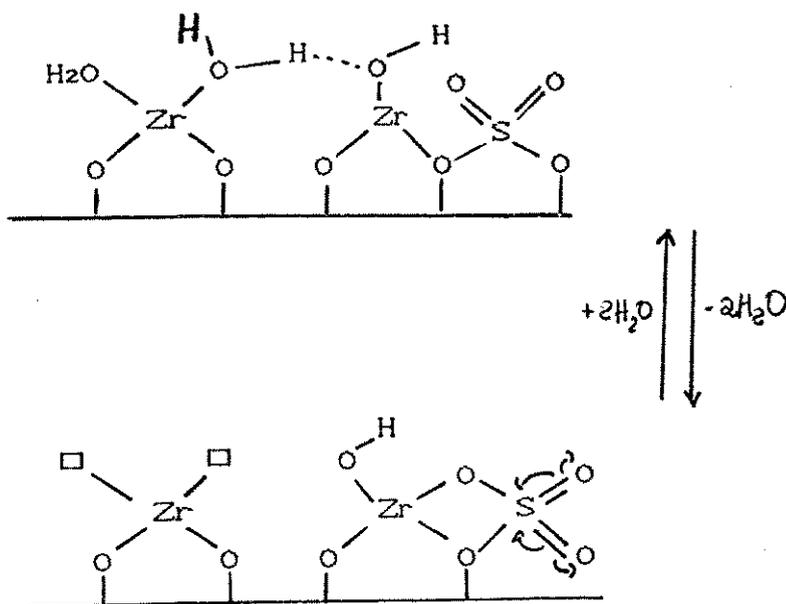
Segundo essas idéias, os resultados sobre a presença de sítios de Brønsted na superfície do catalisador e a importância desses para obter bons resultados de polimerização do estireno indicariam, provavelmente, que estes estariam envolvidos na formação dessa primeira espécie para o ZrO_2/SO_4 como fonte de H.

A partir dessa primeira etapa, o mecanismo para a propagação da reação de polimerização deve ser semelhante ao atribuído para o TiO_2 ⁽¹¹⁾, esse pode ser observado a seguir com adaptação para o óxido de zircônio:



Para que essa etapa de propagação ocorra, é necessário a presença de dois sítios de Lewis disponíveis. Como foi discutido anteriormente, o íon sulfato tem um papel muito importante na existência e força da acidez destes sítios.

Com base no modelo proposto por Tanabe *et alii*⁽²⁶⁾ para a formação de sítios de Lewis em óxido de ferro contaminado com sulfato, propôs-se o seguinte modelo para a formação de dois sítios de Lewis na superfície do ZrO_2-SO_4 :



A partir da formação desses sítios, o sulfato ligado covalente agiria de forma a aumentar a acidez nestas posições, por indução, favorecendo a interação com os elétrons π da olefina.

V. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, permitiram-nos chegar às conclusões que apresentaremos a seguir:

1) O óxido de zircônio contaminado com sulfato pode polimerizar o estireno.

2) Amostras com conteúdo de sulfato de 0,78% não polimerizam o estireno.

3) O melhor resultado de polimerização foi observado para uma amostra de ZrO_2 com aproximadamente 10% de sulfato, ativada a $400^\circ C$ por duas horas em vácuo.

4) Ocorre desativação da amostra com o envelhecimento, na qual são observadas, no espectro de infravermelho da pastilha tratada, absorções características de hidroxilas e de espécies carbonatadas.

5) Estudos feitos com piridina indicaram que na amostra envelhecida não aparece sítios de Bronsted, isto é, centros doadores de prótons H^+ , embora ocorra bandas de hidroxilas no espectro infravermelho.

6) A polimerização de estireno em óxido de zircônio é semelhante ao descrito para o óxido de titânio, onde foram observadas no espectro infravermelho do polímero, na superfície da pastilha, bandas de grupos metila atribuídas ao final da cadeia destes.

No que diz respeito à técnica utilizada para o estudo do catalisador, podemos concluir que:

1) Ocorreu reprodutibilidade dos resultados;

2) Quanto aos espectrômetros utilizados, constatamos que o FTIR é o que melhor resolve os problemas de espalhamento e de tempo de medida, como já discutido na introdução.

3) A maior dificuldade encontrada durante os experimentos foram:

a) manutenção da vidraria.

b) controle das fontes de contaminação.

VI - BIBLIOGRAFIA

- 1) E. Guglielminotti, *Langmuir* 6, 1455 (1990).
- 2) V. Bolis, C. Morterra, M. Volante, L. Orio and B. Fubini, *Langmuir* 6, 695 (1990)
- 3) A. A. Davydov, *Kinetics and Catalysis* 31(3), 571 (1990).
- 4) C. U. Davanzo, N. Sheppard and F. Al-Mashta, *Spectrochimica Acta* 41A, 263 (1985).
- 5) J. B. Peri in "Catalysis" eds. J. R. Anderson and M. Boudart, (Springer Verlag, Heidelberg, 1984)
- 6) D. C. Andrews in "Analytical Applications of Spectroscopy", (Royal Soc. of Chem., 1988). eds. C. S. Creaser and A. M. C. Davies.
- 7) A. T. Bell in "Vibrational Applications of Spectroscopy", (Plenum Press, N. Y., 1987) eds. J. T. Yates and T. E. Madey.
- 8) FT-IR Theory , Editado pela Nicolet , Part number 269-721903.
- 9) E. K. Riedel in "Concepts in Catalysis" (Academic Press, London, 1967).
- 10) C. U. Davanzo, N. Sheppard and F. Al-Mashta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* , 1258 (1983)
- 11) C. U. Davanzo, N. Sheppard and F. Al-Mashta, *Materials Chem. Phys.* 13, 315 (1985).
- 12) L. Kiominoda, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 1991.

- 13) K.J. Ivin, J.J. Rooney and C.D. Stewart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 604 (1978).
- 14) G. Ghiotti, E. Garrone, S. Coluccia, C. Morterra and A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1032 (1979).
- 15) P. Cossee, *J. of Catalysis* 3, 80 (1964).
- 16) G. Ghiotti, E. Garrone and A. Zecchina, *J. of Mol. Catalysis* 46, 61 (1988).
- 17) C. Morterra, A. Chiorino, A. Zecchina and E. Fisicaro, *Gazz. Chim. Italiana* 109, 691 (1979).
- 18) K. I. Khadzhiivanov and A. A. Davydov, *Kinetics and Catalysis* 29(2), 398 (1988).
- 19) J. R. Sohn and H.J. Kim, *J. of Catalysis* 101, 428 (1986).
- 20) K. Tanabe in "Solid acids and bases", (Academic Press, London, 1970).
- 21) E.P. Parry, *J. of Catalysis* 2, 371 (1963)
- 22) W. Oliveira, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, (1974).
- 23) C. Morterra, V. Bolis and E. Fisicaro, *Colloids and Surfaces* 41, 177 (1989).
- 24) M. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1149 (1989).
- 25) O. Saur, M. Bensitel, A.B. Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp and B. A. Morrow, *J. of Catalysis* 99, 104 (1986).

- 26) A. Kayo, T. Yamaguchi and K. Tanabe, *J. of Catalysis* 83, 99 (1983).
- 27) M. F. Sinilo, E.A. Stepanova and V.S. Komarov, *Kinetics and Catalysis* 30(5), 1041 (1989).
- 28) T. Tanabe and M. Tomita, *Surface Science* 220, 333 (1989).
- 29) Y. Nakano, T. Iizuka, H. Hattori and K. Tanabe, *J. of Catalysis* 57, 1 (1979).
- 30) N.B. Jackson and J.G. Ekerdt, *J. of Catalysis* 126, 31 (1990).
- 31) J.R. Sohn and H.W. Kim, *J. of Mol. Catalysis* 52, 361 (1989).
- 32) V. S. Komarov and M. F. Sinilo, *Kinetics and Catalysis* 29(3), 605 (1988).
- 33) R. Ciola in "Fundamentos da catálise", (Universidade de São Paulo, 1981).
- 34) T.P. Spasibenko, *Russian J. of Inorg. Chem.* 12, 24 (1979).
- 35) A.M. Chekmarev, L.G. Molokanova, L.P. Kharlambus and G.A. Yagodin, *Russian J. of Inorg. Chem.* 23(10), 1474 (1978).
- 36) F.G.R. Gimblett, A. Hussain and K.S.W. Sing, *J. of Thermal Analysis* 34, 1001 (1988).
- 37) K. Nakamoto in "Infrared spectroscopy of inorganic and coordination compounds" (2nd ed, John Wiley-Sons, London and New York, 1969).
- 38) T. Mitsuhashi, M. Ichihara and V. Tatsuke, *J. Am. Ceram. Soc.* 57, 97 (1974)

- 9) M.L.V. Blanco, M. V. Regi, A.M. Arjona and E. G. Rus, *Anales e Quimica* 76, 218 (1979).
- 10) T. Sato, F. Ozawa, T. Nakamura, H. Watanabe and S.I. Koma, *Thermochimica Acta* 34, 211 (1979)
- 11) D. Cardoso in "Introdução a catalise Heterogênea", Universidade Federal de São Carlos, 1987).
- 12) W. Hertl, *Langmuir* 5, 96 (1989).
- 13) N.E. Tret'yakov, D.V. Pozdnyakov, O.M. Oranskaja and V.N. Filimonov, *Russian J. of Phys. Chem.* 44(4), 596 (1970).
- 14) M. Bensitel, V. Moravek, J. Lamotte, O. Saur and J.C. Lavalley, *Spectrochimica Acta* 43A, 1487 (1987).
- 15) J. Kondo, H. Abe, Y. Sakata, K. Maruja, K. Domen and T. Onishi, *J. Chem. Soc. of Faraday Trans. I* 84(2), 511 (1988).
- 16) C.S. Dalal and J.E. Kline, *Tappi* 57(5), 91 (1974).
- 17) J.S. Lee and D.S. Park, *J. of Catalysis* 120, 46 (1989).
- 18) W.K. Jozwiak, I.G.D. Lanna and R. Fiedorow, *J. of Catalysis* 121, 183 (1990).