Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Zircônia Céria Mesoporosa para Células de Combustível e Catalisadores

Vinicius Roberto de Sylos Cassimiro

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini (Orientadora) (IFUSP)
Profa. Dra. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori (IFUSP)
Prof. Dr. Eliezer Ladeia Gomes (UNIFESP)

São Paulo
2015

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Cassimiro, Vinicius Roberto de Sylos

Zircônia céria mesoporosa para células de combustível e catalisadores. São Paulo, 2015.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Aplicada.

Orientador: Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini

Área de Concentração: Estrutura dos Líquidos e Sólidos : Cristalografia

Unitermos: 1. Materiais nanoestruturados; 2. Zircônia céria; 3.Mesoporo; 4. SOFC; 5. Catalisadores; 6. Dilatador de estrutura.

USP/IF/SBI-129/2015

À família

Neologismo

Beijo pouco, falo menos ainda.
Mas invento palavras
que traduzem a ternura mais funda
E mais cotidiana.
inventei, por exemplo, o verbo teadorar.
Intransitivo
Teadoro, Teodora.

(Manuel Bandeira)

Agradecimentos

Apenas com auxílio podemos crescer e evoluir. Sou muito grato a todos que contribuíram para o meu desenvolvimento, em especial:

- à minha orientadora, Dra. Márcia Fantini, que, pelo agradável convívio e pela abundante compreensão, tornou a realização deste trabalho uma tarefa prazerosa;

- aos colegas do Instituto de Física: Rebeca, Paulo, Gabriel, Francisco e Gustavo, cujas amizades foram o maior fruto desta pesquisa;

- aos técnicos: Antônio Carlos, Sérgio, Tarsis, Dennys e Alfredo, que, com disponibilidade, solicitude e conhecimentos muito contribuíram para a realização das medidas experimentais;

- à Lia pelo sorriso permanente;

- à minha família pelo suporte emocional, incentivo e amor doados por toda a trajetória que culminou neste trabalho. Em particular à Celma pela educação, à Modesta pela revisão (e muito mais!), à Teca ainda não sei pelo que e à Juliana pela vida;

- e a Deus pela Fé à qual fui presenteado.

Resumo

Os materiais à base de céria (CeO_2) e zircônia (ZrO_2) estão presentes em diversas aplicações tecnológicas, destacando-se como anodo de células de combustível de óxido sólido (SOFC) e em catálise, tanto para a produção de hidrogênio, como na automotiva (Three-Way Catalysis). A solução sólida $Zr_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ é de especial interesse, pois apresenta melhor estabilidade térmica e maior capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), quando comparada com os óxidos não dopados. Os materiais mesoporosos (poros de 2 a 50 nm) possuem elevada área superficial e permeabilidade a gases, características estas importantes para o desempenho das SOFCs e dos processos de catálise. Neste trabalho, zircônia-céria ($Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$) mesoporosa foi sintetizada pelo processo sol-gel, utilizando, como precursores, os cloretos inorgânicos ($ZrCl_4$ e $CeCl_3.7H_2O$), o copolímero em bloco P123 ($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$) como direcionador de estrutura e o TIPB (tri-isopropil-benzeno) como agente dilatador. A solução passou por tratamento hidrotérmico durante 48h a 80°C, com posterior calcinação a 400°C para a remoção do polímero, resultando no óxido cristalizado. Na análise foram utilizadas as técnicas: difração de raios X em alto ângulo (XRD), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), isotermas de adsorção de nitrogênio (NAI) e microscopia eletrônica de varredura e transmissão (SEM e TEM). Os resultados mostraram que o material possui elevada área superficial ($\approx 110\ m^2/g$), mesoporos de várias dimensões, atingindo valores médios em torno de 30 nm, fase majoritariamente cúbica Fm3m e, em menor proporção, tetragonal $P4_2/nmc$. As micrografias revelaram que o óxido está totalmente nano-cristalizado, com os poros tipo fendas e uma mesoporosidade secundária com distribuição de tamanhos menor e mais estreita. Quatro amostras foram sintetizadas com diferentes razões em massa TIPB/P123 (0, 1, 2 e 4), de forma que foi possível verificar um aumento na dimensão dos poros devido à inclusão do dilatador. As demais propriedades estruturais e morfológicas mantiveram-se inalteradas entre todas as amostras, mesmo com diferentes quantidades de TIPB.

Palavras-chave: Materiais nanoestruturados, Zircônia céria, Mesoporo, SOFC, catalisadores, Dilatador de estrutura.

Abstract

The ceria (CeO_2) and zirconia (ZrO_2) based materials are present in several technological applications, mainly as Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) anodes and catalysts, for hydrogen production and automotive converter (Three-Way Catalysis). The solid solution $Zr_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ has attracted special attention, since it shows better thermal stability and higher oxygen storage capacity (OSC), if compared to the non-doped oxides. The mesoporous materials (pores of 2 to 50 nm) show high surface area and gas permeability, important properties for SOFCs and catalysts efficiency. In this work, mesoporous ceria-zirconia ($Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$) was synthesized by a sol-gel route using inorganic chlorides ($ZrCl_4$ e $CeCl_3.7H_2O$) as precursors, block copolymer P123 ($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$) as template and TIPB (tri-isopropyl-benzene) as swelling agent. The solution was submitted to hydrothermal treatment for 48h at 80°C and calcined at 400°C to remove the template, resulting in the crystallized oxide. The characterization was performed by X-ray diffraction at high angles (XRD), small angle X-ray scattering (SAXS), nitrogen adsorption isotherms (NAI) and transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM). The results showed that the material has high surface area ($\approx$ 110 m^2/g), a wide pore size distribution with mean values around 30 nm, predominant cubic phase Fm3m and, in less quantity, tetragonal $P4_2$/nmc. The micrographs revealed that the oxide is totally nano-crystallized, having pores with slit shape and a secondary smaller mesoporosity with a narrow size distribution. Four samples were produced with different TIPB/P123 mass rate (0, 1, 2, 4), therefore was possible to verify the pore size expansion due to the swelling addition. The structural and morphological properties remained unchanged, even with different quantities of TIPB.

Keywords: Nanostructured materials, Zirconia ceria, Mesopore, SOFC, Catalysts, Swelling agent.

Lista de Figuras

1.1 Diagrama de fases da ZrO_2-CeO_2 3

1.2 Princípio de funcionamento da célula de combustível 5

1.3 Representação da formação cooperativa em materiais como o MCM-41 . 19

1.4 Síntese por *soft-templating* 21

1.5 Síntese por *hard-templating* 22

2.1 Difração por cristais 28

2.2 Configuração esquemática dos difratômetros em geometria $\theta - \theta$ e $\theta - 2\theta$ 29

2.3 Representação dos planos da rede cristalina. 31

2.4 Perfil dos picos de difração 35

2.5 Espalhamento de raios X em baixo ângulo. 41

2.6 Padrão de SAXS e $p(r)$ de formas geométricas simples 47

2.7 Classificação dos poros quanto à morfologia 56

2.8 Classificação das isotermas de adsorção e histereses (IUPAC) 59

2.9 Partículas e fótons emitidos quando uma superfície é bombardeada por elétrons 63

2.10 Microscópio de TEM e SEM em comparação com o microscópio óptico . 65

3.1 Rota de síntese 70

4.1 Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-0 72

4.2 Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-1 72
4.3 Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-2 73
4.4 Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-4 73
4.5 Determinação do parâmetro de rede 74
4.6 Gráficos de Williamson-Hall 77
4.7 Isotermas de adsorção de nitrogênio 78
4.8 Gráfico BET da amostra ZrCe-0 79
4.9 Distribuição dos diâmetros dos poros pelo modelo BJH 81
4.10 SAXS das amostras como sintetizadas (AS) 82
4.11 SAXS das amostras calcinadas 83
4.12 Invariante Q 85
4.13 Curvas $p(r)$ das amostras calcinadas 86
4.14 Distribuição de esferas por número e volume 86
4.15 Imagens de SEM da amostra ZrCe-0 88
4.16 Imagens de SEM da amostra ZrCe-1 89
4.17 Imagens de SEM da amostra ZrCe-2 90
4.18 Imagens de SEM da amostra ZrCe-4 91
4.19 Imagens de TEM da amostra ZrCe-0 92
4.20 Imagens de TEM da amostra ZrCe-1 93
4.21 Imagens de TEM da amostra ZrCe-2 94
4.22 Imagens de TEM da amostra ZrCe-4 95
4.23 Imagens de TEM com os contornos dos cristalitos 96

5.1 Imagem de SEM revelando a presença de uma porosidade adicional . . . 98
5.2 Hipótese do mecanismo de formação dos poros com o TIPB excedente. . 102

A.1 Modelo de Brunauer para a adsorção em multicamadas 116
A.2 Condensação capilar 121

A.3 Relação entre o raio do menisco e o raio do poro 122

Lista de Tabelas

1.1 Características das fases da ZrO_2-CeO_2 3

1.2 Alguns resultados reportados de materiais mesoporosos à base de céria e zircônia 24

2.1 Definições utilizadas no processo de adsorção 55

3.1 Identificação das amostras sintetizadas 69

4.1 Fases utilizadas como ponto de partida no Refinamento Rietveld 75

4.2 Resultados obtidos com o refinamento Rietveld 76

4.3 Resultados BET 80

4.4 Diâmetro estimado dos poros, obtido com o modelo BJH 80

A.1 Tabela para o cálculo do método BJH 126

Sumário

1 Introdução e Objetivos **1**

1.1 Introdução 1

1.1.1 Propriedades da Céria-Zircônia 2

1.2 Aplicações em Células de Combustível 4

1.2.1 Princípio de Funcionamento 4

1.2.2 Tipos de Células de Combustível 6

1.2.3 Células de Combustível de Óxido Sólido (SOFC) 8

1.2.4 Materiais Utilizados em SOFC 10

1.3 Aplicações da Céria e Zircônia em Catálise 13

1.4 Síntese da Céria e Zircônia 16

1.4.1 Materiais Mesoporosos 17

1.4.2 Estrategias de Síntese dos Materiais Óxido-Metálicos Mesoporosos 18

1.4.3 Materiais Mesoporosos à Base de Céria e Zírcônia 24

1.4.4 Dilatadores de Estrutura (Agentes Expansores[55]) 24

1.5 Objetivos 26

2 Técnicas Experimentais **27**

2.1 Difração de Raios X (XRD) 27

2.1.1 Lei de Bragg 27

2.1.2 Difratogramas 30

2.1.3 Refinamento Rietveld 37
2.1.4 Condições Experimentais - XRD 39
2.2 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) 40
2.2.1 Diferença de Fase e Interferência 40
2.2.2 Função Autocorrelação e Função Característica 43
2.2.3 Invariante Q 44
2.2.4 Sistema de Partículas Diluídas e Isotrópico 45
2.2.5 Lei de Guinier 46
2.2.6 Sistema de Duas Fases 48
2.2.7 Sistemas Polidispersos Diluídos 50
2.2.8 Transformada Indireta de Fourier (IFT) 51
2.2.9 Condições Experimentais - SAXS 52
2.3 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (NAI) 52
2.3.1 Importância e Breve Revisão Histórica 53
2.3.2 Definições e Terminologias 54
2.3.3 Isotermas de Adsorção 56
2.3.4 Área Superficial BET 59
2.3.5 Determinação do Tamanho dos Mesoporos 61
2.3.6 Condições Experimentais - NAI 62
2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Varredura (SEM) . 62
2.4.1 Microscópio Eletrônico de Transmissão e de Varredura 64
2.4.2 Condições Experimentais - (TEM e SEM) 65

3 Síntese das Amostras de Céria Zircônia 67
3.1 Materiais Utilizados 68
3.2 Procedimento de Síntese 68
3.3 Identificação das Amostras Produzidas 69

4 Resultados e Análise **71**

4.1 Difração de Raios X (XRD) 71

4.1.1 Refinamento Rietveld 75

4.2 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (NAI) 77

4.2.1 Área Superficial BET 79

4.2.2 Distribuição dos Diâmetros dos Poros - Método BJH 80

4.3 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) 82

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Transmissão (TEM) . . . 87

5 Discussão e Conclusões **97**

5.1 Síntese dos Resultados 97

5.2 Trabalhos Futuros 103

5.3 Trabalhos Decorrentes Desta Dissertação 103

Referências Bibliográficas **104**

A Modelos BET e BJH Utilizados em NAI **115**

A.1 Modelo BET 115

A.2 Modelo BJH 120

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Materiais à base de céria (CeO_2) e zircônia (ZrO_2) têm ocupado um papel importante em aplicações tecnológicas de diferentes áreas, tais como: sensores de gases, polimento de vidros[1], baterias, *drug delivery*, entre outras[2,3]. Entretanto, algumas das aplicações que têm apresentado maior interesse científico nos últimos anos são em células de combustível de óxido sólido (*Solid Oxide Fuell Cells* - SOFCs)[4], catalisadores industriais para a produção de H_2[5] e catalisadores automotivos nos conversores de tecnologia *Three-Way Catalysis* (TWC)[6]. Inúmeras são as publicações, pelo menos nas últimas duas décadas, a respeito, tanto dos óxidos puros, como da solução sólida ($Ce_xZr_{1-x}O_2$), bem como desses materiais dopados com diversos elementos ou utilizados como suporte em catalisadores. Apesar dos grandes avanços já realizados, as pesquisas nessas áreas, envolvendo a céria-zircônia, ainda encontram desafios importantes a serem ultrapassados, motivando o estudo de suas propriedades e da otimização das estratégias de síntese.

1.1.1 Propriedades da Céria-Zircônia

O óxido de cério é conhecido pela sua capacidade de permutar facilmente entre os dois estados de oxidação estáveis Ce^{4+} e Ce^{3+} na sua rede cristalina, facilitando o transporte do oxigênio gasoso pela superfície sólida do material e favorecendo reações químicas[3,7]. Essa facilidade em mudar o estado de oxidação concede à céria a capacidade de armazenar oxigênio, geralmente referida como *oxigen storage capacity* (OSC), que depende, não somente do tamanho, mas também da forma da nanopartícula, uma vez que é um fenômeno de *bulk* e de superfície e está relacionada com os planos cristalinos mais expostos na superfície do material. A condutividade iônica da céria decorre da mobilidade dos íons oxigênio na sua rede, que está relacionada com a quantidade de defeitos (vacâncias de oxigênio) presentes no material[3,7].

Em aplicações de elevada temperatura, como por exemplo SOFC's e TWC, ocorre a sinterização das partículas de céria, resultando na redução da sua área superficial e, consequentemente, da OSC. A utilização de alguns dopantes na rede cristalina, em especial a zircônia, formando uma solução sólida ($Ce_xZr_{1-x}O_2$), é uma forma muito eficaz para estabilizar termicamente a céria, minimizando a sinterização[8,9]. A zircônia também afeta as propriedades redutoras da céria e aumenta as vacâncias de oxigênio, contribuindo positivamente para a OSC[6,10].

O diagrama de fases da ZrO_2-CeO_2 ainda apresenta regiões não plenamente esclarecidas, porém, três estruturas são claramente identificadas: monoclínica (m), cúbica (c) e tetragonal (t), sendo que a última apresenta duas fases metaestáveis (t' e t")[2,10,11]. Conforme mostra o diagrama de fases da figura 1.1, em temperaturas abaixo de 1273K, a fase monoclínica é encontrada para os compostos ricos em ZrO_2, enquanto que a fase cúbica é obtida nos materiais cuja concentração de CeO_2 é superior a 80%. Em concentrações intermediárias, três fases tetragonais podem ser obtidas (t, t' e t")[10]. A fase t, que é estável, é restrita ao limite de solubilidade indicado no diagrama de fases, enquanto que a metaestável fase t' possui uma região maior de solubilidade. Elas

apresentam um pequeno deslocamento dos cátions em relação à fase cúbica, resultando na razão c/a da ordem de 1,01. Na fase t", também metaestável, os cátions estão na posição cúbica Fm3m, porém, os íons oxigênio estão deslocados ao longo do eixo c[12]. A tabela 1.1 apresenta o resumo das características de cada fase. É importante mencionar que as concentrações indicadas na tabela não são muito bem definidas e dependem significativamente do tamanho das partículas[10].

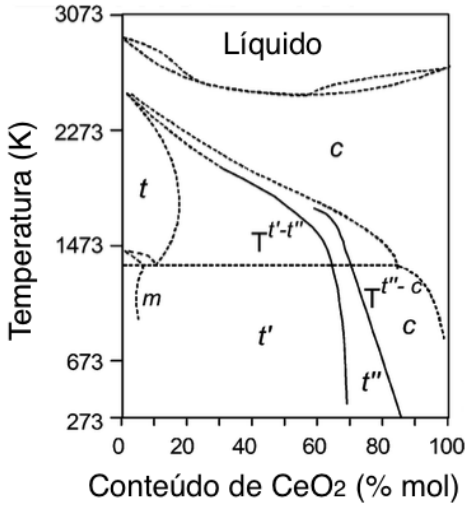


Figura 1.1: Diagrama de fases da ZrO_2-CeO_2. Adaptado de[11].

Tabela 1.1: Características das fases da ZrO_2-CeO_2[10].

Fase	Composição (% mol de Ce)	Tetragonalidade (c/a)	Grupo espacial
Monoclínica (m)	0-10	-	$P2_1/c$
Tetragonal (t)	10-30	>1	$P4_2/nmc$
Tetragonal (t')	30-65	>1	$P4_2/nmc$
Tetragonal (t")	65-80	1	$P4_2/nmc$
Cúbica (c)	80-100	1	Fm3m

1.2 Aplicações em Células de Combustível

Célula de combustível é uma tecnologia atrativa na produção de eletricidade a partir da energia química de combustíveis como o hidrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos, sem a utilização do processo intermediário da combustão e, consequentemente, de forma muito eficiente e com pouca, ou praticamente nenhuma, geração de gases ambientalmente nocivos como NO_x e SO_x [13].

Nas tecnologias tradicionais amplamente empregadas atualmente, os combustíveis são convertidos em energia elétrica através de motores de combustão interna, turbinas a gás e conjuntos caldeiras e turbinas a vapor. Esses sistemas não são altamente eficientes, uma vez que sofrem perdas térmicas, mecânicas e elétricas durante o processo de geração. Considerando a crescente demanda por energia, devido ao aumento populacional e a maior quantidade de equipamentos elétricos de utilização cotidiana, a finitude dos combustíveis fósseis e a necessidade de redução dos poluentes atmosféricos, as células de combustível têm despontado como uma das principais alternativas para a produção de energia limpa. Entretanto, apesar do conceito da célula de combustível ter sido demonstrado pela primeira vez em 1839 por Willian Grove [14], essa tecnologia ainda não está plenamente desenvolvida e, apesar dos grandes avanços dos últimos anos, ela ainda enfrenta alguns desafios para se tornar comercialmente competitiva, face às alternativas energéticas atuais. Mesmo assim, a célula de combustível já é uma realidade com diversos sistemas implementados e modelos comercializados nos últimos anos. Algumas aplicações atuais são, veículos, empilhadeiras, sistemas de potência estacionários de pequeno e grande porte e sistemas portáteis [15,16].

1.2.1 Princípio de Funcionamento

Há diversos tipos de células de combustível e de diferentes formas construtivas, mas o princípio de funcionamento de todas elas é semelhante e está esquematizado na

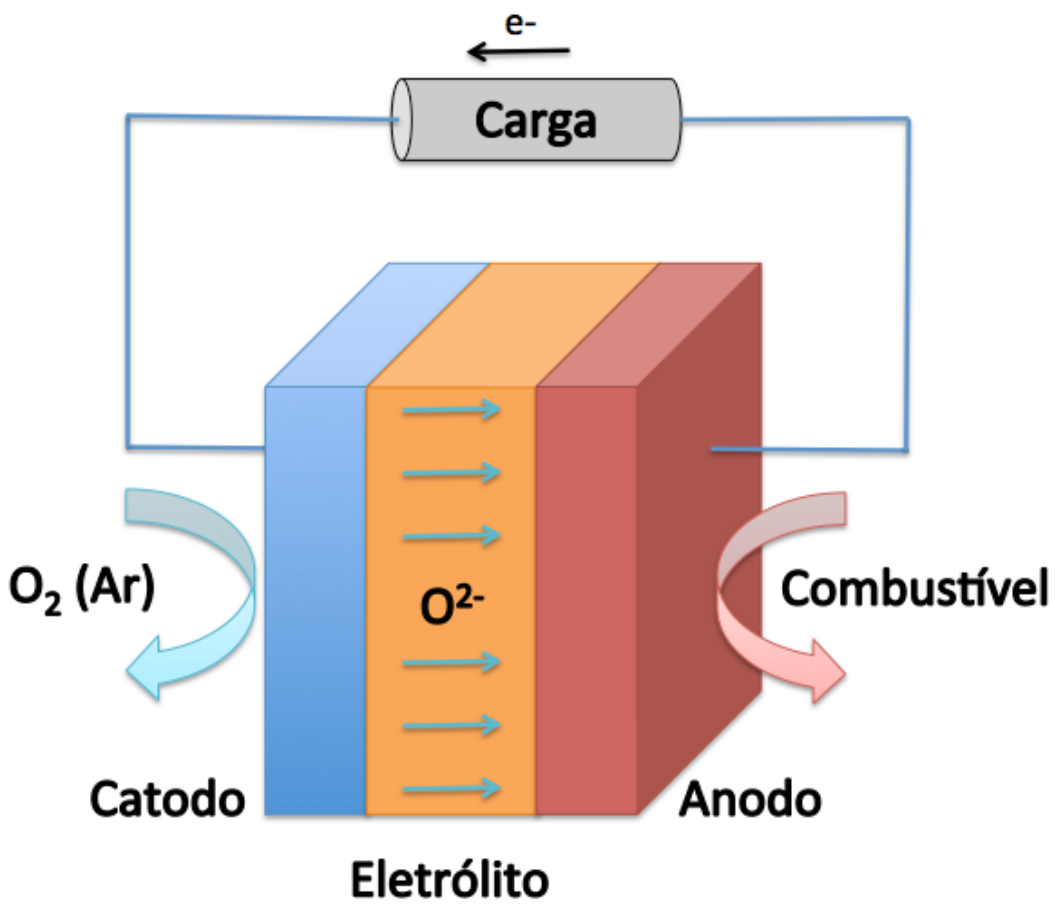


Figura 1.2: Princípio de funcionamento da célula de combustível

figura 1.2.

No catodo, moléculas de O_2 provenientes do ar são reduzidas a ânions O^{2-} ao receberem elétrons, segundo a reação

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}. \tag{1.1}$$

Os ânions atravessam o eletrólito chegando até o anodo, onde o combustível (tipicamente H_2 ou CO) é oxidado, conforme as reações abaixo, enquanto a corrente elétrica

atravessa um circuito externo fornecendo potência[17].

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \tag{1.2}$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \tag{1.3}$$

A célula a combustível consome H_2 e(ou) CO produzindo água e(ou) CO_2 e energia, conforme as respectivas reações globais.

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \tag{1.4}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \tag{1.5}$$

O hidrogênio é o principal combustível utilizado, mas, dependendo do tipo de célula, outras fontes de energia podem ser empregadas, como: CO, hidrocarbonetos, metanol, etanol e até mesmo combustíveis líquidos como nafta, gasolina e querosene. Deve-se notar que, dependendo do combustível e do tipo de célula, reformadores externos podem ser necessários[17,18].

Tipicamente, uma única célula pode gerar uma diferença de potencial da ordem de 0,7 V. Desta forma, diversas células devem ser combinadas em série (*stacks*) para atingir voltagens de uso prático. Um outro componente importante da célula é o interconector, que tem a função de unir eletricamente cada unidade e conduzir os gases combustível e ar até o anodo e o catodo[17].

1.2.2 Tipos de Células de Combustível

As células de combustível podem ser classificadas conforme o tipo de eletrólito e a temperatura de trabalho. Os principais tipos de células de combustível são:

- **Células de combustível alcalinas (AFC)**

  Foram uma das primeiras células de combustível desenvolvidas. Utilizam uma

solução alcalina de KOH como eletrólito e tipicamente operam de 100 a 250°C. São facilmente contaminadas por CO e CO_2, desta forma, deve-se utilizar o combustível hidrogênio e o oxidante oxigênio com elevada pureza. As células alcalinas foram utilizadas em missões espaciais nas décadas de 60 e 70, proporcionando energia e água para as equipes[17].

- **Células de combustível de ácido fosfórico (PAFC)**

  Foram as primeiras células de combustível comerciais. Possuem um eletrólito de ácido fosfórico e operam com hidrogênio como combustível. A temperatura de operação é de até 200°C. Algumas desvantagens são o volume, peso e custo elevados por kW produzido[17,19].

- **Células de combustível de membrana polimérica (PEMFC)**

  Essas células utilizam uma membrana polimérica condutora de prótons como eletrólito e hidrogênio como combustível. Por serem facilmente contaminadas por monóxido de carbono, um sistema de processamento do combustível é necessário para remover os traços de CO. A temperatura de operação é tipicamente de 80°C, o que as tornam ideais para aplicações de uso doméstico e automobilístico[17,19].

- **Células de combustível de carbonato fundido (MCFC)**

  São células que trabalham com temperatura de 600 a 700°C e utilizam um carbonato alcalino como eletrodo. O combustível é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono e, devido à elevada temperatura, são capazes de fazer a reforma interna de combustíveis hidrocarbonetos[19].

- **Células de combustível de óxido sólido (SOFC)**

  São as células mais estudadas nos últimos anos e, juntamente com a PEMFC, são as que apresentam maior tendência de sucesso em aplicações comerciais[19]. Por serem

dispositivos que utilizam os óxidos céria e zircônia, os materiais especialmente estudados neste trabalho, as SOFCs serão detalhadas a seguir.

1.2.3 Células de Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

As células de combustível de óxido sólido (SOFC) utilizam um óxido inorgânico cerâmico como eletrólito que tem a capacidade de conduzir íons O^{-2}. O material mais frequentemente utilizado é a zircônia (ZrO_2) estabilizada com ítria (Y_2O_3) denominada *yttria-stabilized zirconia* (YSZ)[17,19].

Para a operação adequada da SOFC o eletrólito deve possuir elevada condutividade iônica, em torno de 0,1 Scm^{-1}, e ser eletricamente isolante. A YSZ atinge esse nível de condutividade em torno de 1000°C[20]. Essa e outras limitações fazem com que a SOFC trabalhe com elevada temperatura, geralmente de 750 a 1000°C, o que é um fator complicador para o seu desenvolvimento tecnológico, uma vez que exige características especiais para seus componentes[20]. A busca por novos materiais ou técnicas para reduzir a temperatura de operação das SOFCs é uma intensa frente de pesquisa, pois isso trará benefícios como a redução de custo com os materiais utilizados no dispositivo. Por exemplo, operando com temperatura abaixo de 700°C, o aço inoxidável pode ser uma alternativa[19].

Além da eletricidade, o calor é um subproduto da SOFC, o que a torna adequada para instalações estacionárias de potência onde os gases da exaustão são utilizados para movimentar uma turbina a gás, produzindo energia elétrica adicional. Desta forma, a eficiência global do sistema em co-geração pode atingir 80%, bem superior às eficiências de instalações com tecnologia convencional[18].

Em comparação com as demais células de combustível, as SOFCs apresentam diversas vantagens. Por serem de eletrólito sólido, não apresentam problemas com vazamento e corrosão, possuem elevada eficiência, em especial quando operam em co-geração com uma turbina a gás e possuem custo razoável por não empregarem metais preciosos em

sua construção[19]. Outra grande vantagem é a sua flexibilidade quanto ao combustível utilizado. Conforme as reações (1.4) e (1.5), as SOFCs oxidam H_2 e CO para a produção de energia e calor. Entretanto, devido à sua elevada temperatura de operação, ela pode trabalhar com diversos combustíveis, tais como: metano, butano, metanol, etanol, etc., sem a necessidade da reforma externa, ou seja, o combustível é cataliticamente convertido em H_2 e CO no anodo através das reações[13],

$$C_xH_y + xH_2O \rightarrow xCO + (x + \frac{y}{2})H_2 \qquad \text{hidrocarbonetos,} \tag{1.6}$$

$$CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO \qquad \text{metanol,} \tag{1.7}$$

$$C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2 \qquad \text{etanol,} \tag{1.8}$$

o que é uma grande vantagem, uma vez que reformadores externos são uma complexidade de elevado custo. Adicionalmente, as SOFCs não são muito sensíveis a impurezas e apresentam maior tolerância a variações na composição do combustível em relação às demais células[19].

Entretanto, as SOFCs apresentam ainda alguns desafios tecnológicos. Um contaminante problemático presente nos combustíveis é o enxofre, pois é adsorvido na superfície das partículas metálicas do anodo, responsáveis pela condução eletrônica, reduzindo a sua atividade catalítica e, consequentemente, a vida útil da célula. O carbono produzido durante a oxidação dos combustíveis hidrocarbonetos pode bloquear os sítios ativos do anodo chegando até a produzir fraturas. A elevada temperatura de operação torna necessário um maior tempo de aquecimento e resfriamento do sistema, limitando algumas aplicações como em veículos por exemplo. No mais, apesar dos grandes avanços recentes, o custo de todo o sistema ainda precisa se tornar mais competitivo em comparação com as tecnologias atuais[17].

1.2.4 Materiais Utilizados em SOFC

A operação adequada das SOFCs requer materiais com características especiais para a fabricação de seus componentes (eletrólito, anodo, catodo e interconexões). Além das questões econômicas, todos os componentes devem ser quimicamente estáveis para suas condições de operação e compatíveis com os demais. Adicionalmente, todos os elementos devem possuir coeficiente de expansão térmica semelhantes, evitando assim quebras ou delaminação durante a operação[19].

Eletrólito

O eletrólito, conforme mencionando anteriormente, deve possuir boa condutividade iônica e ser eletricamente isolante. O material utilizado em quase todas as SOFCs é a zircônia estabilizada com ítria, pois, além das propriedades acima citadas, ela apresenta boa estabilidade em atmosferas oxidantes e redutoras, é pouco reativa com os demais componentes da SOFC e é de custo produtivo relativamente baixo[19]. A ítria é altamente solúvel na zircônia e a estabiliza na sua forma cúbica fluorita em toda a faixa de temperatura de operação da SOFC, evitando variação no coeficiente de expansão térmica causado pela mudança de fase. Adicionalmente, a inclusão de ítria na zircônia aumenta a concentração de vacâncias do íon oxigênio contribuindo para o aumento da condutividade. Geralmente a quantidade de Y_2O_3 presente na YSZ é de 8%[19].

Para evitar a mistura do combustível com o ar, o eletrólito deve ser um material não poroso. Avanços tecnológicos têm permitido a produção de YSZ constituída de partículas esféricas submicrométricas com distribuição de tamanho muito estreita, formando um material altamente reativo e denso[19].

A temperatura de operação da SOFC está relacionada com as características do eletrólito utilizado, ou seja, sua condutividade iônica e espessura. Com o objetivo de reduzir a temperatura de operação, as pesquisas atuam em duas frentes: reduzir a espessura, ou desenvolver materiais com maior condutividade de íons oxigênio. Atual-

mente, a espessura do eletrólito de SOFCs que não o utilizam como suporte estrutural é aproximadamente 30 μm, podendo chegar até 10 μm[19].

As alternativas estudadas para substituir a YSZ, além de compostos com lantânio e gálio, são os materiais à base de céria que apresentam maior condutividade iônica na região de temperaturas intermediárias. Ela permite a introdução de uma ampla variedade de dopantes, que são importantes para aumentar as vacâncias de oxigênio e a mobilidade dos íons. Um dos compostos que tem apresentado melhores resultados é a céria dopada com gadolínia (GDC)[17,19,21]. Uma dificuldade enfrentada no uso da GDC é o fato da céria sofrer redução parcial para Ce^{3+} em atmosfera redutora (como a presente no anodo) resultando em um aumento da condutividade eletrônica e, consequentemente, diminuição da eficiência da SOFC[19].

Anodo

No anodo ocorre a oxidação do combustível. Seu material deve apresentar estabilidade nas condições redutoras geradas pelo combustível em toda a faixa de temperatura de operação da SOFC, ser bom condutor eletrônico para atuar como eletrodo, possuir atividade catalítica e deve ser poroso para permitir a penetração do combustível. O níquel é o metal mais utilizado nos anodos de SOFCs, especialmente por ser de baixo custo e compatível com a temperatura de operação[19]. Na maioria das SOFCs, o anodo é constituído do cermeto Ni-YSZ, que é obtido dispersando níquel no material do eletrólito. Desta forma, o anodo tende a ter coeficiente de expansão térmica semelhante ao do eletrólito.

Para que o anodo possua boa condutividade elétrica, a quantidade de níquel empregada na YSZ deve ser acima de 30%, entretanto, o coeficiente de expansão térmica depende do nível de níquel no cermeto, o que limita a quantidade do metal. Pesquisas têm sido realizadas buscando alternativas para o anodo, visando reduzir a diferença de expansão térmica em relação ao eletrólito[19]. Outros problemas encontrados no

anodo de Ni-YSZ são a baixa estabilidade em condições redutoras, baixa tolerância ao enxofre, deposição de carbono quando operando com combustíveis hidrocarbonetos e a tendência do níquel formar aglomerados após operação prolongada[4].

A busca por materiais alternativos ao Ni-YSZ têm motivado diversos pesquisadores. Além de linhas de trabalhos com outros compostos, estudos têm sido realizados utilizando a céria no anodo, tais como: o cermeto Ni-céria, céria adicionada ao Ni-YSZ, céria dopada com ítria e também dopantes no Ni-céria[4,19,22].

Catodo

O material do catodo é responsável pela redução do oxigênio em íons O^{-2}. Para que seja eficiente, ele deve possuir algumas propriedades importantes. Seu material deve ter elevada condutividade eletrônica, permitindo a chegada dos elétrons aos sítios ativos onde ocorre a redução do O_2. É desejável também que o catodo possua razoável condutividade iônica possibilitando o fluxo dos íons pelo material e aumentando a superfície ativa. O catodo deve ser poroso de forma a permitir a difusão do oxigênio e deve possuir elevada atividade catalítica para promover a redução do oxigênio[17]. O material mais utilizado como catodo atualmente são as manganitas de lantânio dopadas com estrôncio (LSM) de composição $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 0{,}2 - 0{,}5$), pois possui elevada condutividade elétrica em condições oxidantes, compatibilidade adequada com a YSZ e coeficiente de expansão térmica semelhante aos demais componentes da SOFC[17].

De forma semelhante aos demais componentes, diversos outros materiais têm sido estudados com o objetivo de melhorar o seu desempenho. Alguns exemplos são os compostos à base de cobaltita de lantânio e de cobalto ferrita[17].

Interconectores

Os interconectores têm a função de fornecer contato elétrico entre as células adjacentes bem como distribuir combustível e ar para os anodos e catodos respectivamente. Desta

forma, o material empregado como interconector deve possuir elevada condutividade eletrônica em ambas as atmosferas (oxidante e redutora) e em elevada temperatura, deve ser impermeável aos gases, quimicamente compatível com os demais componentes da SOFC e ter coeficiente de expansão térmica semelhante ao deles. O material mais utilizado é a cromita de lantânio ($LaCrO_3$) dopada com estrôncio, cálcio e muitos outros elementos[17].

1.3 Aplicações da Céria e Zircônia em Catálise

Catálise é o processo no qual reações químicas são aceleradas pela introdução de substâncias externas, chamadas de catalisadores. Apesar de aumentar a taxa na qual a reação pode ocorrer, os catalisadores não podem alterar a posição de equilíbrio termodinâmico. A catálise heterogênea é aquela na qual o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, enquanto que na catálise homogênea o sistema está em uma única fase.

As reações que ocorrem em um catalisador podem ser muito complexas e o seu desempenho pode depender de diversos fatores e não só da composição química dos materiais (*bulk*) envolvidos. Na catálise heterogênea, em geral, reações químicas intermediárias ocorrem entre os reagentes e os sítios ativos da superfície do catalisador. Sendo assim, as características físico-químicas da superfície podem ser preponderantes, entre elas: os planos cristalinos e o número de coordenação dos átomos expostos[7], quantidade e tipo de defeitos e as características texturais como área superficial e porosidade. Outra consideração importante é que a composição da superfície pode ser diferente do *bulk* pela segregação superficial[2], resultando em heterogeneidades locais e sítios ativos não equivalentes.

Com o objetivo de aumentar a eficiência, o catalisador pode ser distribuído sobre um material suporte, de elevada área superficial, aumentando a superfície de contato

e os sítios ativos, bem como estabilizando a dispersão do componente ativo[23]. Os catalisadores suportados são de grande importância nos processos industriais podendo o suporte ser inerte ou participar ativamente da catálise.

Materiais à base de cério têm ganhado destaque devido às suas propriedades químicas como componentes de catalisadores, encontrando aplicações em diversas áreas tais como: na indústria petroquímica, combustão catalítica de combustíveis fósseis, controle de emissões automotivas, tratamento de resíduos atmosféricos industriais, células de combustível, entre outras[24]. O desenvolvimento de novos materiais com propriedades catalíticas superiores tem sido uma grande área de pesquisa nos últimos anos. Em especial, com o desenvolvimento dos materiais nanoestruturados, avanços significativos foram obtidos[7]. Algumas aplicações de destaque da céria em catalisadores são:

- **Produção de hidrogênio.**

  A produção de H_2 é um processo de grande relevância, pois, além de ser uma das matérias primas mais importantes na indústria química, o hidrogênio é um combustível promissor para a geração de energia com baixo impacto ambiental. A maior parte da produção atual provém da reforma de combustíveis fósseis, sendo o gás natural (essencialmente metano) de interesse especial por gerar menor quantidade de CO_2 quando comparado com outros combustíveis[25]. Os principais processos tecnológicos para a produção do gás hidrogênio, utilizando o metano, são: *steam reforming*, *autothermal reforming*, oxidação parcial e *dry reforming*.

  Catalisadores suportados em materiais à base de céria-zircônia têm sido objeto de estudo para essas aplicações. Diversos métodos de síntese e diferentes metais utilizados como catalisador, principalmente Pt, Ru, Rh e Ni, foram reportados. Apesar de alguns resultados contraditórios e a necessidade de avanço nas pesquisas, é fato que tais catalisadores têm se mostrado eficientes, especialmente nos processos de *steam reforming* e *autothermal reforming*. O método de síntese,

a área superficial e a dispersão do metal no suporte têm grande influência no desempenho do catalisador[5].

- **Three-Way Catalysis (TWC)**

  As pesquisas em alternativas para mitigar os poluentes produzidos pelos automóveis têm mostrado que catalisadores de materiais à base de céria-zircônia são aplicáveis nos conversores com a tecnologia chamada de *Three-Way Catalysis* (TWC). A composição dos poluentes produzidos pelos automóveis depende de diversos fatores, mas os principais componentes são: hidrocarbonetos, CO, NO_x e enxofre, porém, esse último é preferencialmente mitigado reduzindo seu conteúdo nos combustíveis. Os catalisadores TWC devem ser capazes de eliminar simultaneamente os demais três poluentes, daí a razão do seu nome[8,24].

  Basicamente os conversores catalíticos da tecnologia TWC são constituídos de um monolito formado por uma colmeia cerâmica ou metálica onde um revestimento (*washcoating*) com o material cataliticamente ativo é depositado. Apesar das variações nas tecnologias de fabricação, o revestimento é constituído basicamente de um suporte composto por alumina, com elevada área superficial, dopada com óxidos de bário ou lantânio onde, céria-zircônia e metais nobres (Rh, Pt ou Pd) são adicionados[8].

  A céria-zircônia nos conversores tem diversas funções, sendo algumas delas: promover a dispersão do metal nobre; aumentar a estabilidade térmica do suporte de alumina; favorecer a atividade catalítica na interface metal-suporte e promover a retenção e liberação do oxigênio sob atmosferas oxidantes ou redutoras (presentes conforme a condição de operação do motor)[6,24].

  A principal razão para o uso da céria nos catalisadores é a sua capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC). Entretanto, em virtude das elevadas temperaturas dos gases de exaustão dos veículos atuais (podendo ultrapassar 1000°C), os óxidos

mistos de céria e zircônia são utilizados devido a superior estabilidade térmica[6]. De fato, dopantes como ítria e lantânio têm sido incorporados na céria-zircônia com o objetivo de proporcionar maior resistência nessas elevadas temperaturas[26].

- **Combustão catalítica do gás natural e outros combustíveis fósseis.**

  O processo de combustão catalítica, onde ocorre a reação completa de oxidação entre o combustível e o ar na superfície do catalisador, tem se destacado por ser ambientalmente amigável e possuir vantagens quando comparado com a combustão convencional, tais como: maior eficiência energética e menor emissão de gases[24]. Diversos tipos de catalisadores têm sido estudados nessas aplicações. Por exemplo, para a combustão do metano, a introdução de CeO_2 nos catalisadores de PdO/Al_2O_3 têm apresentado bons resultados devido a OSC da céria[27,28].

- **Redução de poluentes atmosféricos industriais.**

  Os processos industriais são responsáveis por grande parte dos poluentes atmosféricos SO_x, NO_x e compostos orgânicos voláteis (COV). Técnicas de purificação catalítica de dessulfurização e desnitrificação, utilizando materiais à base de céria, têm sido amplamente utilizadas. Adicionalmente, diversos estudos com materiais contendo CeO_2 tem sido realizados buscando maior eficiência na oxidação catalítica dos COV[24,29].

1.4 Síntese da Céria e Zircônia

Materiais à base de céria e zircônia foram sintetizados por diversos métodos distintos com o objetivo de obter filmes[30,31], materiais porosos[32] e partículas (com nanoestruturas em 0D, 1D, 2D e 3D[3,7]). As técnicas de síntese e os parâmetros de controle resultam em diferentes características estruturais e texturais tais como: cristalinidade, fases, tamanho de grão, formato de partículas, área superficial e tamanho de poros. De

forma bastante superficial, pode-se mencionar algumas das técnicas de síntese: métodos cerâmicos, moagem mecânica, métodos com precursor, precipitação e co-precipitação, síntese hidrotérmica e solvotérmica, método sol-gel, métodos auxiliados por surfactantes, microemulsão, impregnação, deposição química de vapor (CVD), entre outros*. Neste trabalho será dada atenção especial para as estratégias de síntese de materiais mesoporosos.

1.4.1 Materiais Mesoporosos

Desde o desenvolvimento da família de peneiras moleculares M41S pelos cientistas da Mobil Company, como o MCM-41[33] em 1992, os materiais mesoporosos (poros de diâmetro entre 2,0 e 50 nm) têm atraído a atenção dos pesquisadores. Devido às suas interessantes características texturais como, elevada área superficial e a possibilidade de poros de tamanho e forma controlados e também à possibilidade de estruturas e composições diversas, esses materiais possuem potenciais aplicações tecnológicas como catalisadores, sensores, baterias, células de combustível e solares, *drug delivery*, entre outras[2,3,32].

Diversas estratégias de síntese de materiais mesoporosos, resultando em diferentes composições e estruturas, foram desenvolvidas após mais de duas décadas de trabalhos. A linha de pesquisa que mais rapidamente progrediu foi a dos materiais silicatos e aluminossilicatos, como o próprio MCM-41, a conhecida SBA-15[34] e diversos outros, mas, grandes avanços foram obtidos também com diferentes compostos tais como: carbono, óxidos metálicos[32] e não óxidos. Os óxidos metálicos atraem especial interesse por suas potenciais aplicações em catálise e SOFCs.

*Para uma descrição mais detalhada ver referências[9,23].

1.4.2 Estrategias de Síntese dos Materiais Óxido-Metálicos Mesoporosos

Método *soft-templating* utilizando surfactantes iônicos

As primeiras tentativas de sintetizar óxidos metálicos mesoporosos iniciaram-se em 1993 baseadas na estratégia empregada para a obtenção da MCM-41[35,36]. Na produção dessas sílicas foram utilizados surfactantes iônicos como agentes direcionadores de estrutura, solubilizado em água e em meio alcalino, juntamente com os precursores de sílica, formando um material orgânico-inorgânico condensado. Dependendo das condições da solução (concentração, pH, temperatura, etc) as moléculas do surfactante se auto-organizam de formas diferentes (micelas, cilindros, lamelas) e, em contato com os ânions silicato, ocorre a troca iônica formando uma mesoestrutura. Após a remoção do surfactante por calcinação, o óxido mesoporoso é obtido. A figura 1.3 representa o mecanismo de auto-organização.

A estratégia de síntese onde, a auto-organização do surfactante com o metal desejado (oriundo do precursor) resulta em uma mesoestrutura, moldando o composto final, é chamada de *soft-templating*. De uma forma geral, o método *soft-templating* pode ser desenvolvido em solução aquosa ou com solvente não-aquoso[32].

Nas sínteses por *soft-templating em solução aquosa* é importante controlar a hidrólise e condensação da espécie metálica. Uma forte interação entre a espécie inorgânica e o surfactante é fundamental para a formação das mesoestruturas[32].

Seguindo esse mesmo modelo, as primeiras sínteses de óxidos metálicos foram desenvolvidas por Huo *et al.* em 1994[35], entretanto, os materiais não eram termicamente estáveis, resultando no colapso da estrutura durante a remoção do surfactante.

Com o avanço das pesquisas, a partir de 1995, os primeiros óxidos metálicos mesoporosos foram produzidos, tais como: MnO_2[38], TiO_2[36], ZrO_2[39,40,41,42,43], Al_2O_3[44], entre outros.

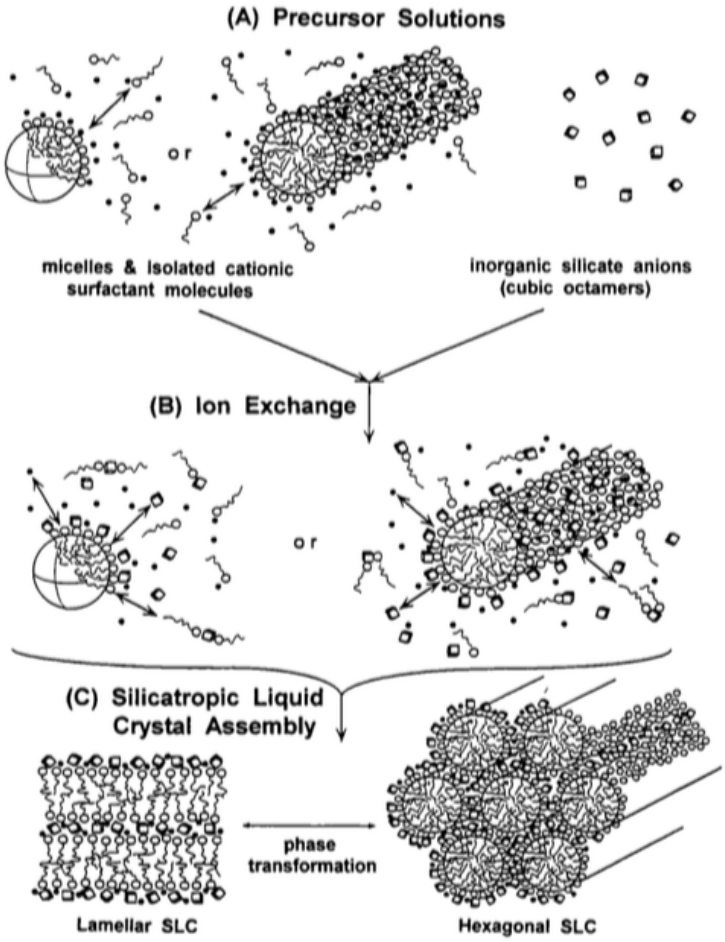


Figura 1.3: Representação da formação cooperativa das mesoestruturas em materiais como o MCM-41 [37].

Método *soft-templating* utilizando copolímeros em bloco

Em 1997, sílicas mesoporosas da família SBA foram produzidas a partir de copolímeros di e tri-bloco utilizados como surfactantes direcionadores de estrutura. Compostos de elevada área superficial e poros de diferentes formatos foram obtidos[34].

Os copolímeros em bloco são estruturas formadas pelo arranjo linear de dois ou mais blocos de polímeros. Dependendo da sua polimerização, os copolímeros em bloco podem apresentar formas moleculares diversificadas. Essas macromoléculas podem exibir comportamentos semelhantes aos surfactantes de baixo peso molecular. Quando dissolvidos em um solvente seletivo (que é bom solvente apenas para um dos blocos) eles podem se auto-organizar em estruturas como micelas, cilindros, lamelas, entre outras.

As sílicas mesoporosas da família SBA foram sintetizadas utilizando copolímeros tri-bloco e copolímeros estrela di-bloco como surfactantes não iônicos, solubilizados em uma solução aquosa de HCl, juntamente com os precursores de sílica. Após a polimerização dos componentes de silício, a estrutura formada pelos copolímeros é removida por calcinação resultando no material desejado. Devido ao tamanho das cadeias dos copolímeros, o diâmetro dos poros resultante é bem maior quando comparado com as sínteses utilizando surfactantes de baixo peso molecular.

A SBA-15, um dos materiais da família SBA, foi sintetizada utilizando o copolímero tribloco Pluronic P123 de fórmula molecular $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$[†] e, após calcinado, o material apresentou poros de diâmetro da ordem de 8,0 nm e área superficial da ordem de 800 m^2/g[34].

A estratégia de utilizar a auto-organização dos copolímeros em bloco foi logo empregada com o objetivo de sintetizar óxidos metálicos mesoporosos. Yang *et al.*[45] produziram diversos óxidos metálicos mesoporosos (TiO_2, ZrO_2, entre outros) com uma estratégia de síntese onde copolímeros em bloco, utilizados como agentes direcionadores

[†]Copolímero composto por óxido de etileno PEO (20 unidades), óxido de propileno PPO (70 unidades) e óxido de etileno PEO (20 unidades) $HO\,[CH_2CH_2O]_{20}\,[CH_2CH(CH_3)O]_{70}\,[CH_2CH_2O]_{20}\,H$.

de estrutura, foram solubilizados em meio não aquoso (etanol na maioria dos casos) juntamente com um precursor inorgânico clorado da espécie metálica desejada. A solução foi gelificada em placas de Petri e posteriormente calcinada a 300-600°C por 4-5h para a remoção do copolímero. A figura 1.4 mostra como a co-formação dos surfactantes no método *soft-templating* leva à formação das mesoestruturas.

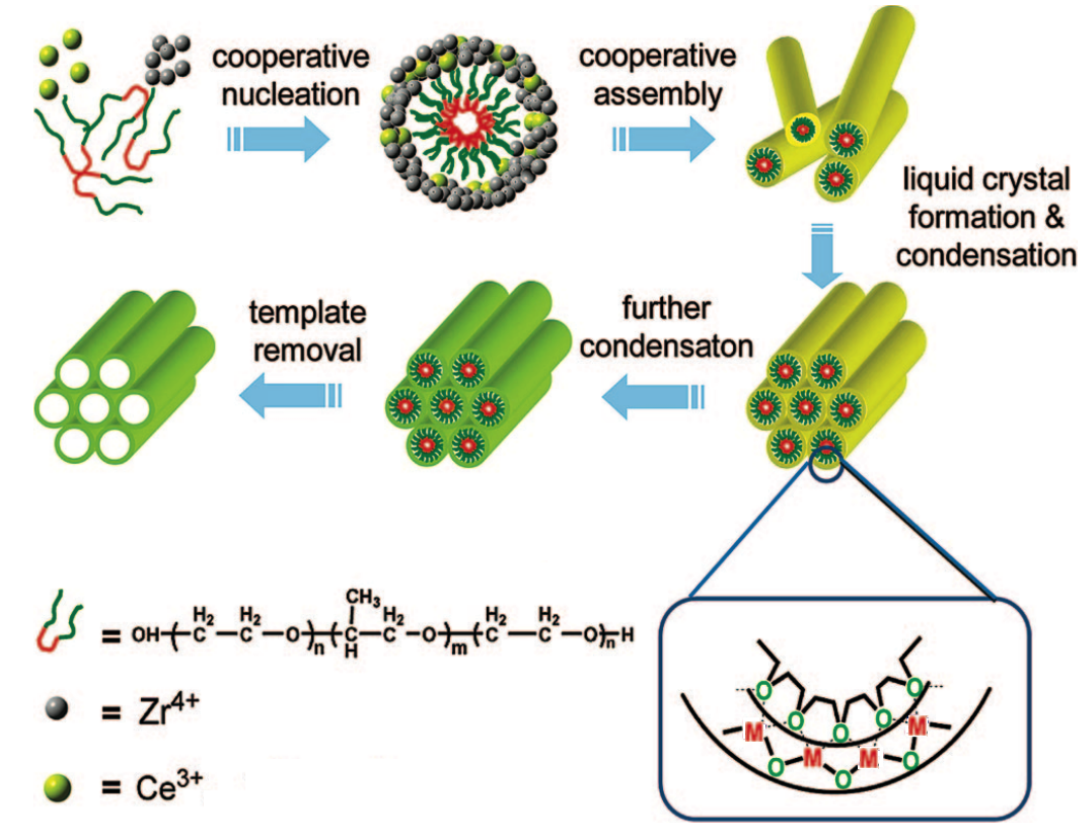


Figura 1.4: Representação Esquemática da formação das mesoestruturas à base de zircônio e céria na síntese por *soft-templating* utilizando copolímeros em bloco. Adaptado de[46].

No método utilizado por Yang *et al.*, o precursor e o surfactante são dissolvidos em um solvente volátil de fraca polaridade que promove a auto-formação da interface inorgânica-orgânica. Após a evaporação do solvente, o surfactante fica altamente concentrado formando uma fase líquido-cristalina na presença das espécies inorgânicas, levando

a uma mesoestrutura ordenada. A rede inorgânica é solidificada posteriormente por tratamento térmico e o surfactante removido por calcinação. Esse método se mostrou bastante adequado para a síntese de óxido metálicos, uma vez que desacelera a taxa de hidrólise e condensação da espécie metálica favorecendo a formação das mesoestruturas.

Método *hard-templating (nanocasting)*

Muitos materiais mesoporosos não podem ser sintetizados pelo método *soft-templating*. A utilização de sílicas mesoporosas como moldes para a criação de novos materiais se mostrou uma alternativa viável para esses casos. O método denominado *hard-templating* ou *nanocasting* consiste em introduzir um precursor nos poros do molde formado por um material de estrutura altamente ordenada e de estreita distribuição do diâmetro dos poros, como a sílica SBA-15. Após um tratamento para a polimerização da espécie constituinte, o molde é removido resultando no material mesoporoso desejado. Essa técnica pode produzir materiais de estrutura cristalina por tratamento térmico em elevada temperatura, uma vez que o composto está protegido pelo molde e também não necessita de controle da hidrólise e condensação do metal, bem como da formação cooperativa do surfactante, tornando-a aplicável para uma vasta gama de materiais. O método *hard-templating* é representado esquematicamente na figura 1.5.

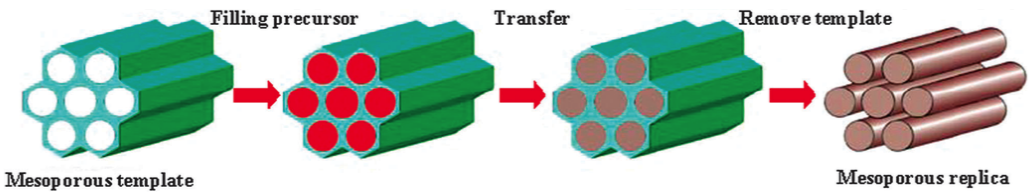


Figura 1.5: Representação Esquemática da Síntese por *hard-templating*[32].

As sínteses por *nanocasting* tipicamente incluem quatro etapas: preparação do molde; impregnação do precursor nos poros do molde; tratamento para transformar o precursor no material desejado e remoção do molde. A escolha do molde mesoporoso e do precursor

são importantes para que o sistema tenha a configuração desejada. Diversas técnicas podem ser utilizadas para a impregnação do precursor dentro dos poros como, por exemplo, a pressão capilar. Os moldes mais utilizados são de sílica ou carbono. A sílica pode ser removida sendo dissolvida em soluções de NaOH ou HF (quando compatíveis com o material desejado) e os moldes de carbono podem ser removidos por calcinação. O primeiro óxido mesoporo produzido por *nanocasting* foi Cr_2O_3, usando a SBA-15 como molde. O resultado foi uma estrutura hexagonal 2D reversa formada por uma rede de nanofios de 8,0 nm. Em seguida, diversos outros materiais de diferentes composições foram obtidos[32,47].

Método *colloidal crystal templating*

O método *colloidal crystal templating* consiste em utilizar um cristal coloidal formado por esferas de tamanho uniforme em *close-packed*, como molde para um procedimento semelhante ao *nanocasting*, onde os espaços intersticiais do cristal são preenchidos por um precursor. Após um tratamento para a polimerização da espécie desejada e posterior remoção do molde, o material mesoporoso é obtido. De forma semelhante ao *nanocasting*, essa técnica pode ser aplicada a uma grande variedade de metais[32].

Método *super lattices*

O método *soft-templating*, em geral, somente é capaz de produzir materiais amorfos ou semi-cristalinos, uma vez que a mesoestrutura colapsa durante o tratamento térmico necessário para a cristalização. Com o objetivo de obter óxidos metálicos altamente cristalinos, é possível utilizar nanopartículas cristalizadas como precursores em uma síntese semelhante ao *soft-templating*. A auto-organização do surfactante com as nanopartículas do metal desejado, ao invés dos íons metálicos, resulta em uma mesoestrutura altamente cristalina[32].

1.4.3 Materiais Mesoporosos à Base de Céria e Zírcônia

Alguns dos óxidos metálicos mesoporosos de especial interesse são a Céria (CeO_2), Zircônia (ZrO_2) e o óxido misto formando solução sólida de $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, em virtude das suas potenciais aplicações conforme já descrito nas seções anteriores. Os primeiros materiais foram obtidos por Yang *et al.*[45] em 1998, utilizando o copolímero tribloco P123 como surfactante direcionador de estrutura. Desde então, diversas estratégias de síntese foram pesquisadas resultando em materiais com características texturais e morfológicas distintas. A tabela 1.2 exibe alguns resultados de céria e zircônia sintetizadas pelo método *soft template*.

Tabela 1.2: Alguns resultados reportados na literatura de materiais mesoporosos à base de céria e zircônia utilizando o método *soft template* com o auxílio de copolímeros como direcionadores de estrutura. Para uma lista mais abrangente ver[32].

Material	Copolímero	Estrutura	Poros (nm)	Área (m^2/g)	Ref.
ZrO_2	P123	$p6mm$	5,8	150	[45,48]
ZrO_2	P123	-	4,2	141-163	[49]
ZrO_2	F127	$p6mm$	4,1	97	[46]
CeO_2	P123	desordenada	3,5	86-150	[31,50]
CeO_2	P123	-	10	-	[51]
CeO_2-ZrO_2	P123	desordenada	3,3-18,1	32-120	[52,53]
CeO_2-ZrO_2	P123/F127	$p6mm$	3,7-4,1	128-132	[46]
CeO_2-ZrO_2	P123	-	8-12	98-154	[54]

1.4.4 Dilatadores de Estrutura (Agentes Expansores[55])

A síntese de materiais mesoporosos baseada na formação de micelas apresenta a possibilidade de controlar o diâmetro dos poros ajustando as dimensões da micela através da escolha do surfactante. Alternativamente, a utilização de agentes dilatadores (ou agentes expansores), atuando como um expansor de micela, mostrou-se adequada também para

obter poros maiores, especialmente em materiais à base de sílica da família MCM-41 e SBA-15. Em condições ideais, o tamanho do poro pode ser ajustado continuamente controlando a quantidade de dilatador utilizada na síntese[55]. No caso da SBA-15 sintetizada com P123, por exemplo, em condições apropriadas, o diâmetro dos poros pode ser expandido dos $5 \sim 9$ nm sem dilatador[34] até 34 nm mantendo o ordenamento da estrutura, ou até 70 nm com perda do ordenamento[55].

Diferentes dilatadores foram utilizados na produção de materiais mesoporosos à base de sílica. Em especial o 1,3,5-tri-isopropil-benzeno (TIPB), 1,3,5-tri-metil-benzeno (TMB), cicloexano e hexano foram eficazes para a síntese da SBA-15 com P123[25,55,56,57]. Acredita-se que, para ser eficiente na expansão dos poros, o dilatador deve ter moderada solubilização na micela, especialmente quando se deseja manter o seu formato e ordenamento[56].

Cao *et al.*[55] propuseram que, ao ser adicionado ao P123 durante a síntese da SBA-15, o dilatador é solubilizado no núcleo hidrofóbico da micela, promovendo a formação de mesoporos cilíndricos expandidos. Nesse trabalho foi identificado que, quando utilizado o TIPB, o tamanho dos poros é majoritariamente influenciado pela temperatura de síntese (variando de 11 a 20°C) e muito menos pela quantidade de dilatador. Esse fato, juntamente com outros aspectos analisados pelos autores, permite sugerir que a interação entre o dilatador e o copolímero P123 é modificada significativamente pela temperatura e que, quando em excesso, apenas uma parte do TIPB é solubilizada nas micelas.

No caso das sínteses de materiais à base de céria e zircônia, não é de conhecimento do autor a existência de algum trabalho realizado anteriormente com o objetivo de investigar a eficácia do TIPB como dilatador de estrutura utilizando os copolímeros em bloco. Uma vez que a síntese de céria-zircônia mesoporosa já se comprovou eficaz com o uso do P123 e, pelo fato do TIPB ser especialmente adequado na síntese da SBA-15 com o mesmo co-polímero, é de especial interesse estudar as alterações morfológicas

nos poros da céria-zircônia resultantes da incorporação desse dilatador.

1.5 Objetivos

O objetivo deste trabalho é obter um material com propriedades texturais otimizadas para a utilização em SOFCs e catalisadores. A composição escolhida para a pesquisa foi a solução sólida de céria-zircônia ($Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$), devido à sua utilização já com sucesso nessas aplicações. A estratégia de síntese foi baseada no trabalho de Bacani[52] e a otimização estudada foi a utilização do dilatador de estrutura TIPB com o objetivo de obter poros com maiores diâmetros. Uma das motivações para esta pesquisa, além da relevância tecnológica, é o fato do TIPB não apresentar registros na literatura em aplicações com céria e zircônia.

Os objetivos podem ser colocados de forma mais específica conforme os itens abaixo:

- sintetizar a solução sólida de céria-zircônia mesoporosa em fase cristalina única, para aplicações como anodo de SOFC e catalisadores com poros de tamanhos maiores pela introdução do dilatador TIPB na síntese do material;
- verificar a influência do dilatador de estrutura nas propriedades estruturais e texturais do material.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

As técnicas experimentais utilizadas para estudar as amostras de céria zircônia foram difração de raios X em alto ângulo (XRD) com refinamento Rietveld, espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), isotermas de adsorção de nitrogênio (NAI) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM). Nas seções seguintes as técnicas serão brevemente descritas e os seus aspectos teóricos serão apresentados.

2.1 Difração de Raios X (XRD)

Difração de raios X é uma técnica amplamente utilizada para analisar a estrutura cristalina e a composição dos materiais. Ela baseia-se no fato de que a onda eletromagnética de raios X difrata ao incidir sobre um cristal, após ser espalhada pelos átomos da rede cristalina.

2.1.1 Lei de Bragg

Considere um feixe de ondas eletromagnéticas de raios X, monocromático, composto por raios paralelos, incidindo sobre um cristal fazendo um ângulo θ com a sua superfície (figura 2.1).

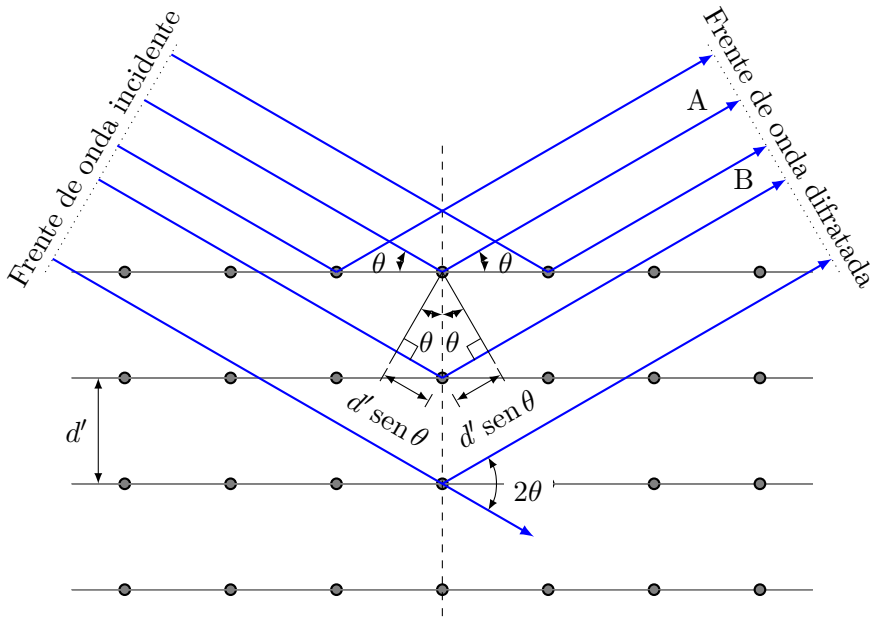


Figura 2.1: Representação da difração de uma frente de onda plana incidindo em um cristal. Observa-se que a diferença de caminho óptico entre os raios A e B é $2\,d'\,\mathrm{sen}\,\theta$.

Os raios são espalhados pelos elétrons dos seus átomos em todas as direções. Ocorrerá difração, ou seja, interferência construtiva dos raios espalhados, particularmente em um ângulo θ com a superfície do cristal, quando a lei de Bragg for satisfeita[58].

$$n\lambda = 2d'\,\mathrm{sen}\,\theta \tag{2.1}$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios X e d' a distância entre os planos dos átomos. Para que ocorra a interferência construtiva, os raios devem estar defasados de um número inteiro de comprimentos de onda. Esse número é a ordem de difração n. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, a interferência é destrutiva, reduzindo a amplitude dos raios espalhados a zero, a menos da radiação de fundo (*background*) que deve ser adicionada a esses efeitos. A lei de Bragg pode ser ligeiramente modificada

escrevendo:

$$\lambda = \frac{2d'}{n} \operatorname{sen} \theta = 2d \operatorname{sen} \theta \tag{2.2}$$

onde considera-se que todas as ordens de difração são reflexões de primeira ordem nos planos espaçados por $d = d'/n$.

Um dos equipamentos utilizados para o estudo da difração em cristais é o difratômetro (figura 2.2). Em uma das configurações possíveis, o tubo emissor de raios X permanece estático em relação à amostra que gira variando o ângulo θ, enquanto um detector também rotaciona mantendo sempre um ângulo 2θ em relação à direção dos raios incidentes (note que o ângulo entre os raios incidentes e difratados da figura 2.1 é 2θ). Esse tipo de geometria é chamada de $\theta - 2\theta$. Uma outra óptica comumente utilizada é aquela na qual a amostra permanece fixa enquanto move-se o feixe de raios X incidentes e o detector, de forma a acoplar θ e 2θ. Essa geometria é conhecida como $\theta - \theta$.

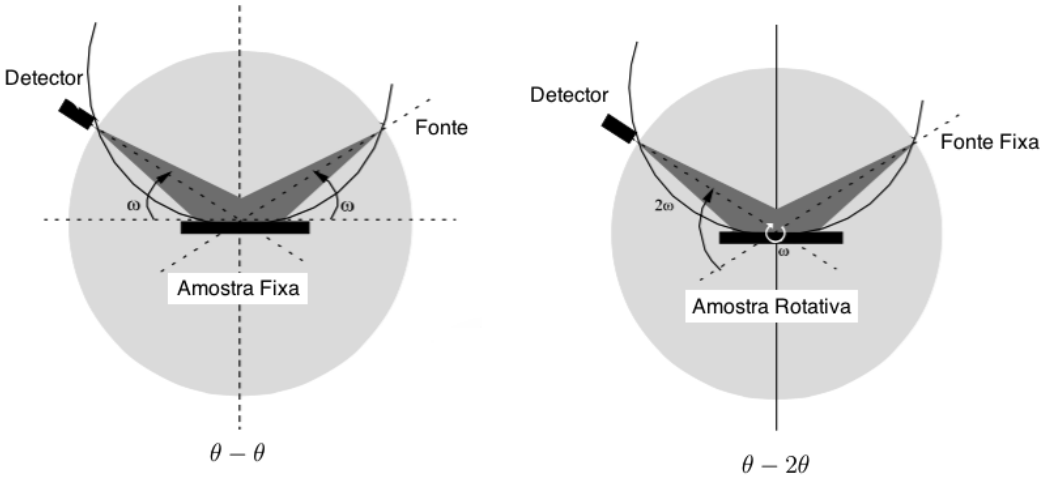


Figura 2.2: Configuração esquemática dos difratômetros em geometria $\theta - \theta$ e $\theta - 2\theta$. Adaptado de[59].

2.1.2 Difratogramas

Para cada posição angular do sistema o detector registra o número de contagens que é proporcional à intensidade da difração. Um gráfico da intensidade em relação ao ângulo 2θ do detector é chamado de difratograma. Os picos de intensidade do difratograma correspondem às situações em que a lei de Bragg é satisfeita e estão relacionados com o plano cristalino responsável pela difração.

Para que não haja uma direção privilegiada e todos os planos cristalinos possam ser estudados, a amostra é colocada em forma de pó no difratômetro fazendo com que os cristais estejam aleatoriamente orientados e contribuindo isotropicamente para a difração.

Planos cristalinos

A orientação de planos na rede cristalina pode ser representada pelos índices de Miller que são definidos a partir do recíproco das frações em que o plano intercepta os eixos cristalográficos. Segundo essa representação, um plano (hkl) intercepta os eixos em a/h, b/k e c/l. Por exemplo, o plano (421) da figura 2.3 intercepta os eixos em $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ e $\boldsymbol{c}$ da cela unitária em 1/4, 1/2 e 1. Note que os índices de Miller representando um plano devem estar ente parênteses. A figura 2.3 mostra também os planos cristalinos para uma rede cúbica. Quando um plano é paralelo a um eixo, utiliza-se 0, pois $1/\infty = 0$, como no caso, por exemplo, do plano (100) da figura. Se o plano intercepta a parte negativa do eixo, o índice de Miller é negativo, porém, é representado com uma barra, como no caso do $(\bar{1}10)$.

Os índices de Miller podem ser utilizados para se referir a um plano ou a todo o conjunto de planos paralelos e equidistantes. Por exemplo, a indicação (200) pode ser atribuída ao conjunto de planos paralelos mostrados na figura 2.3. A distância interplanar de um conjunto de planos paralelos depende dos parâmetros de rede (a, b, c), dos ângulos $(\alpha, \beta$ e $\gamma)$ e também dos índices (hkl) do referido plano. Essa distância é

geralmente chamada de d_{hkl}.

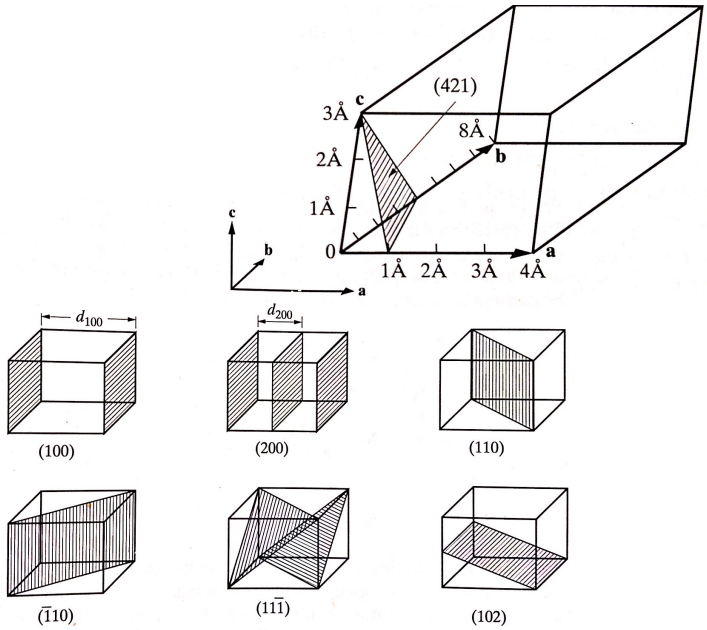


Figura 2.3: Representação dos planos da rede cristalina. Adaptado de[58].

Indexação dos picos de difração

Em todo sistema cristalino há conjuntos de planos relacionados por operações de simetria. Essa família de planos é representada pelos índices de Miller de qualquer um dos planos entre chaves $\{hkl\}$. Geralmente esses planos possuem a mesma distância interplanar. Por exemplo, as faces de um cubo $(100), (010), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (001)$ e $(00\bar{1})$ pertencem à família $\{100\}$, pois podem ser gerados pela rotação dos eixos perpendiculares às faces do cubo[58].

A distância entre os planos de uma mesma família depende do sistema cristalino em questão[58]. Para uma rede cúbica

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{2.3}$$

para uma rede tetragonal

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + (l\,a/c)^2}} \tag{2.4}$$

e para a rede hexagonal

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(h^2 + hk + k^2\right) + (l\,a/c)^2}}, \tag{2.5}$$

onde a e c referem-se aos parâmetros de rede do sistema cristalino.

Com as expressões acima e a lei de Bragg pode-se obter relações entre os parâmetros de rede e a posição angular dos picos de difração. Para a rede cúbica,

$$\operatorname{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(h^2 + k^2 + l^2\right), \tag{2.6}$$

para a rede tetragonal,

$$\operatorname{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right), \tag{2.7}$$

e para a rede hexagonal

$$\operatorname{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right) \tag{2.8}$$

Relações semelhantes existem para os demais sistemas cristalinos. Com essas expressões é possível relacionar a posição dos picos com a família de planos responsável pela difração.

Intensidade dos picos de difração

Assim como a posição dos máximos de difração estão relacionadas com a estrutura cristalina e os parâmetros de rede, as suas intensidades estão relacionadas com as

posições e os tipos de átomos do material.

Em experimentos de difração, geralmente a quantidade de interesse é a intensidade relativa entre os picos. Pode-se tomar a linha mais intensa como sendo de intensidade 1 e as demais relativas a ela. A intensidade relativa I de um pico localizado no ângulo de Bragg θ pode ser calculada por[58]:

$$I = |F|^2 \, p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\operatorname{sen}^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}. \tag{2.9}$$

O termo entre parênteses é chamado de fator de Lorentz e de polarização. Os demais são:

- F é o *fator de estrutura* que está relacionado com o tipo e a localização dos átomos responsáveis pelo espalhamento dos raios X. F é, em geral, um número complexo que expressa a amplitude e a fase da onda resultante do espalhamento pela cela unitária. Seu valor absoluto $|F|$ fornece a amplitude da onda resultante em termos da amplitude espalhada por um único elétron, então, a intensidade das linhas será proporcional a $|F|^2$. O fator de estrutura é calculado por:

  $$F_{hkl} = \sum_{n=1}^{N} f_n e^{2\pi i \, (hu_n + kv_n + lw_n)}, \tag{2.10}$$

  para uma cela unitária contendo N átomos de coordenadas fracionais u_n, v_n e w_n. O índice da somatória refere-se a cada átomo n da cela unitária. O termo f_n é o fator de espalhamento atômico que indica o quanto o referido átomo espalha mais do que um único elétron. Seu valor depende da razão $(\operatorname{sen} \theta / \lambda)$ e pode ser encontrado em tabelas apropriadas.

  É importante mencionar também que nem todas as linhas de difração estarão presentes. Algumas possuem $|F| = 0$, resultando em intensidade nula mesmo em uma posição onde a lei de Bragg é satisfeita.

- p é o *fator de multiplicidade*. Nas amostras em pó, todos os planos cristalinos têm a mesma probabilidade de estar orientados para difratar no seu correspondente ângulo de Bragg. Entretanto, alguns planos podem possuir o mesmo espaçamento d_{hkl} e o mesmo $|F|^2$, contribuindo adicionalmente para a difração nesse ponto. Por exemplo, há seis planos na estrutura cúbica da forma $\{100\}$ (100, $\bar{1}00$, 010, $0\bar{1}0$, 001 e $00\bar{1}$), enquanto que há oito da forma $\{111\}$. Sendo assim, a probabilidade de ocorrer difração nesse plano é 8/6 maior que no plano $\{100\}$. O fator p multiplica a intensidade da difração em um único plano pelo número de planos da mesma forma. Seus valores podem ser encontrados em tabelas apropriadas.

- e^{-2M} é o *fator de temperatura*, que considera o fato dos átomos não estarem fixos e sim, sujeitos à vibração térmica em torno de um ponto médio. Quando as medidas são feitas em temperatura constante, o efeito relevante na intensidade relativa é a redução da amplitude das linhas (além de aumentar a radiação de fundo). Essa redução é mais intensa em ângulos maiores e depende de $(\operatorname{sen}\theta/\lambda)$ por:

$$M = B\left(\frac{\operatorname{sen}\theta}{\lambda}\right)^2, \tag{2.11}$$

  onde B é chamado de fator de temperatura isotrópico, que é proporcional à amplitude de vibração térmica dos átomos. Seu valor é difícil de calcular, mas alguns cálculos estão disponíveis para estruturas específicas.

Efeitos geométricos do equipamento utilizado, como o uso de monocromador, também devem ser considerados no cálculo das intensidades relativas.

Em medidas de XRD, as linhas de difração não são exatamente retas. Na verdade observa-se, nos ângulos de Bragg, máximos de intensidade que caem rapidamente em deslocamentos angulares próximos, conforme mostra a figura 2.4. Os picos de difração assemelham-se a curvas Gaussianas ou Lorentzianas. Desta forma, as intensidades calculadas pela expressão 2.9 são proporcionais às intensidades integradas dos picos, ou

seja, suas áreas.

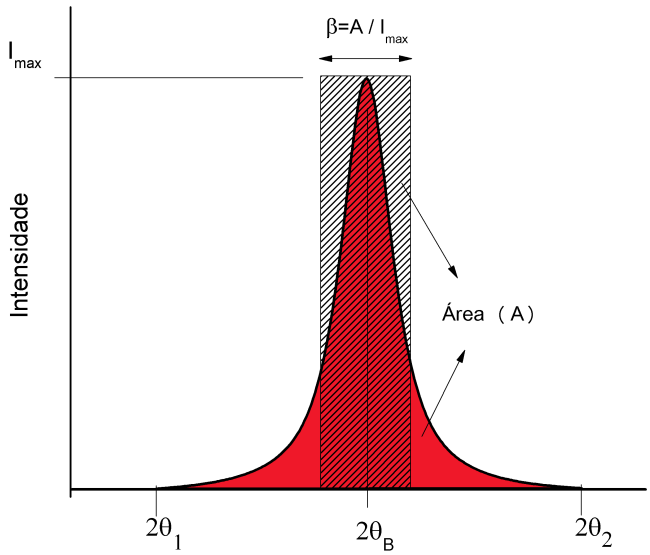


Figura 2.4: Representação esquemática do perfil dos picos de difração observados em experimentos de XRD, onde encontra-se uma intensidade apreciável para valores ligeiramente abaixo e acima do ângulo de Bragg θ_B. A intensidade integrada corresponde à área (A) do pico e o alargamento β é calculado por A/I_{max}.

Efeitos do tamanho de cristalito e deformação

Nos materiais policristalinos a presença de domínios de dimensões nanométricas (menores que 100 nm) e a existência de deformação nas suas redes cristalinas causam um alargamento das linhas de difração que podem ser definidas, conforme a figura 2.4, por:

$$\beta = \frac{\int I(\theta)d\theta}{I_{max}} = \frac{A}{I_{max}}. \tag{2.12}$$

A contribuição causada pelo tamanho médio D dos cristalitos no alargamento pode ser estimada pela fórmula de Scherrer[58,59]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \tag{2.13}$$

e, diferenciando a lei de Bragg, a contribuição devido à deformação pode ser facilmente obtida:

$$\beta = 4\epsilon\tan\theta. \tag{2.14}$$

Nessas expressões θ corresponde ao ângulo de Bragg do pico de difração, λ é o comprimento de onda da radiação, k a constante de Scherrer que depende da forma dos cristalitos (geralmente utiliza-se $k = 0{,}9 - 1{,}0$) e ϵ corresponde à deformação da rede.

Considerando que os dois efeitos podem estar presentes simultaneamente, o alargamento pode ser estimado por:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon\tan\theta, \tag{2.15}$$

Multiplicando a expressão por $\cos\theta$ obtém-se:

$$\beta\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon\,\mathrm{sen}\,\theta. \tag{2.16}$$

Os picos do difratograma podem ser levados a um gráfico de Williamson-Hall[59,60] com valores de $\beta\cos\theta$ no eixo y e $\mathrm{sen}\,\theta$ no eixo x. O ajuste linear dos pontos leva a uma reta cujo coeficiente linear corresponde a $\frac{k\lambda}{D}$ e o coeficiente angular a 4ϵ.

É importante ressaltar que nos dados utilizados no gráfico de Williamson-Hall devem ser removidos os alargamentos provenientes do difratômetro utilizado (variações de λ, divergência do feixe, etc.). Uma forma de realizar essa correção é medir uma amostra padrão, cujos efeitos de tamanho de cristalito e deformação sejam desprezíveis, e obter o perfil instrumental do equipamento β_{inst}. O alargamento observado no difratograma

β_{obs} e o instrumental podem ser utilizados para estimar β por:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2 \tag{2.17}$$

De fato, o resultado proveniente da análise do gráfico de Williamson-Hall deve ser entendido como uma avaliação qualitativa de tendência, pois o modelo baseia-se em algumas hipóteses simplificadoras. Além do mais, os cristalitos em geral possuem forma e dimensões variadas e estão sujeitos às deformações anisotrópicas. Outros modelos mais elaborados foram desenvolvidos com o objetivo de obter resultados mais precisos[61].

2.1.3 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método computacional de refinamento de estruturas para a análise de padrões de difração de amostras em pó. O método utiliza os dados de todo o padrão de difração na análise, pois considera que em cada ponto do difratograma há alguma informação, mesmo que seja a ausência de uma reflexão de Bragg[62].

No método de Rietveld, o refinamento por mínimos quadrados é realizado até que o melhor ajuste entre todo o padrão de difração experimental e todo o padrão calculado seja obtido. O padrão de difração calculado leva em conta, não só o modelo estrutural da espécie em estudo (parâmetros de rede, posições dos átomos, fator de temperatura), mas também as características do difratômetro utilizado (intensidade de fundo, efeitos ópticos, fatores instrumentais). Todos esses parâmetros podem ser, simultaneamente ou em etapas, colocados a variar durante o refinamento.

A variável que é minimizada no refinamento por mínimos quadrados é o resíduo S_y[62],

$$S_y = \sum_i w_i \left(y_i - y_{ci}\right)^2 , \tag{2.18}$$

onde a somatória é sobre todos os pontos do difratograma, y_i é a intensidade experimental observada no i-ésimo passo, y_{ci} a intensidade calculada no i-ésimo passo e $w_i = 1/\sigma_i^2$,

sendo σ_i^2 a variância da intensidade observada no i-ésimo passo.

Tipicamente, muitas reflexões de Bragg podem contribuir para a intensidade y_i medida em um determinado ponto i. As intensidades calculadas são determinadas por[62]:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K \left|F_K\right|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_k A + y_{bi} \tag{2.19}$$

onde:

- K é um índice relacionado a cada uma das reflexões de Bragg h,k,l;
- s é o fator de escala;
- L_K agrupa o fatores de Lorentz, polarização e de multiplicidade;
- F_K é o fator de estrutura;
- $\phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função do perfil de reflexão;
- P_K é a função de orientação preferencial;
- A o fator de absorção;
- y_{bi} é a intensidade de fundo no passo i (*background*).

Os *softwares* disponíveis para o refinamento Rietveld permitem a utilização de diferentes fases e consideram os dois comprimentos de onde $k_{\alpha 1}$ e $k_{\alpha 2}$ provenientes do tubo de raios X.

O melhor ajuste do padrão calculado em relação ao padrão experimental depende, além de um modelo adequado, de um mínimo global ser atingido, ao invés de um mínimo local. Para verificar se o refinamento está satisfatório, alguns parâmetros estão disponíveis para análise[62]:

$$R_F = \frac{\sum \left| \left(I_{K(obs)}\right)^{1/2} - \left(I_{K(calc)}\right)^{1/2} \right|}{\sum \left(I_{K(obs)}\right)^{1/2}} \qquad \text{R-fator de estrutura} \qquad (2.20)$$

$$R_B = \frac{\sum \left| I_{K(obs)} - I_{K(calc)} \right|}{\sum I_{K(obs)}} \qquad \text{R-fator de Bragg} \qquad (2.21)$$

$$R_p = \frac{\sum \left| y_{i(obs)} - y_{i(calc)} \right|}{\sum y_{i(obs)}} \qquad \text{R-padrão} \qquad (2.22)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i \left(y_{i(obs)} - y_{i(calc)}\right)^2}{\sum w_i \left(y_{i(obs)}\right)^2} \right]^{1/2} \qquad \text{R-padrão com peso} \qquad (2.23)$$

$$S = \left[\frac{S_y}{N - P} \right]^{1/2} \qquad \textit{Goodness-of-fit}, \qquad (2.24)$$

onde N é o número de observações (i) e P é o número de parâmetros ajustados.

Diversos softwares estão disponíveis para realizar o refinamento Rietveld. Neste trabalho foi utilizado o programa FullProf[63].

2.1.4 Condições Experimentais - XRD

Medidas de XRD foram realizadas nas amostras calcinadas de céria-zircônia em pó utilizando o difratômetro D8-Discovery da Brucker em geometria $\theta - \theta$, disponível no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP (LCr-IF-USP). A fonte utilizada foi de anodo de Cu, operando em 40 kV e 30 mA. Um conjunto de fendas (horizontais e Soller) foi utilizado para a colimação do feixe e um filtro de Ni para a remoção da radiação K_β. A radiação predominante no experimento foi a CuK_α de comprimento de onda λ = 1,5418 Å*. O equipamento foi configurado para varrer a faixa angular 2θ de 20° até 100°, com passo de 0,02°, permanecendo por 3,0 s em cada ponto.

*O comprimento de onda CuK_α é uma composição das radiações $K_{\alpha 1}$ = 1,5406 Å e $K_{\alpha 2}$ = 1,5444 Å.

2.2 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

No espalhamento de raios X há uma relação inversa entre a dimensão do sistema (partícula, poros, etc.) e o ângulo espalhado. Portanto, a análise do espalhamento em baixos ângulos (tipicamente de 0,1 a 10°) permite estudar as características de materiais com estrutura de dimensões na faixa dos mesoporos. Na técnica espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), a intensidade espalhada está relacionada com as características do sistema que tem dimensões na ordem do nm, sendo pouco afetada pela estrutura cristalina, cujos espaçamentos interplanares são da ordem do comprimento de onda dos raios X e apresentam difração em alto ângulo. No estudo de materiais como a céria-zircônia mesoporosa, os dados de SAXS permitem avaliar a geometria dos poros e verificar se há ordenamento de longo alcance.

2.2.1 Diferença de Fase e Interferência

O espalhamento dos raios X é decorrente da interação fóton-elétron. Ao ser incidido pela radiação, os elétrons tornam-se fontes da onda espalhada. Como a energia dos raios X é muito superior à energia de ligação do elétron no átomo, a amplitude da onda secundária A_e produzida por cada elétron é dada pela formula de Thomson[64,65]

$$A_e = A_0 r_e \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \tag{2.25}$$

onde A_0 é a amplitude da onda incidente, r_e o raio clássico do elétron e 2θ a direção de espalhamento na qual é realizada a medida. Em experimento de baixo ângulo, o termo entre parênteses, chamado fator de polarização, aproxima-se da unidade.

O espalhamento de raios X por um objeto de formato arbitrário, cuja densidade eletrônica é dada por $\rho(\vec{r})$, está representado na figura 2.5(a). Um feixe incidente de raios X paralelos, de comprimento de onda λ, cuja direção é definida pelo vetor unitário $\vec{S}_0$, chega a uma região da amostra onde, um raio atinge um elemento de volume $d\vec{r}$

localizado na origem do sistema de coordenadas O, e outro atinge um segundo elemento de volume localizado em O' pelo vetor posição $\vec{r}$. A diferença de caminho óptico entre os raios espalhados em uma direção arbitrária, dada pelo versor $\vec{S}_1$, é $AO' + O'B$, o que leva a uma diferença de fase entre eles de:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi(AO' + O'B)}{\lambda}. \tag{2.26}$$

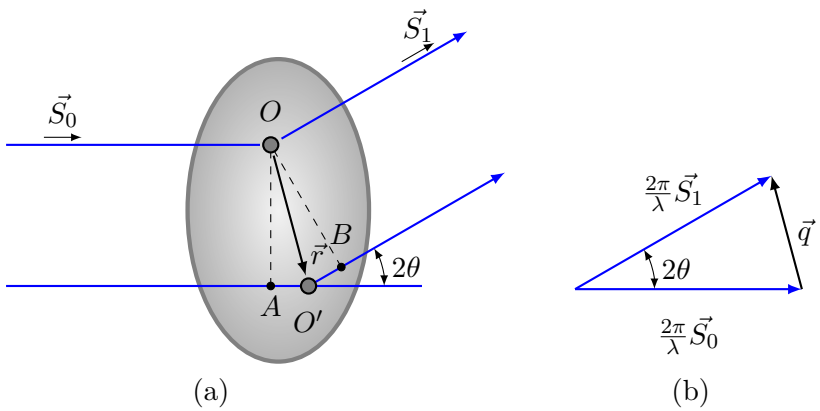


Figura 2.5: Espalhamento de Raios X em baixo ângulo. (a) Diferença de caminho óptico entre os raios difratados por duas regiões da amostra e (b) a definição do vetor de espalhamento $\vec{q}$.

Observando as projeções de $\vec{r}$ em $\vec{S}_0$ e $\vec{S}_1$ na figura 2.5 observa-se que

$$\Delta\varphi = -\frac{2\pi\vec{r}\cdot(\vec{S}_1 - \vec{S}_0)}{\lambda}. \tag{2.27}$$

A diferença de fase pode ser escrita por:

$$\Delta\varphi = -\vec{q}\cdot\vec{r}, \tag{2.28}$$

onde $\vec{q}$ é o vetor de espalhamento:

$$\vec{q} = \frac{2\pi(\vec{S}_1 - \vec{S}_0)}{\lambda}, \tag{2.29}$$

representado na figura 2.5(b). É fácil verificar que:

$$q = \frac{4\pi \operatorname{sen}\theta}{\lambda} \approx \frac{2\pi}{\lambda}(2\theta), \tag{2.30}$$

onde a aproximação de $\operatorname{sen}\theta \approx \theta$ é válida para os pequenos ângulos envolvidos em SAXS.

A amplitude de espalhamento devido aos elétrons contidos em um elemento de volume é dada pela amplitude de espalhamento de um elétron (conforme 2.25) multiplicada pelo fator de fase $e^{i\Delta\varphi}$

$$dA(\vec{q}) = A_e \rho(\vec{r}) e^{i\Delta\varphi} d\vec{r}. \tag{2.31}$$

A amplitude resultante considerando toda a amostra é calculada integrando a expressão acima em todo o seu volume V,

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \tag{2.32}$$

onde, por simplicidade, foi considerado $A_e = 1$. A expressão 2.32 mostra que a amplitude de espalhamento em uma direção dada por $\vec{q}$ é a transformada de Fourier da densidade eletrônica do material.

2.2.2 Função Autocorrelação e Função Característica

A intensidade de espalhamento $I(\vec{q})$ está relacionada com a amplitude por:

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) \tag{2.33}$$

$$= \left(\int_V \rho(\vec{u}')e^{-i\vec{q}\cdot\vec{u}'}d\vec{u}'\right)\left(\int_V \rho(\vec{u})e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}}d\vec{u}\right). \tag{2.34}$$

Utilizando a variável $\vec{r} = \vec{u}' - \vec{u}$ obtém-se:

$$I(\vec{q}) = \left(\int \rho(\vec{u}+\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{u}+\vec{r})}\left(d\vec{u}+d\vec{r}\right)\right)\left(\int \rho(\vec{u})e^{i\vec{q}\cdot\vec{u}}d\vec{u}\right) \tag{2.35}$$

$$= \int \left(\int \rho(\vec{u})\rho(\vec{u}+\vec{r})d\vec{u}\right)e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}d\vec{r} \tag{2.36}$$

$$= \int \Gamma_\rho(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}d\vec{r}, \tag{2.37}$$

onde a função autocorrelação de $\rho(\vec{r})$ é definida por[66]:

$$\Gamma_\rho(\vec{r}) = \int \rho(\vec{u})\rho(\vec{u}+\vec{r})d\vec{u}. \tag{2.38}$$

A função autocorrelação especifica como as densidades $\rho(\vec{u})$ e $\rho(\vec{u}')$ em regiões vizinhas separadas por $\vec{r}$ estão correlacionadas entre si em média[66]. Observa-se que, em $\vec{r} = 0$,

$$\Gamma_\rho(0) = \left\langle \rho^2 \right\rangle V. \tag{2.39}$$

A densidade eletrônica pode ser escrita como $\rho(\vec{r}) = \eta(\vec{r}) + \langle\rho\rangle$, onde $\langle\rho\rangle$ corresponde ao seu valor médio e $\eta(\vec{r})$ ao desvio de $\rho(\vec{r})$ em relação à média. A função autocorrelação de $\eta(\vec{r})$,

$$\Gamma_\eta(\vec{r}) = \int \eta(\vec{u})\eta(\vec{u}+\vec{r})d\vec{u}, \tag{2.40}$$

pode ser utilizada para reescrever $\rho(\vec{r})$, resultando em[66]

$$\Gamma_\rho(\vec{r}) = \Gamma_\eta(\vec{r}) + \left\langle \rho^2 \right\rangle V. \tag{2.41}$$

Substituindo esse resultado em 2.37 resulta em:

$$I(\vec{q}) = \int \Gamma_\eta(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \tag{2.42}$$

Na expressão acima já foi ignorado o termo devido ao espalhamento da amostra como um todo (*null scattering*) pois não é observável experimentalmente[66].

A função característica $\gamma(\vec{r})$ pode ser definida como uma versão normalizada de Γ_η fazendo[66],

$$\gamma(\vec{r}) = \frac{\Gamma_\eta(\vec{r})}{\Gamma_\eta(0)}. \tag{2.43}$$

Note que $\gamma(0) = 1$. De forma semelhante à relação 2.39, observa-se que

$$\Gamma_\eta(0) = \left\langle \eta^2 \right\rangle V, \tag{2.44}$$

desta forma, a intensidade do espalhamento, a partir de 2.42 pode ser expressa por:

$$I(\vec{q}) = \left\langle \eta^2 \right\rangle V \int \gamma(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \tag{2.45}$$

2.2.3 Invariante Q

O invariante Q é definido por[64,66]:

$$Q = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\vec{q}) d\vec{q}. \tag{2.46}$$

Para um sistema isotrópico, no qual a intensidade espalhada depende apenas do módulo de $\vec{q}$, o invariante pode ser escrito por:

$$Q = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq. \tag{2.47}$$

Pode-se verificar que[66]

$$Q = \left\langle \rho^2 \right\rangle V = \left\langle \eta^2 \right\rangle V. \tag{2.48}$$

2.2.4 Sistema de Partículas Diluídas e Isotrópico

Em sistemas onde partículas idênticas de um dado material estão dispersas, com baixa concentração, em uma matriz uniforme (partículas diluídas em um solvente por exemplo), pode-se considerar que não há correlação entre a posição das partículas. Desta forma, a intensidade espalhada pelo sistema pode ser considerada como a soma das intensidades espalhadas por cada uma das N partículas[67]:

$$I_{sist}(q) = N \left\langle |A(\vec{q})|^2 \right\rangle = N I(q). \tag{2.49}$$

A intensidade espalhada pode ser calculada a partir de 2.42 e, utilizando a expressão de Debye para a média espacial do fator de fase[67],

$$\left\langle \left| e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right| \right\rangle = \frac{\operatorname{sen}(qr)}{qr} \tag{2.50}$$

obtém-se

$$I(q) = \left\langle |A(\vec{q})|^2 \right\rangle = \left\langle \int \Gamma_\eta(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right\rangle \tag{2.51}$$

$$= 4\pi \int \Gamma_\eta(r) r^2 \frac{\operatorname{sen}(qr)}{qr} dr \tag{2.52}$$

Utilizando a *função distribuição de distâncias* $p(r)$, definida por[64,67]

$$p(r) = \Gamma_\eta(r) r^2, \tag{2.53}$$

na expressão acima, a intensidade espalhada por um sistema de partículas diluído e isotrópico pode ser escrita por:

$$I(q) = 4\pi \int p(r) \frac{\operatorname{sen}(qr)}{qr} dr \tag{2.54}$$

Observa-se que a $p(r)$ pode ser obtida pela transformada inversa

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int I(q) qr \operatorname{sen}(qr) dq \tag{2.55}$$

A função distribuição de distâncias pode ser útil para estimar a forma e o tamanho da partícula. A figura 2.6 exibe os padrões de SAXS e a $p(r)$ calculados para formas geométricas simples, todas com a mesma dimensão máxima. Observa-se que é bem mais fácil relacionar um comportamento da curva com o formato da partícula para a $p(r)$ do que para a $I(q)$[67], além do que, a $p(r)$ vai a zero para valores de r maiores que a dimensão máxima da partícula.

2.2.5 Lei de Guinier

Mesmo para partículas de formato irregular, ou desconhecido, a intensidade espalhada para um sistema diluído possui um comportamento universal na região assintótica de $q \to 0$, dada pela lei de Guinier[69]

$$I(q) = \rho^2 v^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right), \tag{2.56}$$

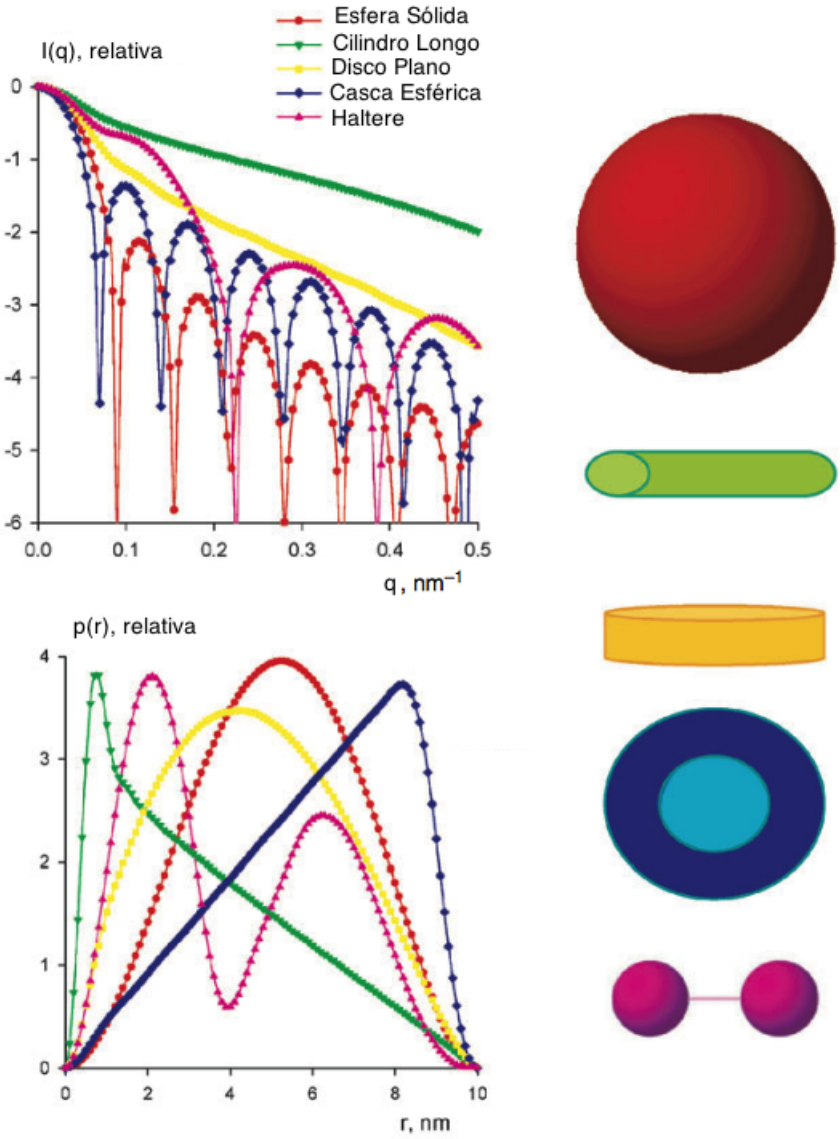


Figura 2.6: Padrão de SAXS e $p(r)$ calculadas para formas geométricas simples com mesmo tamanho máximo. Adaptado de[68].

onde ρ é a densidade eletrônica da partícula, v o seu volume e R_g o seu raio de giro definido por:

$$R_g^2 = \frac{\int \vec{r}^{\,2}\rho(\vec{r})d\vec{r}}{\int \rho(\vec{r})d\vec{r}}. \tag{2.57}$$

Se a partícula possui densidade de espalhamento constante, pode-se escrever:

$$R_g^2 = \frac{1}{v}\int \vec{r}^{\,2}\sigma(\vec{r})d\vec{r}, \tag{2.58}$$

onde $\sigma(\vec{r})$ é a função de forma da partícula, ou seja, igual a 1 dentro dela e 0 fora[66].

A lei de Guinier pode ser utilizada para calcular o raio de giro da partícula. Ela sugere que a inclinação de um gráfico de $\log I(q)$ por q^2, na região de $q \to 0$, deve ser $R_g^2/3$.

2.2.6 Sistema de Duas Fases

Neste sistema idealizado considera-se dois diferentes materiais (ou fases) cuja interface entre eles é bem definida. Nenhuma das partes é necessariamente a matriz ou a fase diluída e considera-se que elas estão irregularmente misturadas formando um sistema isotrópico sem ordem de longo alcance. Por simplicidade, o modelo ignora a granularidade do material, ou seja, as fases possuem densidade eletrônica constante ρ_1 e ρ_2[66].

A densidade eletrônica média pode ser escrita por:

$$\langle\rho\rangle = \phi_1\rho_1 + \phi_2\rho_2, \tag{2.59}$$

onde a fração em volume de cada fase é ϕ_1 e ϕ_2.

Fazendo $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$, os desvios da densidade eletrônica de cada fase ficam:

$$\eta_1 = \rho_1 - \langle\rho\rangle = \Delta\rho\phi_2 \tag{2.60}$$

$$\eta_2 = \rho_2 - \langle\rho\rangle = -\Delta\rho\phi_1 \tag{2.61}$$

Neste modelo, o invariante Q, dado por 2.48, pode ser relacionado com as quantidades de cada fase:

$$Q = \left\langle \eta^2 \right\rangle V \tag{2.62}$$

$$= \left(\eta_1^2\phi_1 + \eta_2^2\phi_2\right) V \tag{2.63}$$

$$= V\left(\Delta\rho\right)^2 \phi_1\phi_2 \tag{2.64}$$

Lei de Porod

A lei de Porod[64] prevê que, na região assintótica de $q \to \infty$, a curva $I(q)$ cai com q^{-4} conforme a expressão:

$$I(q) \to \frac{2\pi\left(\Delta\rho\right)^2 S}{q^4} \tag{2.65}$$

onde S é a área total da interface entre as fases.

Mesmo se a intensidade for medida em unidades relativas, a lei de Porod permite calcular a área interna específica (S/V) do sistema de duas fases utilizando a expressão 2.64:

$$\frac{I(q)}{Q} \to \frac{2\pi}{q^4}\frac{S}{V} \tag{2.66}$$

Para um sistema real, onde há flutuações da densidade eletrônica das fases, a curva de intensidade é acrescida por um valor de fundo que deve ser subtraído para realizar os cálculos da lei de Porod. Isso pode ser feito através de um gráfico de $q^4 I(q)$ x q^4 que apresenta um comportamento linear na região de $q \to \infty$. Considerando $q^4 I(q) = A + Bq^4$, os coeficientes A e B podem ser estimados pelo ajuste de uma reta.

Desta forma, a diferença $I(q) - B$ satisfaz a lei de Porod na região de $\rightarrow = \infty$[65].

$$I(q) - B = \frac{A}{q^4} \tag{2.67}$$

O coeficiente A pode ser utilizado para estimar a área da interface entre as fases utilizando a expressão 2.66.

2.2.7 Sistemas Polidispersos Diluídos

Sistemas constituídos por partículas de tamanho e forma variados, mas ainda considerados diluídos, ou seja, que não há correlação entre elas, podem ser analisados em SAXS por meio da distribuição de tamanho. Não é possível, em princípio, determinar simultaneamente a forma e a distribuição de tamanhos das partículas[67], sendo assim, uma possível abordagem é assumir que todas possuem um formato semelhante, caracterizado por um parâmetro de dimensão R, e analisar sua distribuição de tamanhos. Uma simples análise é considerar que o sistema é constituído por esferas de raio R diferentes.

Três diferentes tipos de distribuições podem ser utilizadas para estudar o sistema[70]:

- **Distribuição de intensidade** $D_i(R)$. Fornece a contribuição relativa dos diferentes tamanhos para a intensidade de espalhamento total. A intensidade espalhada é a soma sobre todas as contribuições das partículas de diferentes dimensões R:

$$I(q) = c_i \int_0^\infty D_i(R) P_0(q,R) dR. \tag{2.68}$$

- **Distribuição de volume ou massa** $D_v(R)$. Estabelece a quantidade relativa de volume para as diferentes classes de dimensões R da partícula. Considerando que, para uma esfera, a relação entre a intensidade e o volume é dada por $D_i(R) =$

$R^3 D_v(R)$, a intensidade total espalhada corresponde a:

$$I(q) = c_v \int_0^\infty R^3 D_v(R) P_0(q,R) dR. \tag{2.69}$$

- **Distribuição de número** $D_n(R)$. Simplesmente define o número relativo de partículas nas diferentes classes de dimensões R. De forma análoga, considerando para uma esfera a relação estre a intensidade e o número $D_i(R) = R^6 D_n(R)$, o espalhamento total torna-se:

$$I(q) = c_n \int_0^\infty R^6 D_n(R) P_0(q,R) dR. \tag{2.70}$$

Nas relações acima os coeficientes c_i, c_v e c_n são constantes de normalização e $P_0(q,R)$ corresponde ao fator de forma normalizado para a partícula que, no caso de uma esfera homogênea, é dado por[67]:

$$P_0(q,R) = \left[\frac{3(\operatorname{sen} qR - qR\cos qR)}{(qr)^3}\right]^2 \tag{2.71}$$

2.2.8 Transformada Indireta de Fourier (IFT)

O processo para determinar a $p(r)$, ou $D(R)$ para sistemas polidispersos, é baseado em transformações de Fourier como em 2.54 e nas expressões 2.68 a 2.70. Entretanto, os dados experimentais correspondem a uma quantidade finita de intensidades observadas em uma região limitada de q_{min} até q_{max}, o que representa uma dificuldade computacional, uma vez que a transformada de Fourier requer, em princípio, o conhecimento da função de espalhamento para q de 0 até ∞[67]. O método IFT (Transformada Indireta de Fourier)[71] é um procedimento para a determinação da $p(r)$ ou $D(R)$. O ponto de partida é considerar que a $p(r)$ pode ser composta por uma expansão de funções

B-splines cúbicas $\varphi_i(r)$,

$$p(r) = \sum_{i=1}^{N} c_i \varphi_i(r). \tag{2.72}$$

Como os coeficientes de expansão c_i não podem ser calculados diretamente pois a $p(r)$ não é a função medida experimentalmente, o método IFT os determina aplicando as transformações de Fourier na $p(r)$ para obter a $I(q)$ por uma técnica de aproximação por mínimos quadrados ponderada[67,71]. Essa é a razão do nome *transformação indireta*, pois uma transformação direta deveria iniciar por uma função aproximada da $I(q)$ transformando-a na $p(r)$. Um procedimento semelhante pode ser realizado para sistemas polidispersos na determinação da $D(R)$. Neste trabalho, as curvas $p(r)$ e $D(R)$ foram obtidas pelo método IFT com o auxílio do *software* GIFT.

2.2.9 Condições Experimentais - SAXS

As medidas de SAXS foram realizadas nas amostras de céria-zircônia utilizando a câmara de baixo ângulo Nanostar da Bruker instalada no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP (LCr-IF-USP). O equipamento dispõe de uma fonte Genix 3D da Xenocs, de radiação CuK$_\alpha$, operando em 50 kV e 0,6 mA. As amostras foram mantidas em vácuo ($\sim 10^{-2}$ $Torr$) durante as medidas realizadas em tempo de contagem de 30 min por amostra. O detector bidimensional Vantec-2000 da Bruker, de área ativa 14x14 cm, foi posicionado a 67 cm da amostra, permitindo coletar feixes espalhados até 10° ($q \approx 4$ nm^{-1}). As amostras foram colocadas entre duas finas folhas de mica e montadas em porta-amostras selado.

2.3 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (NAI)

Adsorção ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um fluido (gás ou líquido). Ela é definida pelo aumento da densidade do fluido na vizinhança da interface, devido à interação entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido[72]. Muitos materi-

ais adsorventes são protagonistas em desenvolvimentos tecnológicos e utilizados em aplicações industriais, tais como dessecantes, catalisadores e na separação de gases. O desempenho de sistemas relacionados à adsorção, em geral, depende da área superficial do material, logo, adsorventes devem ser altamente porosos ou compostos de partículas muito finas[73]. A adsorção de gases tem se tornado uma das técnicas mais difundidas para determinar a área superficial e a distribuição do tamanho dos poros para uma vasta gama de materiais[73].

2.3.1 Importância e Breve Revisão Histórica

Desde a antiguidade são conhecidos fenômenos relacionados com a adsorção, mas os primeiros estudos quantitativos foram realizados no século XVII[74]. O termo adsorção foi introduzido por Kayser que, juntamente com Chappuis, foi um dos primeiros a tentar relacionar a quantidade de gás adsorvida com a pressão. O termo isoterma foi aplicado ao resultado de medidas de adsorção à temperatura constante sendo que, provavelmente, a primeira isoterma foi obtida por van Bemmelen em 1881. Acreditava-se na época que o processo de adsorção estava relacionado com a penetração das moléculas do fluido na estrutura do sólido, mas foi Freundlich, em 1907, o primeiro a relacionar o processo de adsorção com a superfície do sólido[72]. Nos primeiros anos do século XX surgiram avanços importantes na interpretação teórica da adsorção de gases, em especial com os trabalhos de Zsigmondly (1911) e Polanyi (1914), mas foi em 1916, quando Langmuir apresentou seu primeiro trabalho[75], que a questão teve uma mudança expressiva. Ele propôs que a adsorção geralmente envolve a formação de uma camada monomolecular (monocamada). De grande importância foi também o trabalho de Brunauer e Emmett que contribuiram para a publicação da teoria Brunauer-Emmett-Teller[76] (BET) em 1938, considerado até hoje o método padrão para determinar a área superficial de uma vasta gama de materiais[72]. Muitos progressos foram realizados sobre adsorção desde então e, atualmente, muitos adsorventes foram desenvolvidos para aplicações

tecnológicas diversas.

2.3.2 Definições e Terminologias

O processo de adsorção é um fenômeno de superfície no qual as moléculas de um fluido interagem com a superfície de um sólido aderindo a ela. Os termos de uso frequente nesse assunto estão brevemente apresentados na tabela 2.1 [72,73]. Adsorvente é o termo utilizado para referir-se ao sólido, enquanto que adsorbato refere-se às moléculas do fluido que participam do processo de adsorção. O termo absorção, diferentemente da adsorção, é atribuído à penetração do fluido na fase sólida, como ocorre, por exemplo, em metais expostos ao oxigênio.

Adsorção e dessorção são termos utilizados para indicar a direção na qual o equilíbrio é atingido. Na adsorção uma quantidade crescente do fluido é agregada ao sólido, enquanto que na dessorção o montante é reduzido. Uma isoterma de adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio obtida à temperatura constante. Um isoterma apresenta histerese quando os ramos de adsorção e dessorção não são coincidentes (ver figura 2.8 isoterma IV). Fisissorção e quimissorção são termos atribuídos ao mecanismo pelo qual as moléculas aderem ao sólido. Na fisissorção as forças envolvida no processo são do tipo de van der Waals, que são as responsáveis pela condensação do vapor. Na quimissorção há ligações químicas entre as moléculas do fluido e o sólido, havendo então alteração química no adsorbato. Quanto aos poros, a classificação da IUPAC [72] difere-os, em relação ao tamanho, com os termos microporos ($< 2{,}0\ nm$), mesoporos (entre 2,0 e 50 nm) e macroporos ($> 50\ nm$). Alguns termos são utilizados para descrever a morfologia dos poros (Figura 2.7), tais como: poros fechados, poros abertos, poros *dead end* e poros interconectados [73]. As definições estão resumidas na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Algumas definições de termos utilizados em adsorção e a respeito de materiais porosos.

Termo	Definição
Adsorbato	Moléculas do fluido que estão adsorvidas
Adsorvente	Sólido onde a adsorção ocorre
Fisissorção	Adsorção sem a presença de ligações químicas
Quimissorção	Adsorção com ligações químicas
Capacidade da monocamada	Quantidade de adsorbente necessária para cobrir a superfície na qual ocorre a adsorção
Sólido poroso	Sólido com cavidades e canais com profundidade maior do que sua largura.
Poro aberto	Cavidade ou canal com acesso à superfície
Poro interconectado	Poro que se comunica com outros poros
Poro cego (*dead-end pore*)	Poro com uma única conexão à superfície
Poro fechado	Cavidade sem conexão à superfície
Microporo	Poro com largura interna menor que 2 nm
Mesoporo	Poro com largura interna entre 2 nm e 50 nm
Macroporo	Poro com largura interna maior que 50 nm
Tamanho do poro	Largura do poro (diâmetro do poro cilíndrico ou distância entre as paredes)
Volume do poro	Volume dos poros determinado por método específico
Porosidade	Razão entre o volume dos poros e o volume aparente da partícula ou pó
Área superficial	Área total superficial determinada por um método específico e sob certas condições
Área específica superficial	Área superficial da partícula ou pó de massa unitária
Área superficial externa	Área da superfície desconsiderando os poros
Área superficial interna	Área das paredes dos poros

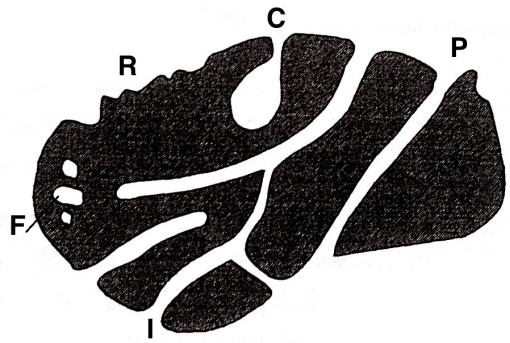


Figura 2.7: Classificação dos poros quanto à morfologia. Poro fechado (F), poro cego (C), poro interconectado (I), poro passante (P). A figura mostra também a rugosidade (R). Adaptado de[73].

2.3.3 Isotermas de Adsorção

No processo de adsorção, a quantidade adsorvida, n, por uma massa, m, do sólido depende da temperatura, da pressão de equilíbrio e dos componentes do sistema.

$$\frac{n}{m} = f\left(p, T, sistema\right) \tag{2.73}$$

Para um dado sistema à temperatura constante T temos

$$\frac{n}{m} = f\left(p\right)_T \tag{2.74}$$

Se o adsorbato é um gás[†] e está abaixo da temperatura crítica, é conveniente escrever essa relação em termos da pressão relativa p/p^0, onde p^0 é a pressão de saturação do gás na temperatura T. Essas curvas são chamadas de isotermas.

$$\frac{n}{m} = f\left(\frac{p}{p^0}\right)_T \tag{2.75}$$

[†]Neste trabalho será dada maior importância à adsorção de gases, pois corresponde a técnica experimental particularmente utilizada.

Isotermas de adsorção de diversas formas já foram registradas na literatura. Nos casos onde a fisissorção é o processo dominante, as isotermas podem ser divididas em seis grupos, conforme mostra a figura 2.8. Diferentes isotermas são obtidas também na quimissorção, mas não são objeto desse estudo.

- A isoterma Tipo I é côncava em relação ao eixo da pressão relativa p/p^0 e n aproxima-se de um valor limite quando $p/p^0 \rightarrow 1$. Esse tipo de isoterma é frequentemente obtida com materiais microporosos e de pequena área superficial externa. O valor limite de adsorção está mais relacionado ao volume acessível do microporo do que à área superficial interna.

- A isoterma Tipo II é geralmente obtida em materiais não porosos ou macroporosos. Ela é inicialmente côncava em relação ao eixo p/p^0, seguida por uma região linear e terminando em uma porção convexa ao eixo da pressão relativa. Ela indica a formação de uma camada adsorvida cuja espessura aumenta irrestritamente com o aumento da pressão. O ponto B, o início da região linear na parte intermediária da isoterma, é geralmente atribuído ao momento em que a monocamada está completa e a adsorção em multicamadas se inicia.

- A incomum isoterma Tipo III é convexa em relação ao eixo p/p^0 ao longo de toda sua faixa de valores e não apresenta o ponto B. Essa característica indica uma fraca interação entre o adsorvente e o adsorbato.

- A isoterma do Tipo IV inicia-se semelhante ao Tipo II, mas apresenta histerese e um valor limite na parte final. O ramo mais baixo é o ramo de adsorção, onde as medidas são tomadas com a quantidade de adsorbato sendo aumentada progressivamente. O ramo mais alto, ramo de dessorção, é tomado com o adsorbato sendo retirado. As isotermas que apresentam histerese geralmente estão associadas à condensação capilar nos mesoporos e o patamar está relacionado com o preenchimento completo dos poros. Alguns sistemas podem apresentar essa isoterma com

formatos ligeiramente diferentes.

- A isoterma do Tipo V apresenta-se de forma inicialmente semelhante à Tipo III, porém, apresenta histerese e um patamar na parte final. Está relacionada a interações fracas entre o adsorvente e o adsorbato e a histerese associada à condensação capilar nos poros. Tais isotermas são relativamente raras.

- A isoterma do tipo VI, também bastante incomum, apresenta degraus e está associada a adsorção camada por camada, em uma superfície uniforme não porosa.

Conforme já mencionado, a histerese é geralmente associada à condensação capilar nos mesoporos e pode apresentar diversos formatos. A figura 2.8 apresenta os quatro tipos em que elas podem ser classificadas segundo a IUPAC[72].

- No Tipo H1 os ramos de adsorção e dessorção são paralelos e praticamente verticais para uma grande quantidade de gás adsorvido (geralmente associada a aglomerados esféricos).

- O *loop* de histerese do Tipo H2 é mais largo e atinge um patamar. O ramo de dessorção apresenta um degrau (poros tipo gargalo).

- O Tipo H3 não apresenta um patamar mesmo para altos valores da pressão relativa (poros em forma de fendas largas).

- No Tipo H4 os dois ramos são aproximadamente paralelos e quase horizontais numa grande faixa de pressão relativa, mas também não apresenta um patamar (poros em forma de fendas estreitas).

A técnica mais adequada para estimar as características texturais de materiais porosos, tais como área superficial, tamanho e volume dos poros, é a *Nitrogen Adsorption Isotherms* (NAI) ou Isotermas de Adsorção de Nitrogênio. Nessa técnica a amostra (adsorvente) é submetida a uma quantidade determinada de gás Nitrogênio a 77 K

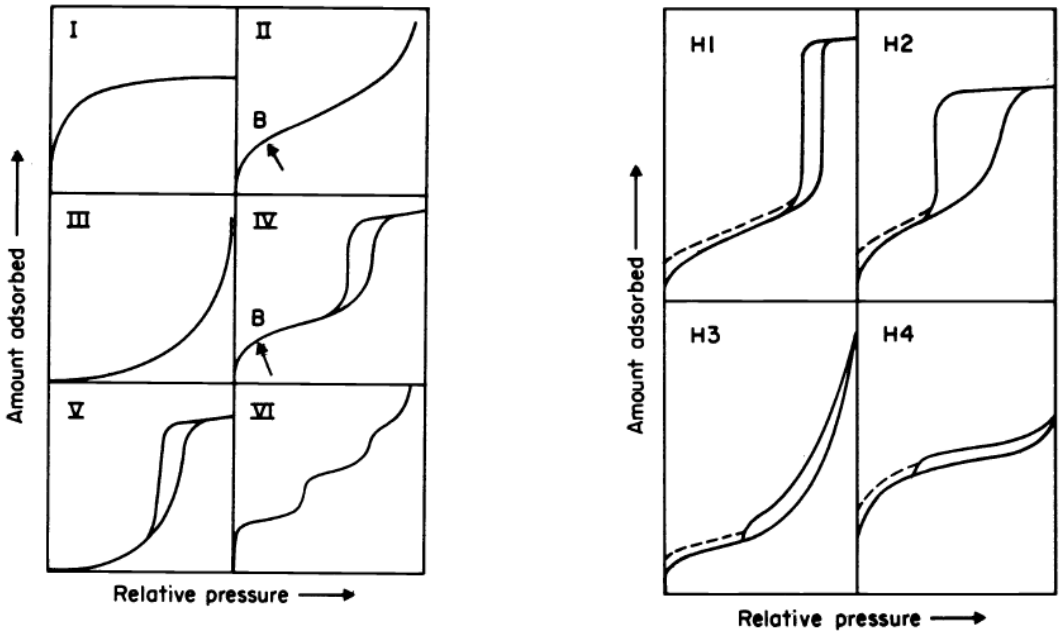


Figura 2.8: Classificação das isotermas de adsorção e histereses segundo a IUPAC[72].

(adsorbato) e aguarda-se até que a pressão de equilíbrio seja atingida. Anotando o valor da pressão para diferentes quantidades de nitrogênio obtém-se a isoterma de adsorção para a amostra. Conforme já mencionado, quando o nitrogênio é aumentado progressivamente o resultado é o ramo de adsorção, quando é removido gradativamente obtém-se o ramo de dessorção.

2.3.4 Área Superficial BET

A área superficial de um material deve ser determinada sob a luz de um método e condições específicas. Dependendo do método e do adsorbato utilizado como "ponta de prova"pode-se obter áreas superficiais diferentes. Desde o seu desenvolvimento em 1938, a teoria desenvolvida por Brunauer-Emmett-Teller (BET)[76] tem se tornado o método mais difundido para determinar a área superficial de materiais adsorventes[72,73]. O modelo BET assume uma série de simplificações e não fornece uma descrição exata do processo de fisissorção, desta forma é importante conhecer as limitações de sua

aplicação. Esse modelo é indicado para as isotermas do tipo II e IV.[72].

Uma descrição mais completa sobre o modelo BET encontra-se no apêndice A, onde é apresentada a dedução da equação BET:

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right) p/p^0 \tag{2.76}$$

onde a pressão relativa p/p^0 e a quantidade adsorvida n são relacionadas com a capacidade da monocamada n_m e uma constante C.

Gráfico BET

A equação BET na sua forma linear é utilizada para determinar experimentalmente, a partir dos dados de adsorção, os valores de C e n_m. Um gráfico de $\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)}$ por p/p^0 deve resultar em uma reta. A partir do seu coeficiente linear $j = \frac{1}{n_m C}$ e do coeficiente angular $s = \left(\frac{C-1}{n_m C}\right)$ obtém-se:

$$n_m = \frac{1}{j+s} \tag{2.77}$$

$$C = \frac{s}{j} + 1 \tag{2.78}$$

O gráfico BET é geralmente linear numa faixa de valores de $p/p^0 = 0{,}05 - 0{,}30$. Entretanto, a determinação dos parâmetros n_m e C deve ser feita pelo ajuste de uma reta numa região próxima ao ponto B, ou seja, com $\theta_1 = 1$[72] (vide apêndice A).

Três critérios podem ser utilizados para verificar se a região escolhida para o ajuste da reta no gráfico BET está adequada[73].

1. Verifica-se da equação BET que o valor da pressão relativa calculada em $n = n_m$ corresponde a

$$\left(\frac{p}{p^0}\right)_{n_m} = \frac{1}{\sqrt{C}+1} \tag{2.79}$$

O valor da pressão relativa calculada com a expressão acima não deve ser muito

diferente do valor de p/p^0 correspondente ao n_m obtido pelo método BET. Uma diferença superior a 10% não é esperada e, nesse caso, a região do ajuste da reta deve ser modificada.

2. O valor de C deve ser positivo, caso contrário, a região do ajuste da reta deve ser reavaliada.

3. Na região escolhida, o valor de $n(1 - p/p^0)$ deve ser continuamente crescente em relação à pressão relativa.

Cálculo da área superficial BET

A área superficial específica calculada pelo método BET, $S(\text{BET})$, é obtida a partir da capacidade da monocamada n_m e da área média ocupada por cada molécula do adsorbato s_m. Se n_m é dado em volume de gás (STP) por unidade de massa do adsorvente, a área específica é dada por:

$$S(\text{BET}) = \frac{n_m N}{M} s_m, \tag{2.80}$$

onde N é o número de Avogadro ($6{,}022 \times 10^{-23}$ moléculas/mol) e M o volume de um mol do gás na STP (22,4 l/mol). O gás considerado mais adequado para a determinação da área superficial BET é o Nitrogênio a 77 K onde $s_m(N_2) = 0{,}162\ nm^2$ [72]. Nessas condições, a equação acima fica:

$$\frac{S(\text{BET})}{m^2.g^{-1}} = 4{,}35\ \frac{n_m(\text{STP})}{cm^3.g^{-1}}, \tag{2.81}$$

2.3.5 Determinação do Tamanho dos Mesoporos

Conforme definido na tabela 2.1, materiais mesoporosos são adsorventes que possuem poros de tamanho (diâmetro ou distância entre paredes) na faixa de 2 a 50 nm. As medidas de adsorção podem ser utilizadas para avaliar a distribuição do tamanho dos

poros baseando-se no conceito da condensação capilar, conforme o modelo proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH)[77]. O método considerado padrão para a análise da mesoporosidade é a adsorção de Nitrogênio a 77K[72,78], desta forma, o mesmo conjunto de medidas pode ser utilizado para o cálculo também da área superficial.

Uma descrição mais detalhada sobre o modelo BJH encontra-se no apêndice A. Baseando-se no raio do menisco formado na condensação capilar, ele permite estimar o diâmetro dos mesoporos preenchidos pelo adsorbato para cada faixa de pressão relativa da isoterma e, considerando que os mesmos são de formato cilíndrico, o volume pode ser calculado. A partir desses dados, uma curva da distribuição do volume dos poros em função do diâmetro é produzida, o que permite estimar o tamanho médio da porosidade.

2.3.6 Condições Experimentais - NAI

Medidas de adsorção de nitrogênio foram realizadas utilizando o porosímetro ASAP-2020 da Micromeritics, localizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP (LCr-IF-USP). As amostras, tipicamente de 200 mg, foram degasadas a 200°C até que uma pressão menor do que 10 μmHg fosse obtida. As isotermas foram coletadas com as amostras a 77,3°C, utilizando um banho de nitrogênio líquido.

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica é uma técnica que permite obter imagens ampliadas de alta resolução, enquanto a amostra é iluminada por um feixe de elétrons de elevada energia. Ela baseia-se no fato de que o comprimento de onda de elétrons altamente energéticos é bem menor do que o da luz visível (por exemplo, para 100 keV, $\lambda = 0{,}0037\ nm$), resultando em maior poder de resolução quando comparado com o microscópio óptico[79]. Há basicamente duas principais técnicas de microscopia: a de transmissão (TEM) e

de varredura (SEM). Ambas utilizam um canhão de elétrons e lentes magnéticas e eletrostáticas para focalizar o feixe sobre a amostra.

Diversas medições e análises podem ser realizadas por microscopia eletrônica, as quais se baseiam nos processos de interação entre o elétron e a matéria. A figura 2.9 mostra as diferentes emissões produzidas quando o feixe primário incide sobre a amostra.

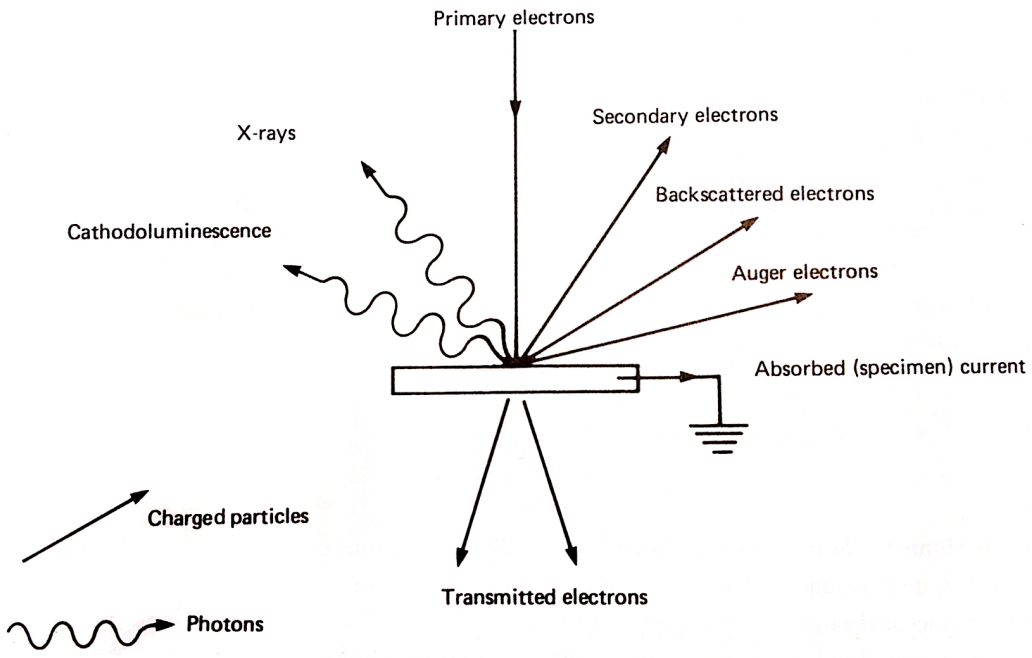


Figura 2.9: Partículas e fótons emitidos quando uma superfície é bombardeada por elétrons[79].

Elétrons secundários (SE)

No processo de colisão inelástica entre as partículas do feixe incidente e os átomos da amostra, elétrons do material podem ser ejetados deixando átomos ionizados positivamente. Em geral, esses elétrons de baixa energia (menor que 50 eV) são capturados pelos átomos ionizados vizinhos, entretanto, nos casos em que esse processo ocorre próximo à superfície do material, eles podem escapar formando a corrente de elétrons secundários (SE). Desta forma, a corrente SE está relacionada com uma pequena região

da superfície da amostra e é utilizada em SEM para produzir uma imagem topográfica de alta resolução[79].

Elétrons retroespalhados (BSE)

Alguns elétrons do feixe primário incidente podem ser defletidos novamente para fora da amostra após colisões com os átomos. A corrente BSE também é utilizada em SEM para produzir imagens da amostra. A intensidade dos elétrons retroespalhados depende do número atômico do material e as suas energias podem variar desde a energia do feixe incidente até a dos elétrons secundários[79]. Os BSE podem também colidir inelasticamente contribuindo para a produção dos SE[80].

Elétrons transmitidos

Quando a espessura da amostra é muito pequena os elétrons incidentes podem deixar o material pelo lado oposto. Os elétrons transmitidos carregam informações sobre o interior da amostra e são utilizados para produzir imagens em TEM[79].

2.4.1 Microscópio Eletrônico de Transmissão e de Varredura

O microscópio eletrônico de transmissão tem funcionamento análogo ao microscópio óptico. Em sua configuração mais simples, o feixe proveniente do canhão é concentrado sobre a amostra com o auxílio de lentes. Após passar pelo material, os elétrons são focalizados por lentes objetivas e magnificados por lentes de projeção (figura 2.10). A imagem resultante é uma projeção bidimensional da amostra de elevada resolução[79].

O microscópio eletrônico de varredura utiliza-se do fato de que a amostra pode ser considerada como um conjunto de fontes pontuais de radiação, cada qual transmitindo informações sobre a composição e estrutura[81]. O feixe incidente é também focalizado por um conjunto de lentes, porém, um sistema de lentes defletoras é utilizado para desviar o feixe, varrendo uma região da amostra enquanto um detector coleta a corrente

de elétrons secundários e/ou retroespalhados, produzidos na superfície do material (figura 2.10). O SEM pode operar de modos diferentes dependendo da porção da radiação escolhida para formar a imagem. No modo SE (elétrons de energia inferior a 50 eV) forma-se imagens com contraste topográfico de alta resolução. No modo BSE a quantidade de sinal é muito superior, porém, de resolução limitada[80,81].

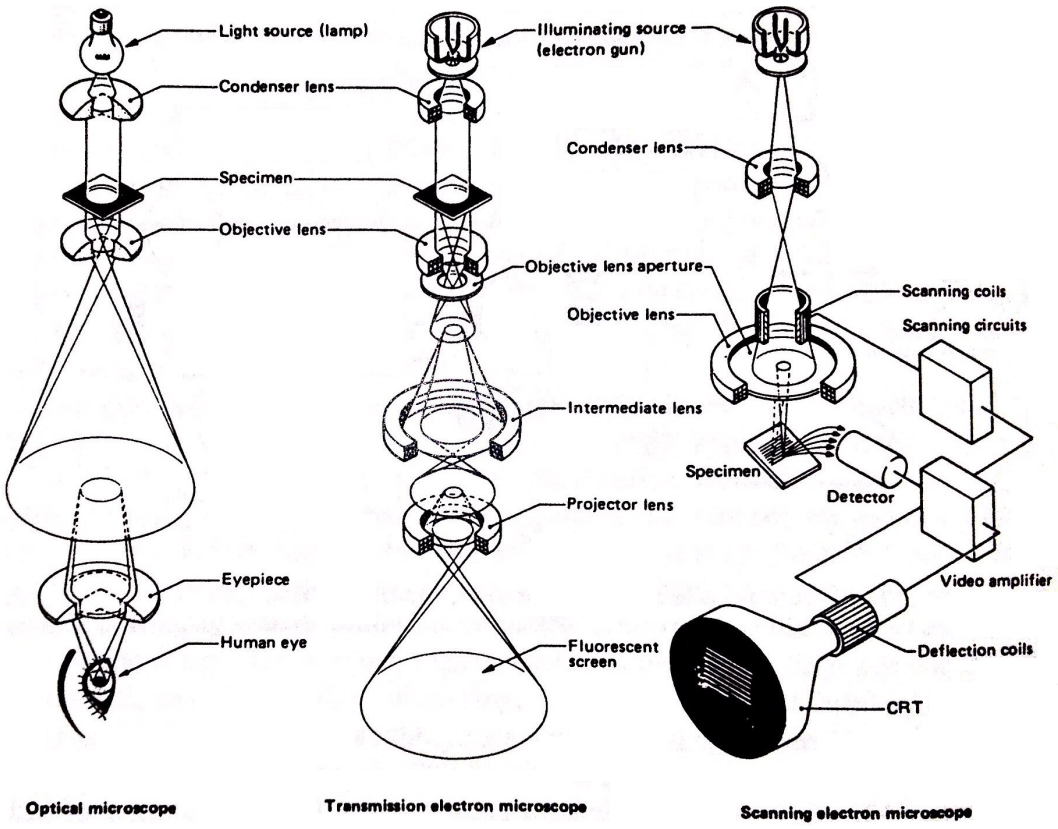


Figura 2.10: Diagrama esquemático do microscópio de TEM e SEM em comparação com o microscópio óptico[81].

2.4.2 Condições Experimentais - (TEM e SEM)

As imagens de TEM foram obtidas com o microscópio JEM-2100 da Jeol com tensão de aceleração máxima de 200 keV, disponível na Central Analítica do Instituto de

Química da USP (IQ-USP). Uma suspensão em isopropanol das amostras calcinadas foi depositada com uma micropipeta em grades de cobre 400 MESH, específicas para essa aplicação.

As imagens de SEM foram obtidas no microscópio JSM-7401F da Jeol com canhão FEG (*Field Emission Gun*), disponível também na Central Analítica do Instituto de Química da USP. As amostras calcinadas foram (diretamente ou estando suspensas em isopropanol), depositadas em uma fita adesiva condutora. As melhores imagens foram obtidas utilizando o modo SEI (*Secondary Electron Image*).

Capítulo 3

Síntese das Amostras de Céria Zircônia

Céria-zircônia mesoporosa ($Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_2$) foi sintetizada pelo método sol-gel com molde de copolímero tribloco P123 para a formação das mesoestruturas. O procedimento de síntese adotado foi baseado no trabalho de Yuan *et al.*[46], porém, com alguns parâmetros modificados, tais como: precursores, solvente, pH, tempo de tratamento hidrotérmico e calcinação, conforme descrito no trabalho realizado por Bacani[52].

Inspirado no sucesso obtido com a sílica SBA-15[55], uma proposta de modificação ao método de síntese foi a utilização do agente dilatador de estrutura Triisopropilbenzeno (TIPB), com o objetivo de expandir os poros. Tal escolha baseia-se na hipótese de que a eficácia do dilatador está relacionada com a sua interação com o copolímero, desta forma, espera-se um resultado semelhante, uma vez que o mesmo P123 foi utilizado nesse trabalho.

3.1 Materiais Utilizados

Para as espécies inorgânicas foram utilizados precursores clorados: cloreto de zircônio anidro $ZrCl_4$ (99,9%) e cloreto de cério heptahidratado $CeCl_3.7H_2O$ (99,9%), ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich. Como agente direcionador de estrutura foi empregado o copolímero tribloco P123 de fórmula molecular $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$, fornecido pela Sigma-Aldrich e, como dilatador, o TIPB fornecido pela Sigma-Aldrich. O solvente utilizado foi uma solução de HCl (2,0 mol/ℓ) e, para o ajuste do pH, uma solução de NH_4OH, ambos fornecidos pela Labsynth. Os equipamentos utilizados na síntese foram: agitador magnético, banho térmico, estufa, forno tipo mufla, forno tubular e medidor de pH.

3.2 Procedimento de Síntese

O procedimento de síntese adotado está esquematizado na figura 3.1. A composição molar da mistura da síntese foi Zr(precursor):Ce(precursor):P123:TIPB:HCl:H_2O = 1:9:0,172:4,89x:42,8:1142 (onde x corresponde a massa de TIPB em gramas). Em um pequeno béquer com 16,4 ml da solução de HCl, 1,0 g de P123, juntamente com o TIPB (quantidade conforme a tabela 3.1), foram misturados manualmente por alguns minutos e, em seguida, colocados em agitador magnético dentro de um banho térmico, com temperatura ajustada em 23°C, por duas horas. Pouco antes de completar as duas horas de solubilização do P123, os precursores de Zr e Ce foram pesados e misturados manualmente em um pequeno béquer com 5,0 ml de solução de HCl. As quantidades foram: 0,233 g de $ZrCl_4$ e 3,353 g de $CeCl_3.7H_2O$, resultando na estequiometria ($Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_2$). Ao término do tempo de agitação do P123, os precursores foram adicionados a ele e todo o conjunto permaneceu no agitador magnético por mais duas horas. Terminado o tempo de agitação, o controle de pH foi realizado adicionando-se solução de NH_4OH, gota à gota, até que o pH da solução chegasse a aproximadamente 3,0. Durante essa

etapa foi mantida uma agitação moderada para auxiliar na homogenização. O conteúdo da solução final foi transferido para recipientes de Teflon dentro de autoclaves de alumínio e mantidas em estufa a 80°C por 48h para tratamento hidrotérmico. O material foi então dividido em duas placas Petri e levados para secar no forno tipo mufla a 60°C por 24h ou mais, resultando no material "como sintetizado"(AS). Nesse período, uma pequena bomba de vácuo foi utilizada para remover os vapores da câmara da mufla. A calcinação foi realizada em ar no forno tubular com a seguinte rampa de calcinação: aquecimento a 1°C/min até 200°C permanecendo nessa temperatura por 2h, em seguida aquecimento a 1°C/min até 400°C permanecendo nessa temperatura por 4h. Posteriormente foi deixado esfriar naturalmente, dentro do forno, até temperatura ambiente. Conforme indicaram os trabalhos de Bacani, essa temperatura é suficiente para a remoção completa do polímero[52,53].

3.3 Identificação das Amostras Produzidas

Quatro amostras foram produzidas seguindo o procedimento acima. A diferença entre elas foi a quantidade de TIPB empregada. Para ser utilizada como comparação, uma delas foi sintetizada sem o uso do dilatador. Nas demais, foram utilizadas quantidades do TIPB com proporção em massa variável em relação ao P123. A tabela 3.1 exibe a identificação de cada amostra e resume as principais características da síntese.

Tabela 3.1: Identificação das amostras sintetizadas.

Amostra	Composição	P123:TIPB (em massa)	Tratamento Térmico	Calcinação
ZrCe-0	$Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$	1:0 (sem TIPB)	80°C por 48h.	2h. a 200°C e 4h. a 400°C
ZrCe-1		1:1		
ZrCe-2		1:2		
ZrCe-4		1:4		

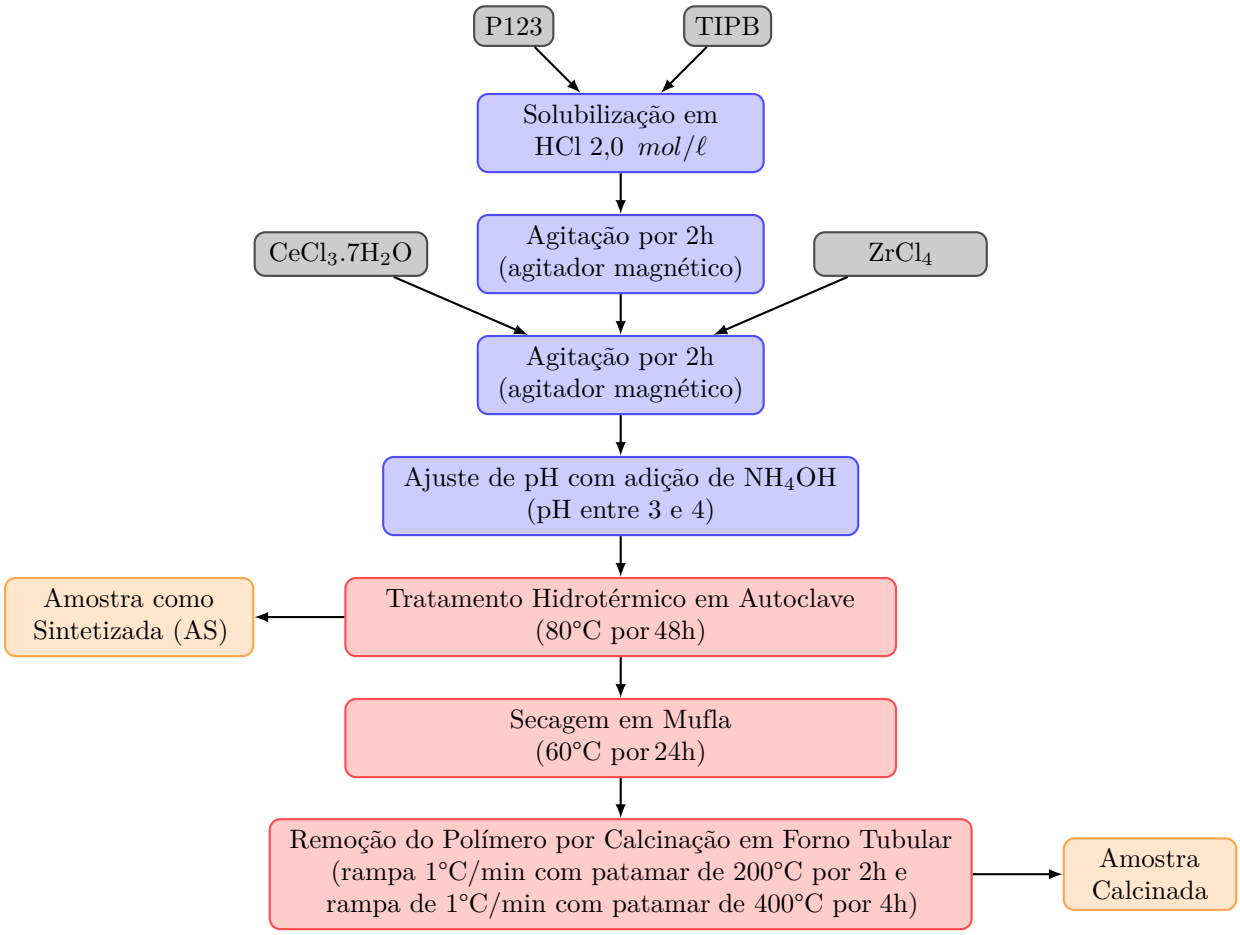


Figura 3.1: Rota de síntese empregada para a produção de céria-zircônia mesoporosa.

Capítulo 4

Resultados e Análise

Com o objetivo de estudar a estrutura cristalina e a porosidade das amostras sintetizadas, foram utilizadas as técnicas experimentais de difração de raios X (XRD) a alto ângulo, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), isotermas de adsorção de nitrogênio (NAI) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e varredura (SEM).

4.1 Difração de Raios X (XRD)

Medidas de XRD foram realizadas nas quatro amostras de céria-zircônia calcinadas. Os difratogramas obtidos estão apresentados nas figuras de 4.1 a 4.4. A grande similaridade entre os padrões de difração sugere que, de uma forma qualitativa, os materiais possuem estrutura cristalográfica semelhante. Conforme sugerido no diagrama de fases da figura 1.1, a fase da solução sólida com 90% de céria ($Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$) deve ser majoritariamente cúbica. Para determinar o parâmetro a da rede cúbica, verifica-se que, conforme a expressão 2.6,

$$\operatorname{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}\left(h^2 + k^2 + l^2\right), \tag{4.1}$$

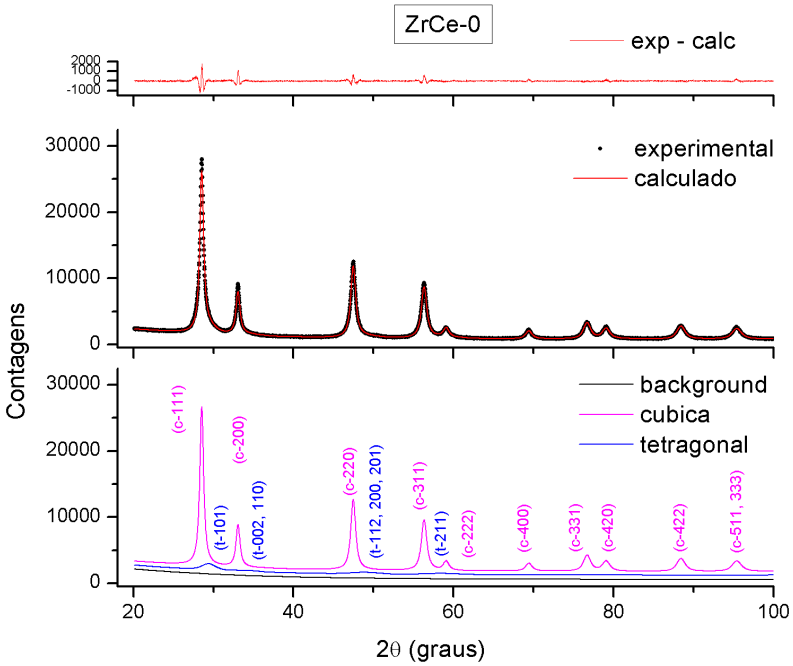


Figura 4.1: Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-0.

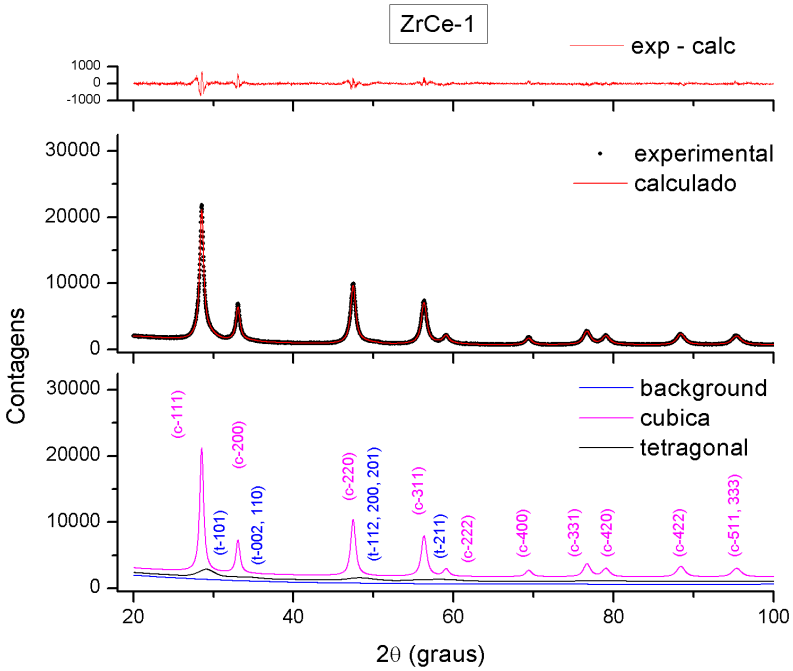


Figura 4.2: Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-1.

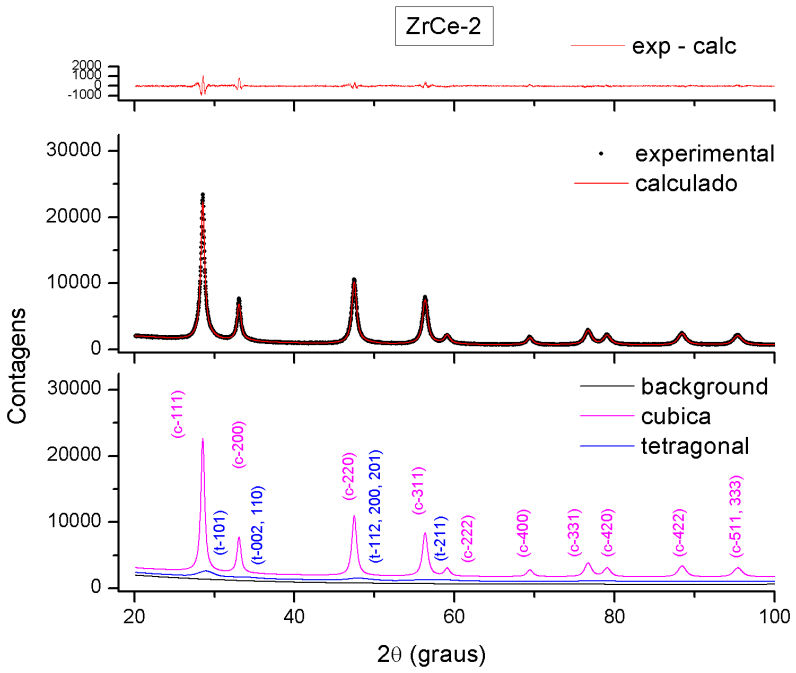


Figura 4.3: Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-2.

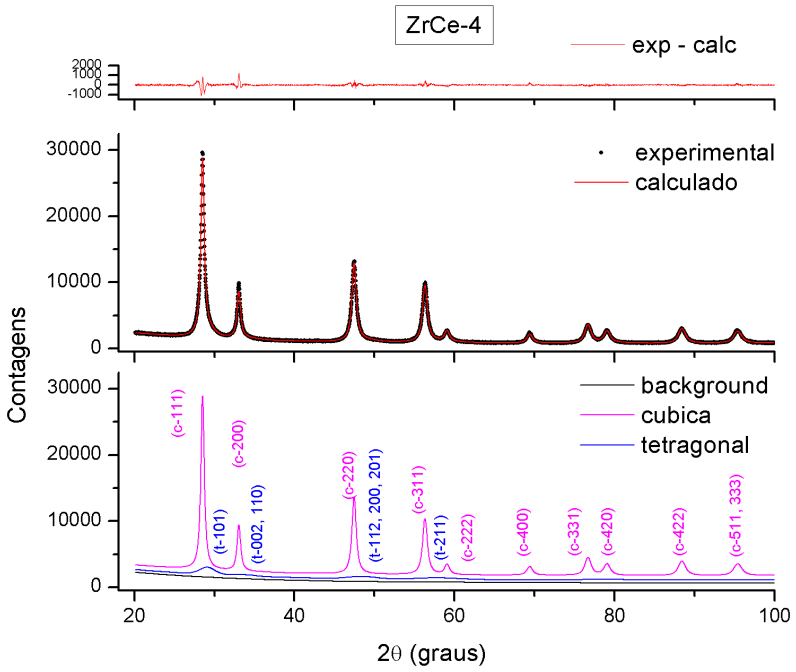


Figura 4.4: Difratograma e resultado do refinamento da amostra ZrCe-4.

um gráfico de $\text{sen}^2\,\theta$ x $\left(h^2+k^2+l^2\right)$ deve resultar em uma reta cujo coeficiente angular é $\dfrac{\lambda^2}{4a^2}$. Tal análise foi realizada para a amostra ZrCe-0 cujo gráfico é mostrado na figura 4.5. O alinhamento dos pontos sugere que a estrutura seja predominantemente cúbica e, com o coeficiente angular da reta ajustada, obtém-se, utilizando $\lambda = 1{,}5418$ Å, o parâmetro de rede $a = 5{,}417(4)$ Å, onde a incerteza foi estimada por $\dfrac{a\Delta\theta}{\tan\theta}$ com $\Delta\theta = 0{,}01°$ (a metade do passo angular do difratômetro) e $\theta = 14{,}3°$ (a posição angular do primeiro pico do difratograma). Esse resultado é bastante semelhante aos valores encontrados na literatura para a rede cúbica da céria-zircônia[2,12,82]. Entretanto, uma leve assimetria no primeiro e no terceiro pico de difração (en torno de $2\theta \approx 30°$ e $50°$) sugere a presença também de uma fase tetragonal.

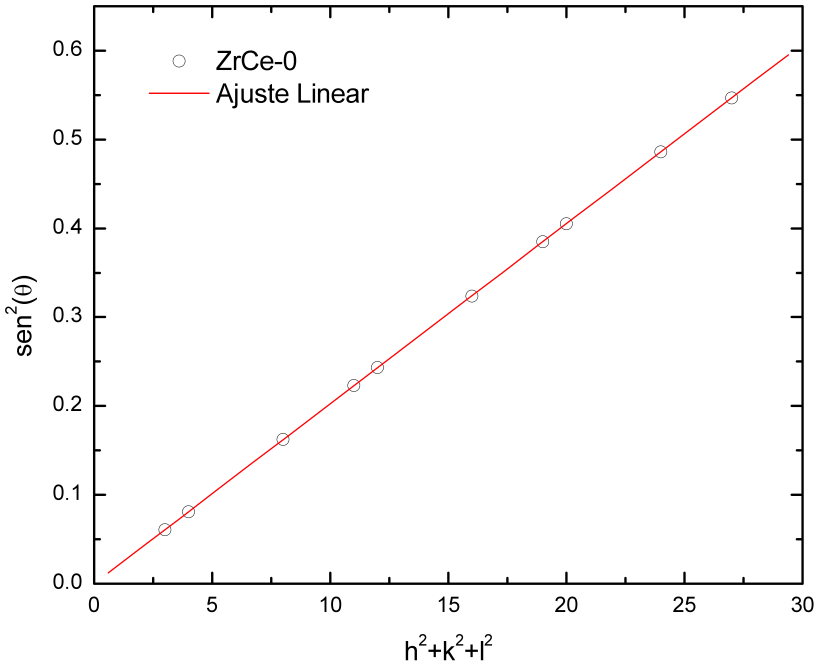


Figura 4.5: Determinação da estrutura cristalina e parâmetro de rede da amostra ZrCe-0. O alinhamento dos pontos sugere que a estrutura seja predominantemente cúbica e o coeficiente angular da reta ajustada (0,0205) resulta no parâmetro de rede $a = 5{,}417(4)$ Å.

4.1.1 Refinamento Rietveld

Para estudar as amostras com maior detalhamento, os difratogramas foram refinados, segundo o procedimento de Rietveld, utilizando o programa Full Proff[63]. Os dados utilizados como ponto de partida no refinamento foram:

- fase cúbica Fm3m e fase tetragonal $P4_2/nmc$ conforme os dados da tabela 4.1;
- ocupação na rede cristalina correspondente à composição 90%$CeO_2$10%ZrO_2, conforme a tabela 4.1.
- perfil dos picos de difração do tipo Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (TCH-PV)[62];
- radiação de fundo ajustada por um polinômio de grau 4.
- perfil instrumental obtido com uma amostra padrão de Si.

Tabela 4.1: Fases utilizadas como ponto de partida no Refinamento Rietveld. Os dados da fase tetragonal foram obtidos da ICSD 157620[83].

Fase	Grupo	a=b	c	$\alpha = \beta = \gamma$	Elem.	Wy. pos.	x	y	z	Ocup.
Cúbica	Fm3m (225)	5,417	5,417	90°	Ce+4	4a	0	0	0	0,01875
					Zr+4	4a	0	0	0	0,00208
					O-2	8c	0,25	0,25	0,25	0,04167
Tetragonal	$P4_2/nmc$ (137)	3,599	5,173	90°	Ce+4	2a	0	0	0	0,1125
					Zr+4	2a	0	0	0	0,0125
					O-2	4d	0	0,5	0,216	0,250

A tabela 4.2 apresenta um resumo dos resultados obtidos com o refinamento Rietiveld e os gráficos das figuras 4.1 a 4.4 exibem a comparação entre o difratograma calculado e o obtido experimentalmente. Com o refinamento, pode-se confirmar a presença da fase tetragonal com aproximadamente 10% em peso. Tal resultado deve ser

considerado uma estimativa, uma vez que a relação sinal/ruído desta fase é bastante baixa.

Tabela 4.2: Resultados obtidos com o refinamento Rietveld.

Parâmetro	ZrCe-0	ZrCe-1	ZrCe-2	ZrCe-4
a=b=c (cúbica) [$\AA$]	5,41525(24)	5,41603(24)	5,41446(23)	5,41411(19)
Ocupação Ce (cúbica)	0,021	0,020	0,021	0,021
Ocupação Zr (cúbica)	0,002	0,002	0,002	0,002
Ocupação O (cúbica)	0,042	0,042	0,042	0,042
a=b (tetragonal) [$\AA$]	3,6588(19)	3,6801(12)	3,7061(15)	3,6974(18)
c (tetragonal) [$\AA$]	5,4465(68)	5,5408(34)	5,5623(44)	5,4835(52)
χ^2	2,49	1,90	2,11	2,10
R_p	6,11	5,88	6,25	5,61
R_{wp}	6,42	6,15	6,47	5,85
R_F (cúbica)	0,328	0,621	0,574	0,695
R_B (cúbica)	0,551	0,801	0,829	1,14
R_F (tetragonal)	0,918	1,48	1,54	1,23
R_B (tetragonal)	1,14	1,81	1,71	1,33
S	1,6	1,4	1,5	1,4
Fração em peso % (cúbica)	89,4(11)	83,8(11)	87,7(11)	86,2(10)
Fração em peso % (tetragonal)	10,59(20)	16,21(30)	12,33(22)	13,81(29)

Tamanho de Cristalito e Deformação

O tamanho médio de cristalito e a deformação foram estimados utilizando o gráfico de Williamson-Hall. A figura 4.6 exibe os pontos obtidos com a intensidade integrada β proveniente do perfil de difração calculado no refinamento para a fase cúbica. Tal análise não foi realizada com a fase tetragonal devido à baixa relação sinal/ruído. Os resultados provenientes (conforme a equação 2.16) dos ajustes das retas estão apresentados na própria figura. O tamanho médio dos cristalitos para todas as amostras é de

aproximadamente 15 nm e a deformação pode ser estimada por algo em torno de 0,4%.

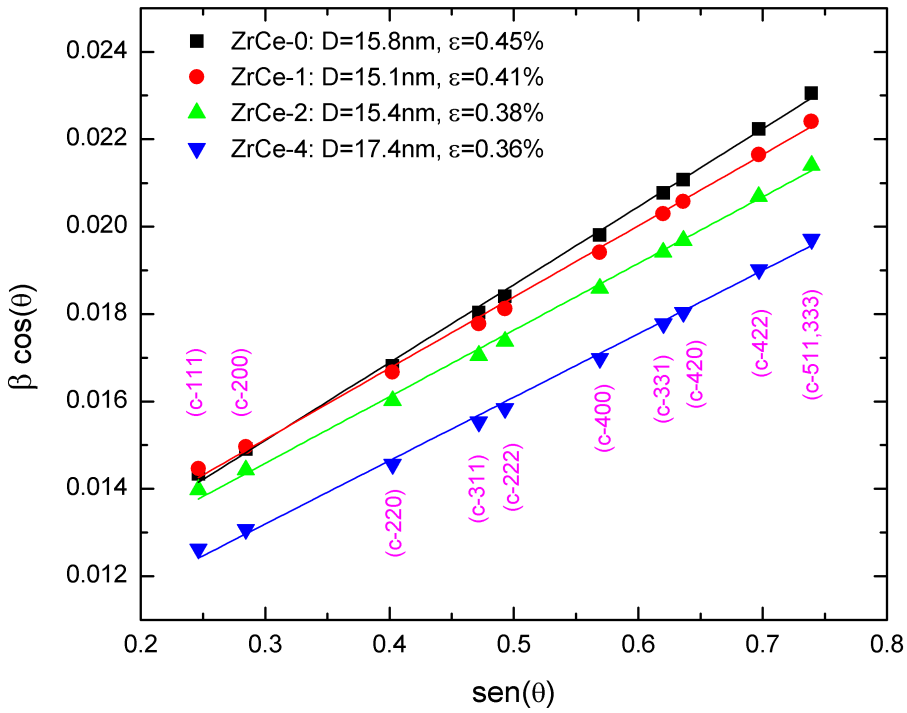


Figura 4.6: Gráficos de Williamson-Hall das quatro amostras calcinadas, obtido com os picos da fase cúbica. Os valores indicados são: o tamanho médio de cristalito $D = \frac{k\lambda}{\text{c. linear}}$ e a deformação $\epsilon = \frac{\text{c. angular}}{4}$, conforme a equação 2.16, para $k = 1$.

4.2 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio (NAI)

A figura 4.7 apresenta as isotermas obtidas por NAI. Uma análise qualitativa revela que não há diferenças significativas entre as isotermas, e que, segundo a classificação da IUPAC, se aproximam do tipo IV e apresentam histerese do tipo H3.

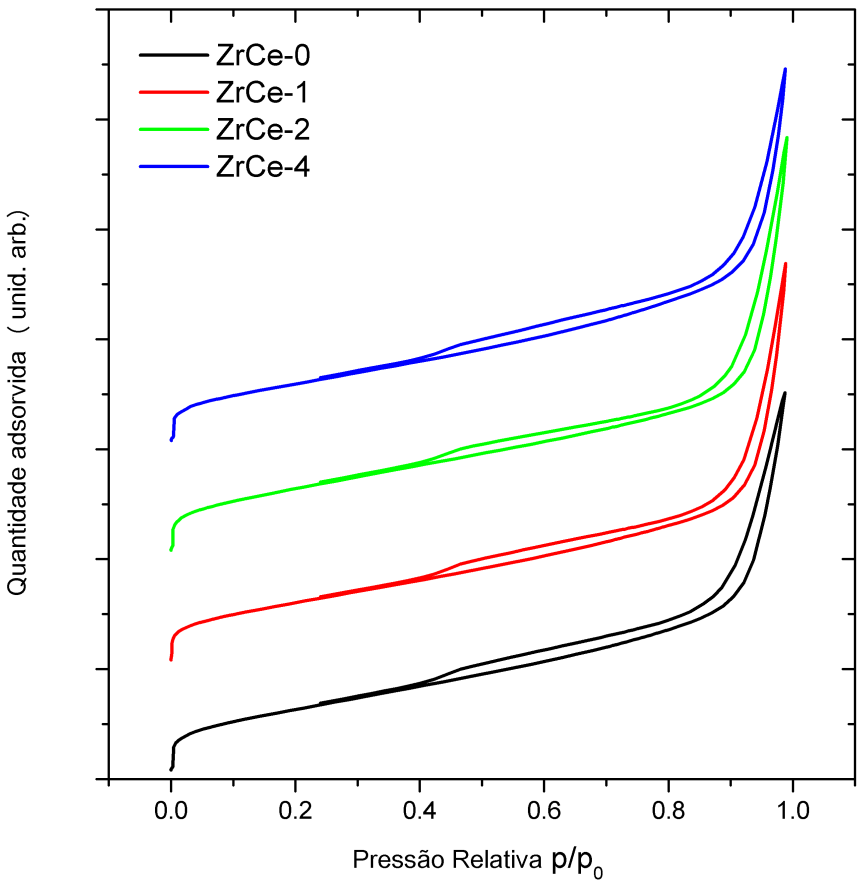


Figura 4.7: Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras calcinadas. As curvas foram deslocadas verticalmente para facilitar a visualização.

4.2.1 Área Superficial BET

A área superficial foi calculada utilizando o modelo BET. O gráfico BET da amostra ZrCe-0 é apresentado na figura 4.8. Os gráficos das demais amostras foram omitidos devido à grande semelhança.

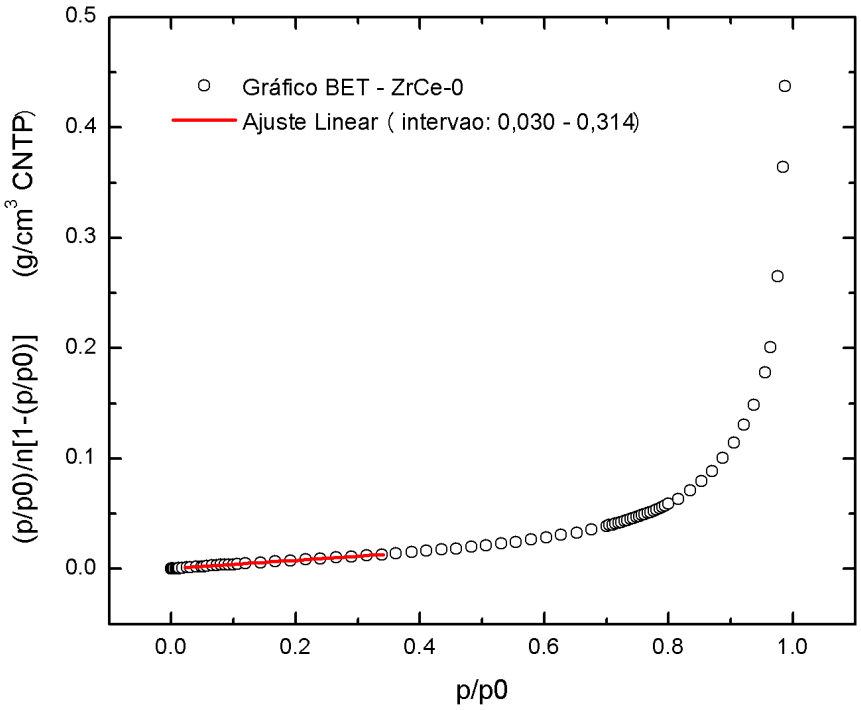


Figura 4.8: Gráfico BET da amostra ZrCe-0

Nota-se que os pontos se alinham entre valores de 0,030 até 0,31 da pressão relativa. Essa faixa foi escolhida, nas quatro amostras, para realizar o ajuste linear da reta cujos coeficientes angular s e linear j estão apresentados na tabela 4.3, juntamente com os demais resultados. A capacidade da monocamada n_m e a área superficial específica S foram obtidas aplicando as expressões 2.77 e 2.81.

Os critérios da seção 2.3.4 indicam que a região escolhida para o ajuste da reta no

Tabela 4.3: Resultados do modelo BET para as quatro amostras

Amostra	$s \times 10^2 (g/cm^3)$	$j \times 10^4 (g/cm^3)$	$n_m (cm^3/g)$	C	$S(\text{BET})(m^2/g)$
ZrCe-0	3,6850(91)	5,50(15)	26,74	68	116
ZrCe-1	3,853(11)	5,91(18)	25,56	66	111
ZrCe-2	3,6300(95)	5,59(16)	27,13	66	118
ZrCe-4	3,901(11)	6,190(19)	25,23	64	110

gráfico BET é adequada para todas as amostras, pois: os valores da pressão relativa, calculados com a expressão 2.79, estão em torno de 0,1, resultados bem próximos aos valores de p/p^0 no ponto correspondente a n_m nas isotermas; os valores de C são positivos e $n\left(1 - p/p^0\right)$ é crescente em relação à pressão relativa, dentro da faixa escolhida.

4.2.2 Distribuição dos Diâmetros dos Poros - Método BJH

O método BJH foi aplicado para estimar a distribuição dos diâmetros dos poros. A figura 4.9 apresenta o gráfico da distribuição dos diâmetros dos poros para as quatro amostras. Verifica-se a presença de uma distribuição bi-modal de diâmetros, cujos valores máximos estão apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Diâmetro estimado dos poros, obtido com o modelo BJH para as quatro amostras calcinadas.

D_p (picos da distribuição) (nm)				
Amostra	Ramo de Dessorção		Ramo de Adsorção	
ZrCe-0	4,4	23,8	3,1	31,9
ZrCe-1	4,4	28,5	3,1	37,7
ZrCe-2	4,4	27,5	3,0	37,2
ZrCe-4	4,4	25,4	3,2	34,0

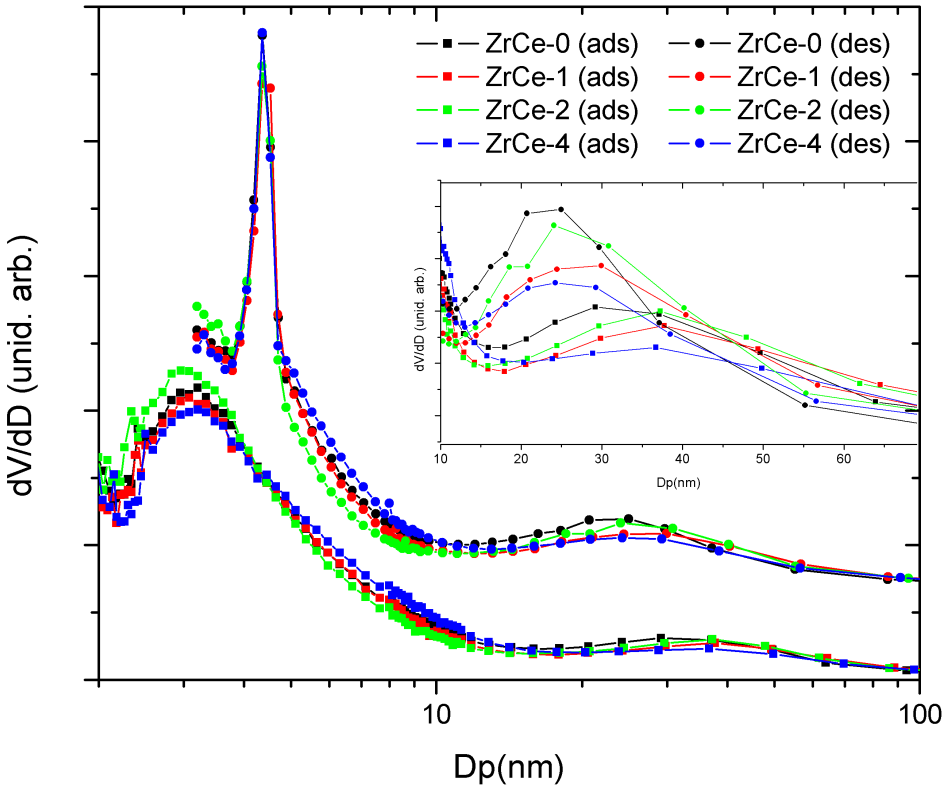


Figura 4.9: Distribuição dos diâmetros dos poros pelo modelo BJH para as quatro amostras calcinadas. A figura exibe os resultados obtidos utilizando o ramo de adsorção (ads) e dessorção (des), sendo que este está deslocado verticalmente no gráfico principal para facilitar a visualização. No gráfico interior as curvas não estão deslocadas.

4.3 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

Medidas de SAXS foram realizadas nas quatro amostras, tanto nas calcinadas como nas *como sintetizadas* (AS). As figuras 4.11 e 4.10 mostram os resultados obtidos. Observa-se que as curvas de SAXS não apresentam picos, indicando que não há ordem induzida pelo molde. Observa-se também que há pouca diferença entre as quatro amostras calcinadas, indicando que a adição do TIPB não alterou significativamente a configuração dos poros. Observa-se na figura 4.11 que a intensidade espalhada cai com $q^{-(\approx 4)}$, segundo o regime de Porod, conforme a equação 2.66, em duas regiões distintas ($0{,}15 < q < 0{,}3\ nm^{-1}$) e ($1 < q < 3{,}5\ nm^{-1}$).

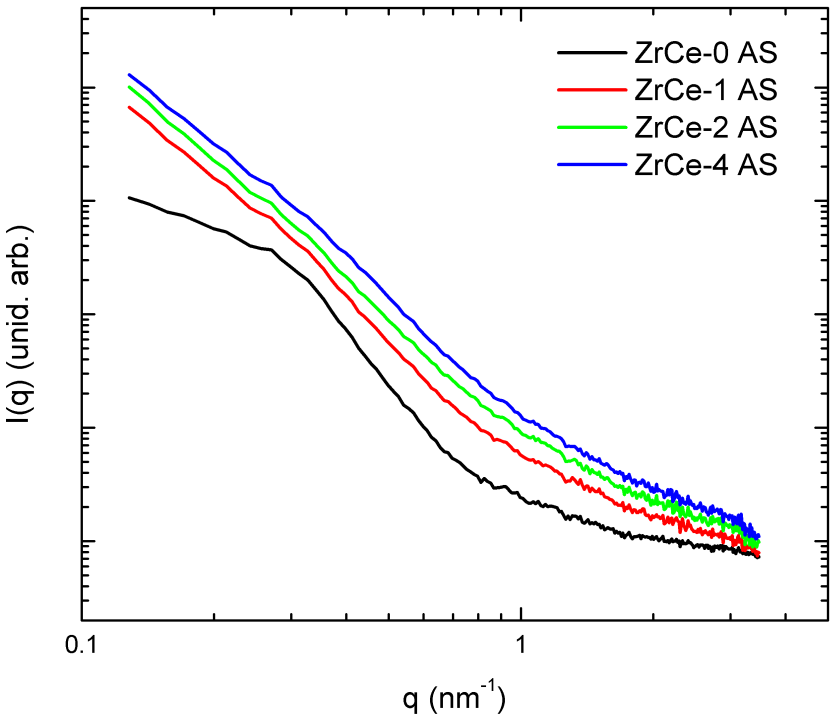


Figura 4.10: Medidas de SAXS, corrigidas pela transmissão, das amostras como sintetizadas (AS). As curvas foram deslocadas para facilitar a visualização.

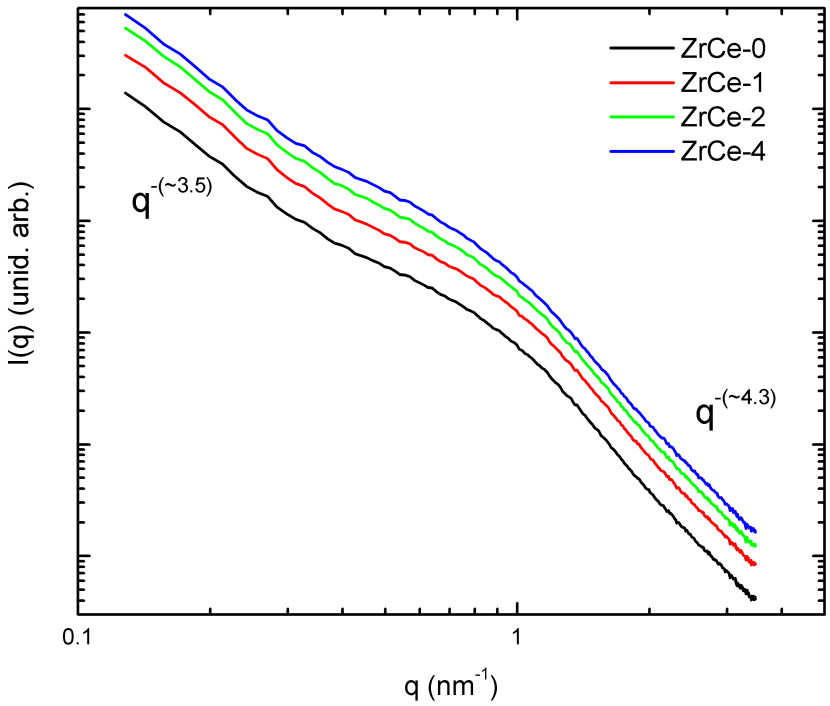


Figura 4.11: Medidas de SAXS das amostras calcinadas. Os valores foram corrigidos pela transmissão e foi removido o *background* como descrito na seção 2.2.6. As curvas foram deslocadas para facilitar a visualização.

A figura 4.12 exibe o gráfico de $I(q)\,q^2$ x q utilizado para estimar o invariante Q, conforme a expressão 2.47. Os resultados estão indicados na própria figura. Uma vez que os dados de SAXS são obtidos numa região limitada do vetor de espalhamento, a integração não pode ser feita de 0 até ∞. Entretanto, observa-se que, para altos valores de q, as curvas coincidem, e, para valores de q abaixo de 0,13 nm^{-1}, apesar de notoriamente haver diferenças entre elas, as contribuições dessa região à área total sob a curva devem ser similares, isso devido aos pequenos valores de q. Mesmo assim, é possível comparar qualitativamente os resultados obtidos. As amostras ZrCe-2 e ZrCe-4 apresentaram invariante significativamente superior ao das ZrCe-0 e ZrCe-1. Tal fato deve-se essencialmente à região de $0{,}3 < q < 1{,}0\ nm^{-1}$, que apresentou maior espalhamento para essas amostras, conforme pode ser observado no gráfico interior da figura 4.12.

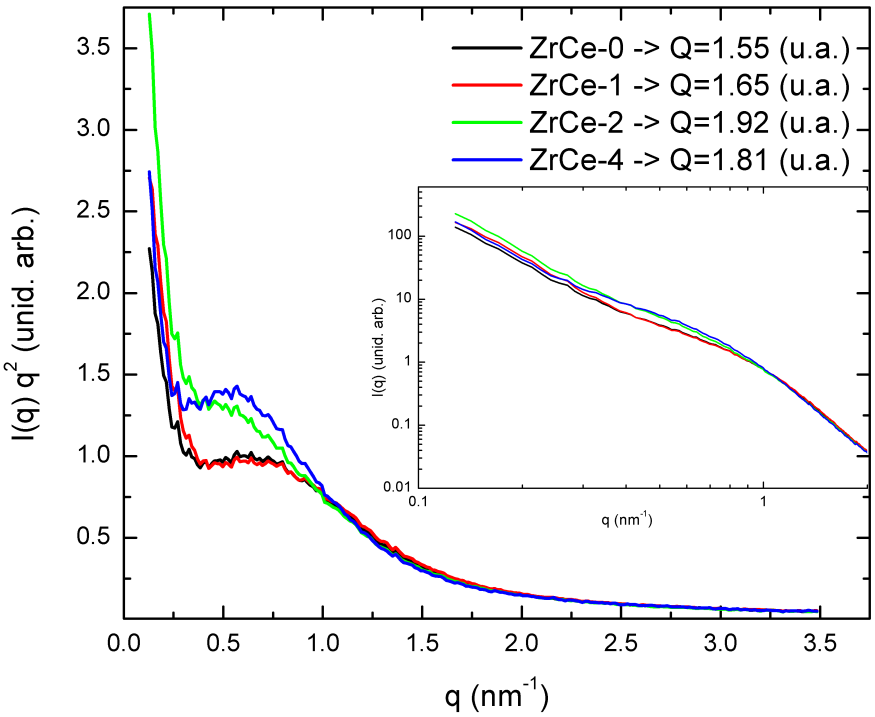


Figura 4.12: Gráfico de $I(q)\,q^2$ x q para o cálculo do invariante Q das amostras calcinadas. A principal contribuição para maiores valores de Q das amostras ZrCe-2 e ZrCe-4 é proveniente da região $0{,}3 < q < 1{,}0\ nm^{-1}$, conforme pode ser observado no gráfico $I(q)$ x q apresentado no interior da figura, onde não foi feito um deslocamento das curvas como na figura 4.11.

O programa GIFT[71] foi utilizado para estimar, pelo método IFT, a curva $p(r)$ e a polidispersividade do material. A figura 4.13 exibe a $p(r)$ obtida considerando o modelo de partículas monodispersas. A figura 4.14 exibe as curvas de densidade, por número e volume, considerando um modelo de esferas polidispersas de raio R. Pode-se verificar que as $p(r)$ são compatíveis com sistemas esféricos e que caem a zero para distâncias superiores a 40 nm. As curvas de densidade mostram que, de acordo com o modelo, o material corresponde a um sistema de esferas em maior número e em maior volume para $R \approx 2{,}0\ nm$. Em todos os casos as quatro amostras apresentam resultados semelhantes, porém, as ZrCe-2 e ZrCe-4 exibem valores ligeiramente maiores.

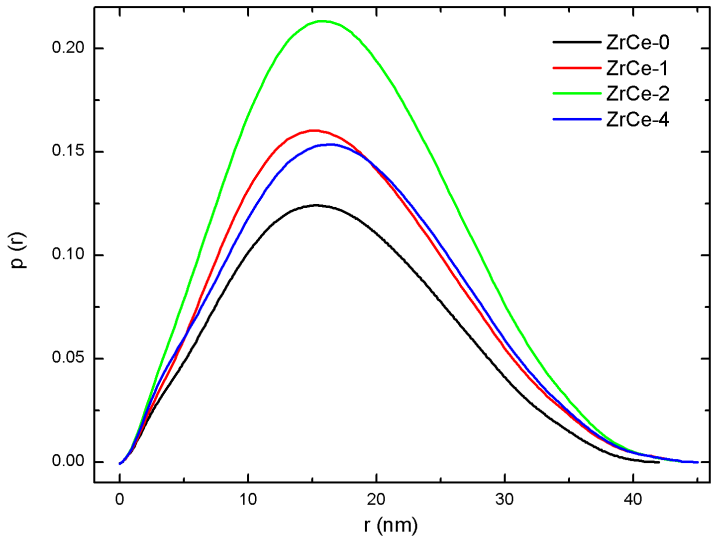


Figura 4.13: Curvas $p(r)$ das amostras calcinadas obtidas pelo método IFT utilizando o programa GIFT.

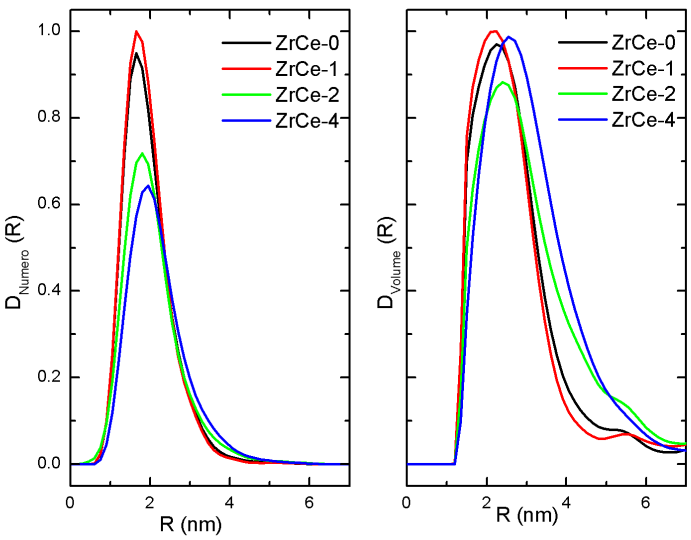


Figura 4.14: Distribuição por número e volume de um sistema polidisperso constituído de esferas de raio R. As curvas foram obtidas pelo método IFT utilizando o programa GIFT.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Transmissão (TEM)

Com o objetivo de identificar alguma alteração morfológica nas partículas e na porosidade do material devido à incorporação do TIPB, foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura e transmissão. As figuras 4.15 a 4.23 exibem algumas imagens de SEM e TEM obtidas com as quatro amostras calcinadas.

As imagens de SEM não revelam alterações na morfologia dos poros. É evidente a presença de poros em formato de fendas de tamanho na ordem de poucas dezenas de nanômetros. Nas imagens de TEM também é possível verificar a presença da porosidade em formato alongado e a presença de cristalitos de dimensões compatíveis com as obtidas por XRD.

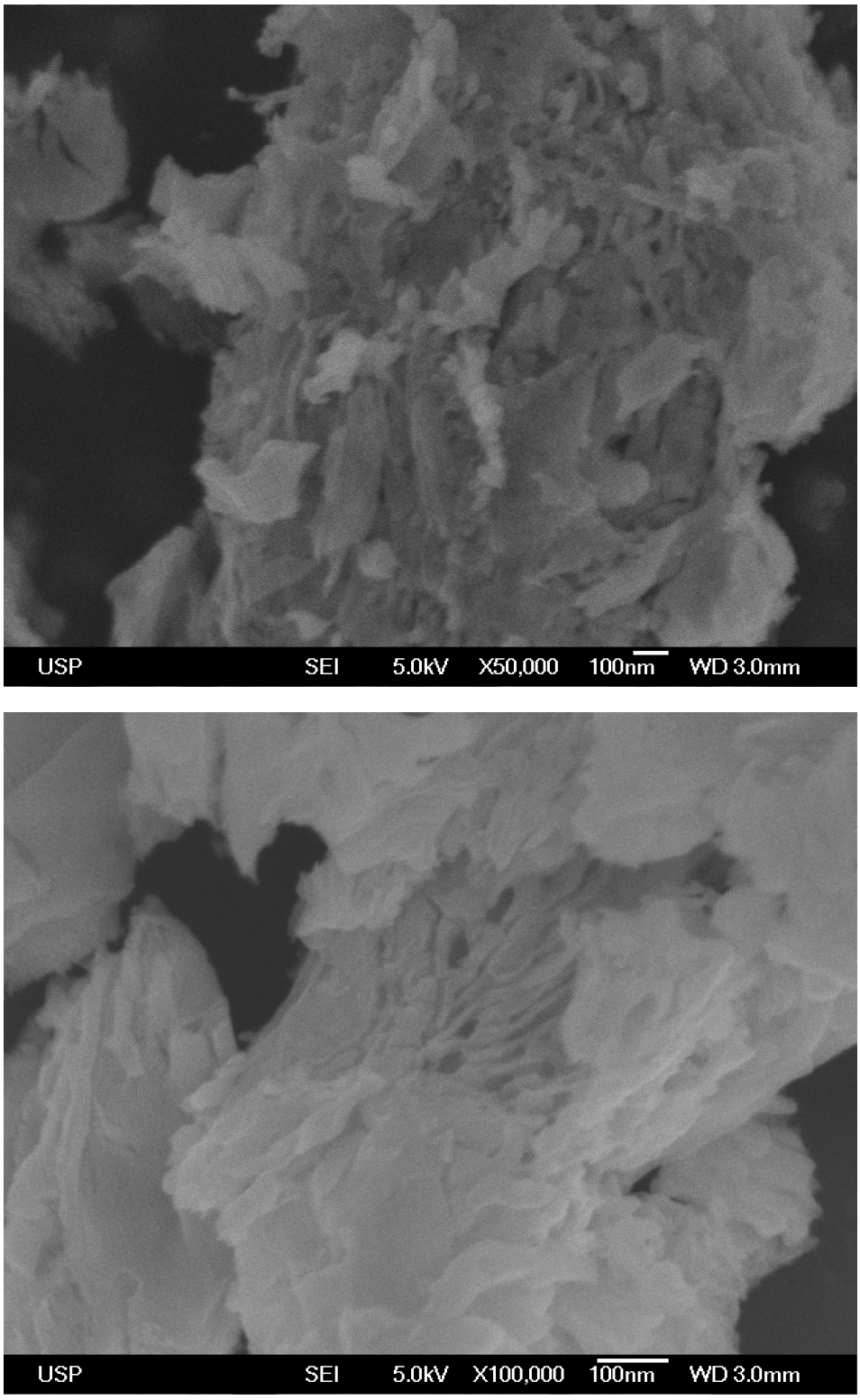


Figura 4.15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra ZrCe-0.

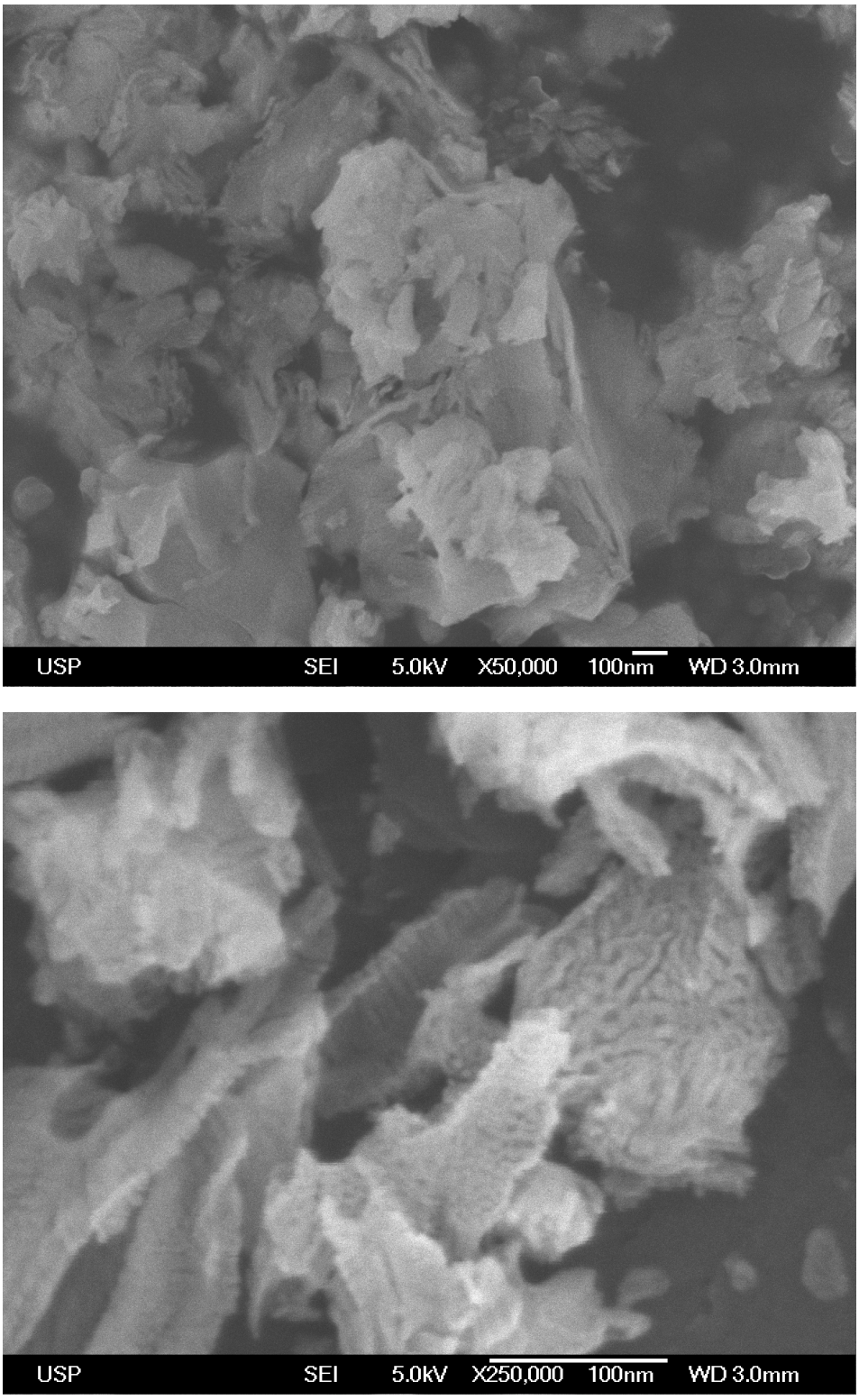


Figura 4.16: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra ZrCe-1.

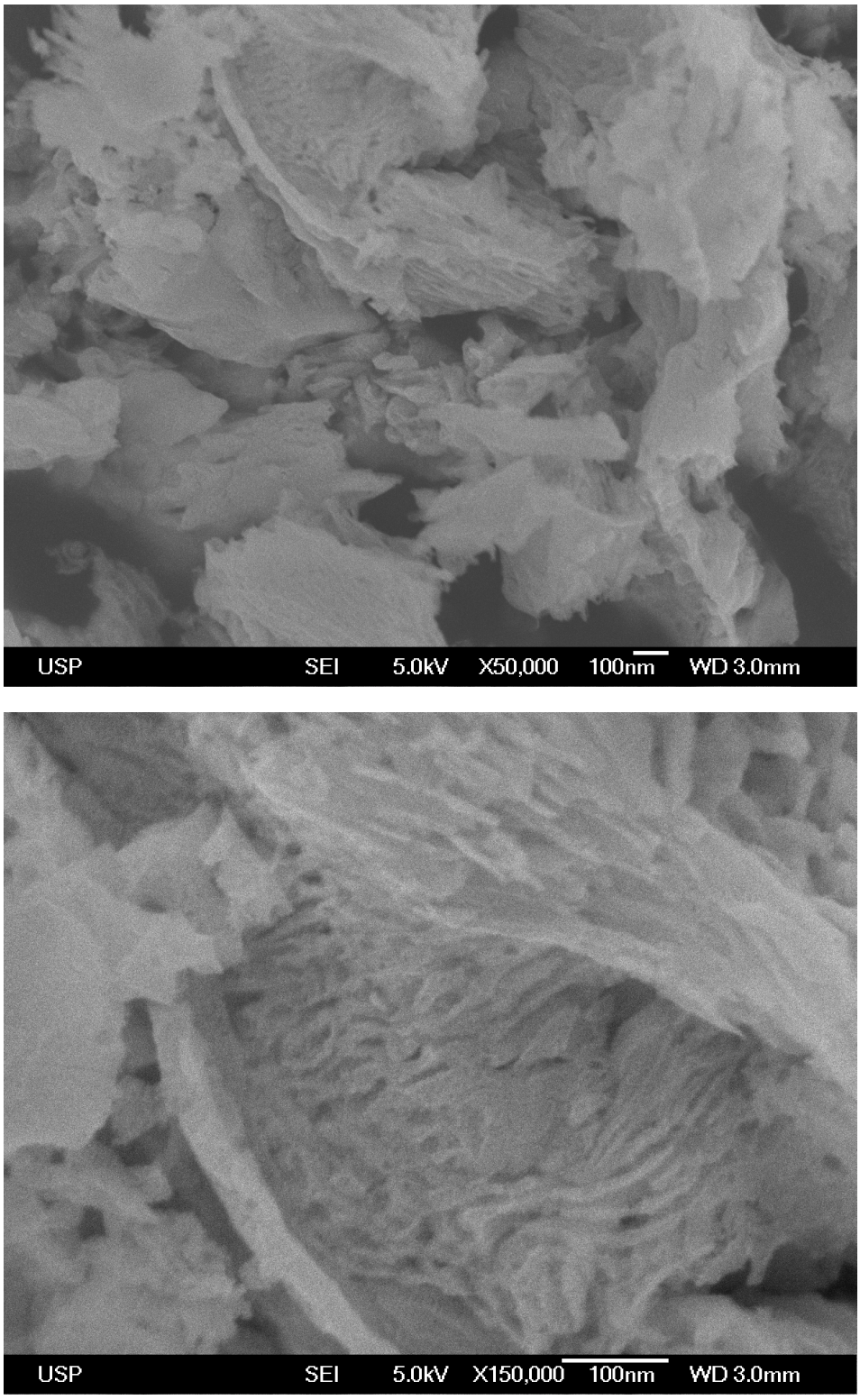
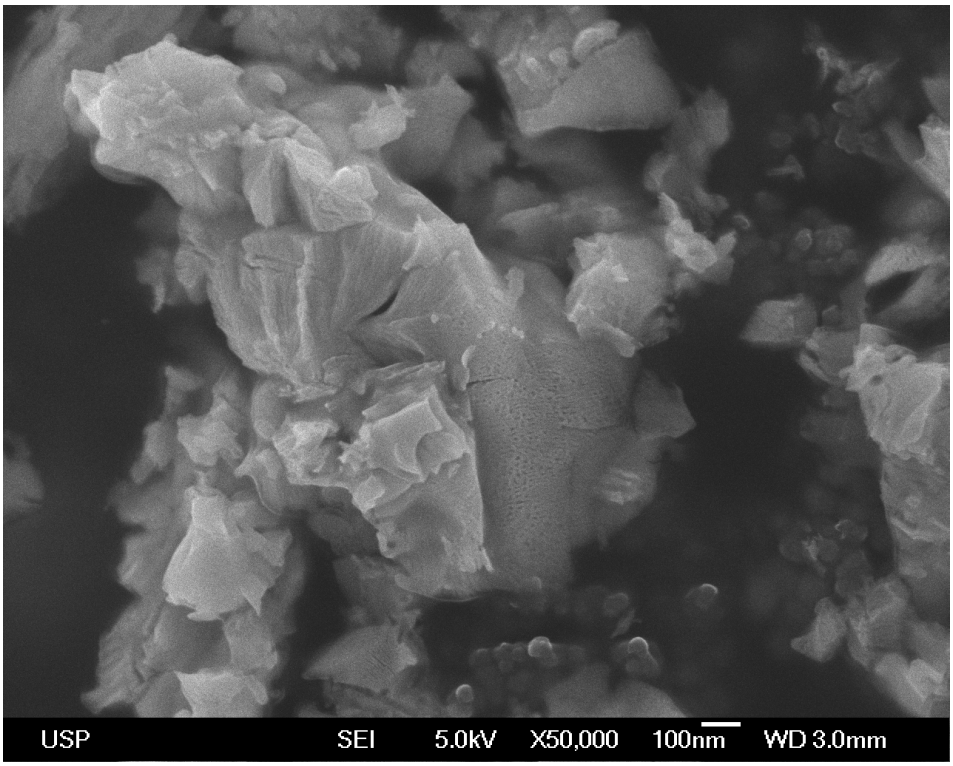


Figura 4.17: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra ZrCe-2.



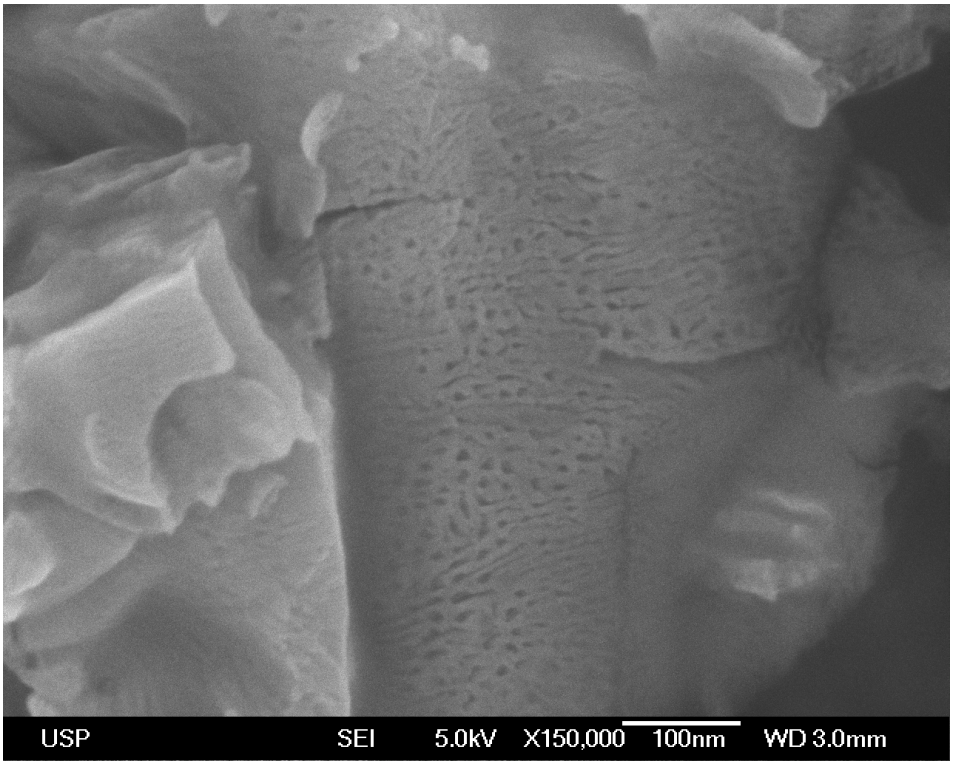
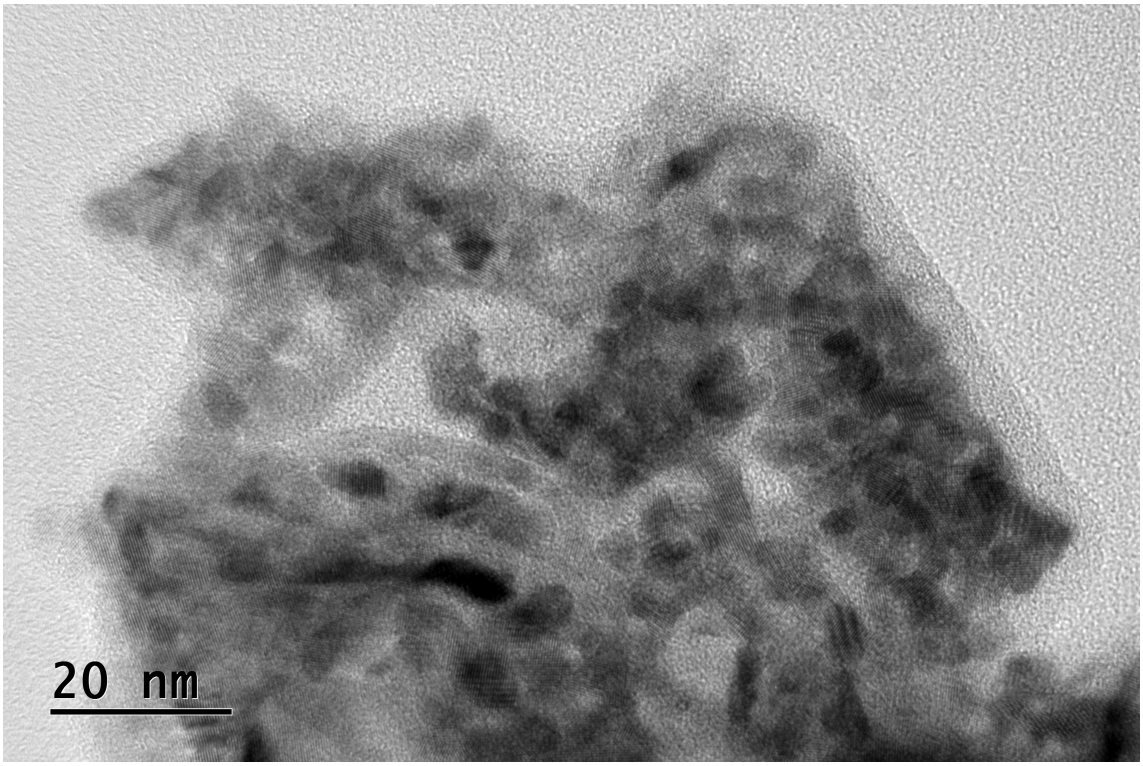


Figura 4.18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra ZrCe-4.



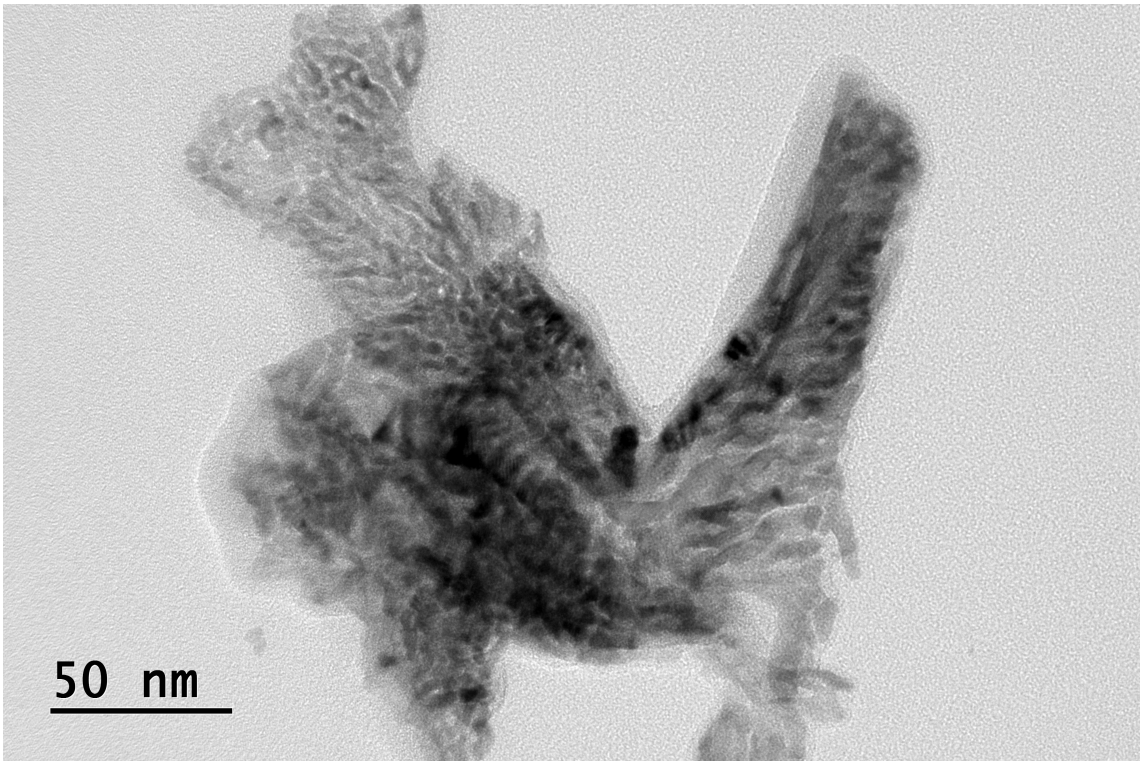


Figura 4.19: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra ZrCe-0.

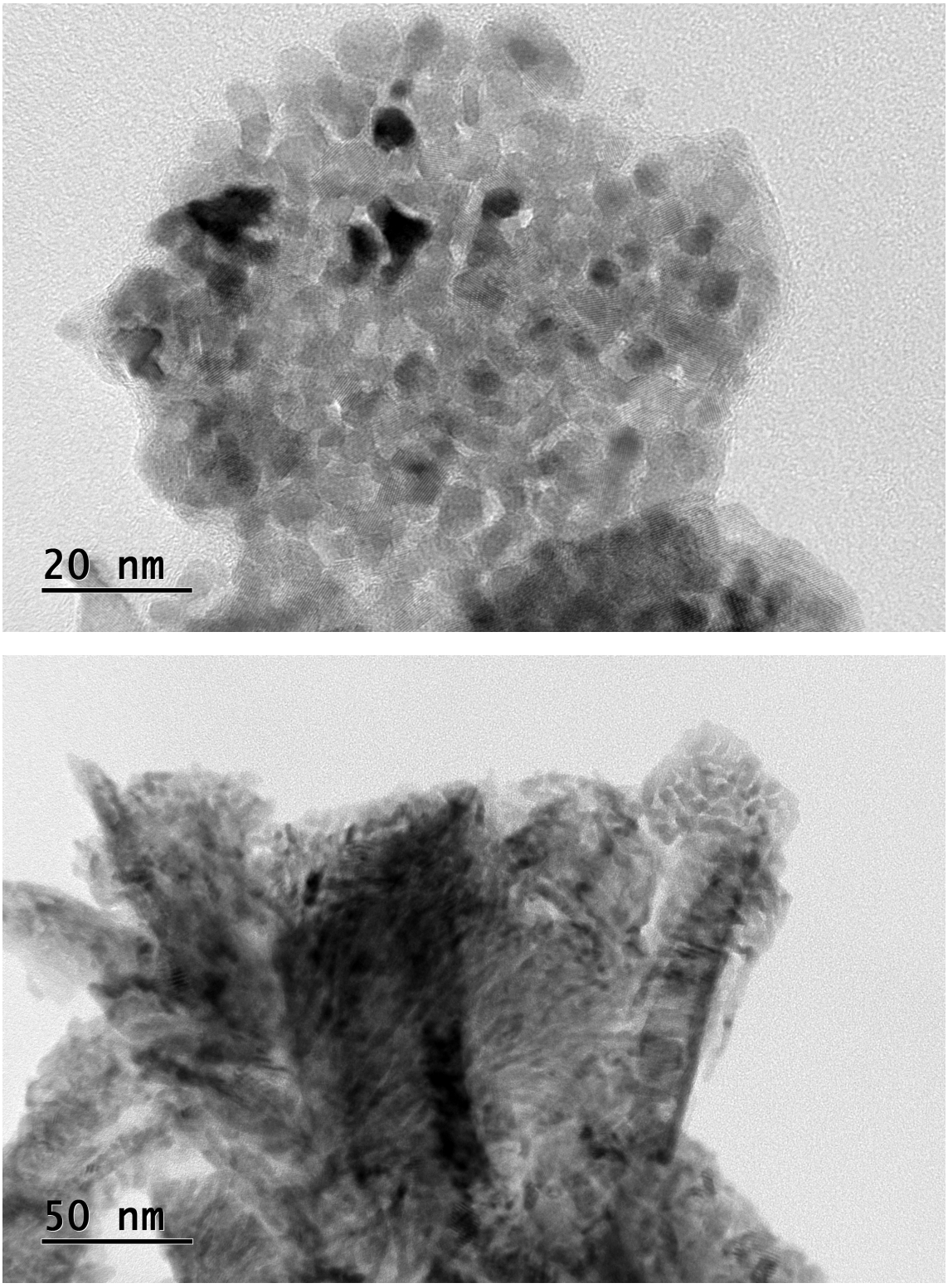
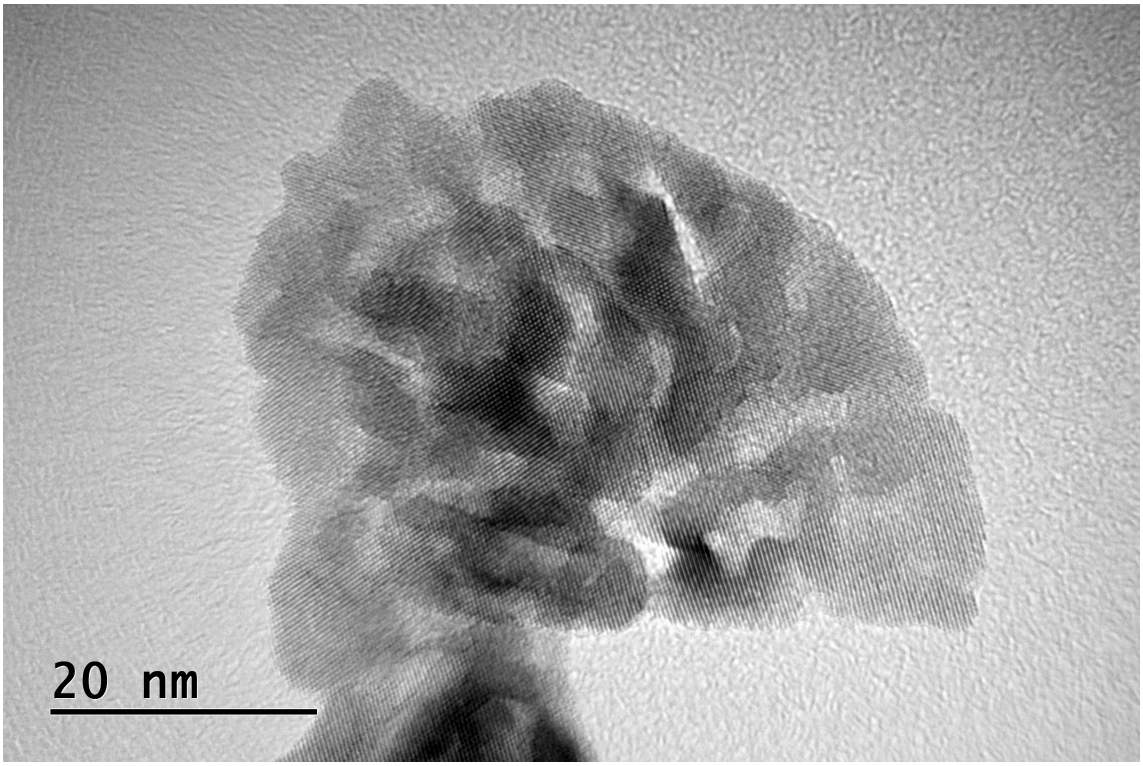


Figura 4.20: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra ZrCe-1.



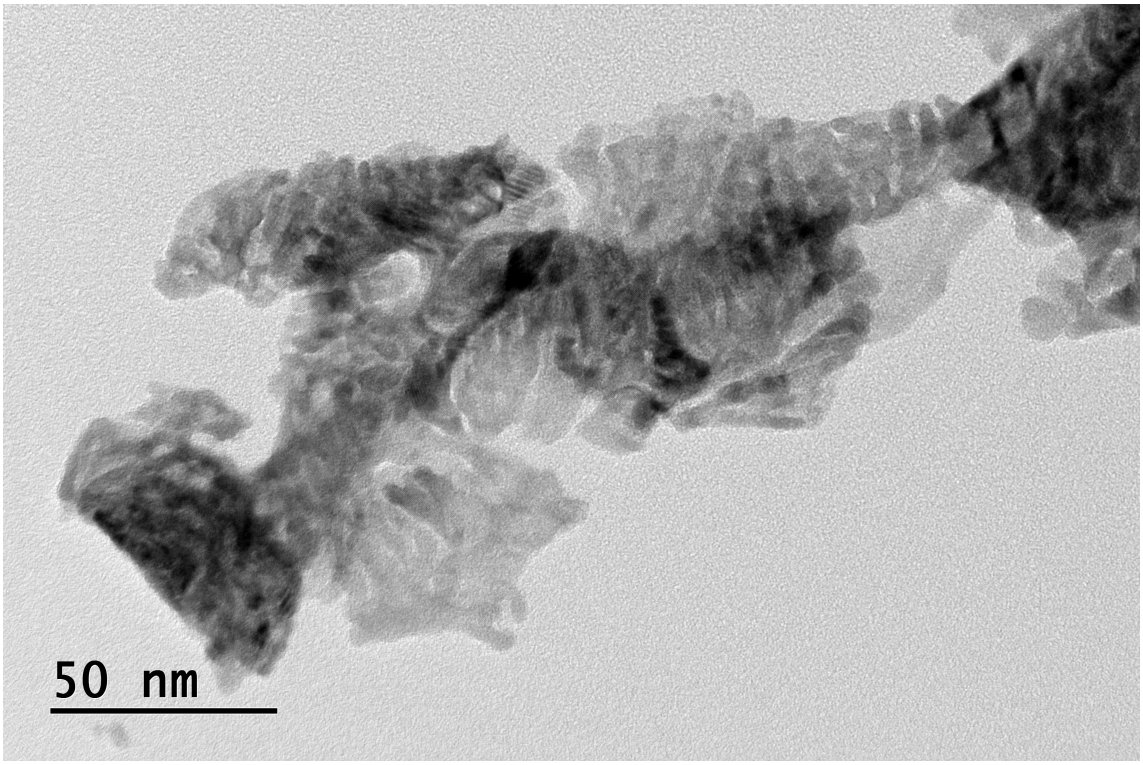


Figura 4.21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra ZrCe-2.

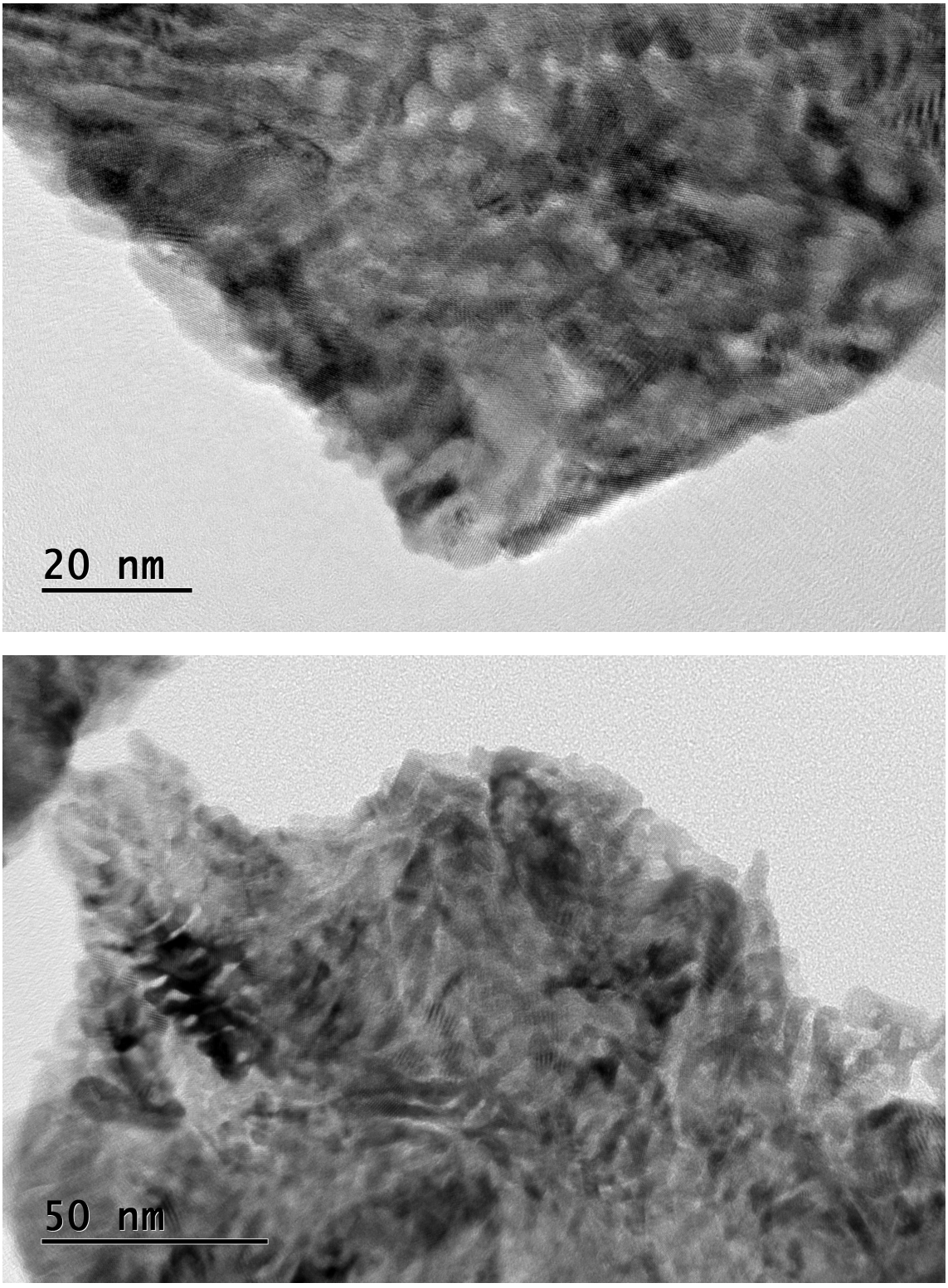
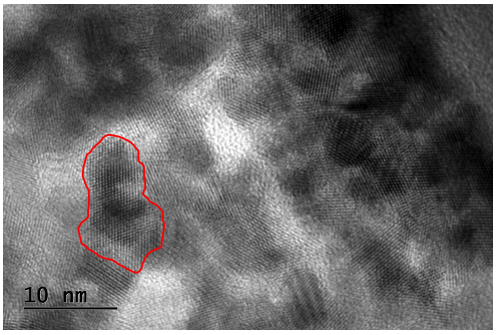
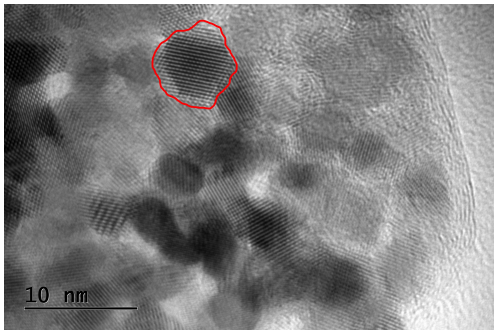


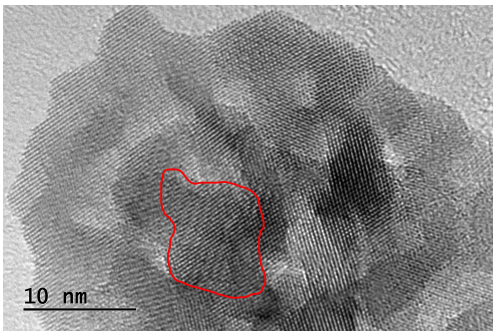
Figura 4.22: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da amostra ZrCe-4.



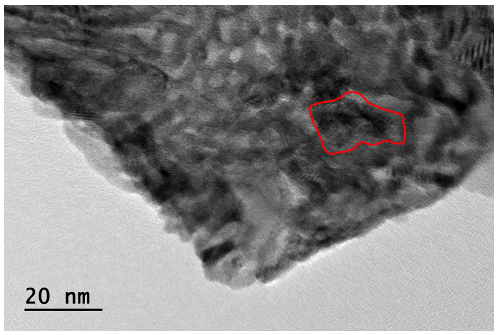
(a) ZrCe-0



(b) ZrCe-1



(c) ZrCe-2



(d) ZrCe-4

Figura 4.23: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) onde foram estimados os contornos dos cristalitos.

Capítulo 5

Discussão e Conclusões

5.1 Síntese dos Resultados

A partir dos dados obtidos por NAI pode-se concluir que o método de síntese empregado foi eficaz na produção de céria-zircônia mesoporosa de elevada área superficial (de 110 a 118 m^2/g) e com poros tipo fendas de dimensão significativa ($D_{p(ads)}$ de 32 a 37 nm) em comparação com os resultados obtidos na literatura (ver tabela 1.2). O gráfico da distribuição BJH dos diâmetros dos poros (figura 4.9) apresenta dois picos para todas as amostras. O primeiro é bastante estreito e está na região de $D_p \approx 3 - 4\ nm$, enquanto que o segundo é bastante alargado e distribui-se em $D_p \approx 20 - 50\ nm$. Tal resultado pode indicar a presença de poros com dois padrões de morfologia diferentes. As imagens de SEM mostram claramente a presença dos mesoporos em forma de fendas com dimensões muito variadas, mas, na mesma ordem de grandeza do segundo pico da distribuição BJH. O presença de uma porosidade menor não é claramente observada por SEM, entretanto, a imagem da amostra ZrCe-2 (fig 5.1), obtida em condições favoráveis, mostra uma textura de dimensões na ordem do nanômetro, que pode corresponder a uma rugosidade superficial ou aos poros menores da distribuição BJH na região de $D_p \approx 3 - 4\ nm$.

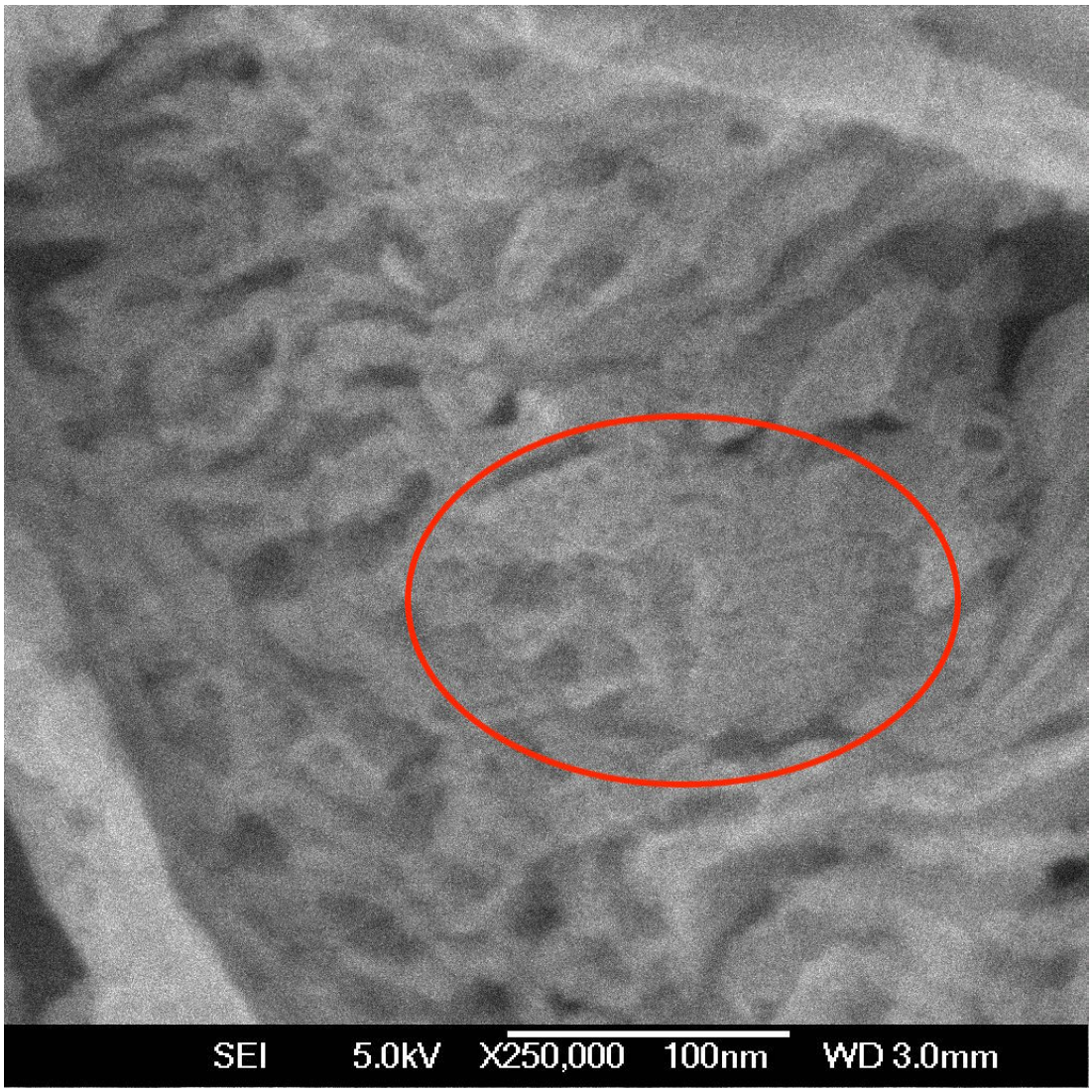


Figura 5.1: Imagem de SEM revelando, além dos poros tipo fenda, uma textura menor que pode corresponder a poros de dimensões na ordem de $3 - 4\ nm$.

A incorporação do TIPB, no entanto, não resultou em diferenças significativas na área superficial e no volume dos poros. Entretanto, observa-se um aumento relevante na dimensão dos poros tipo fenda de 15 a 20% para todas as proporções de TIPB utilizadas. Tal fato é observado pelo deslocamento dos segundos picos das curvas no gráfico BJH da figura 4.9, mais evidente no ramo de adsorção. Os primeiros picos não são modificados significativamente pela adição do dilatador. Esse resultado leva à conclusão de que a utilização de P123/TIPB em proporção 1:1 (amostra ZrCe-1) já é suficiente para alcançar o objetivo de expandir os poros, e que, aumentar a quantidade do agente dilatador, não produz efeitos significativos.

Verifica-se pelas imagens de TEM a presença dos poros tipo fendas, porém, não é possível observar diferenças morfológicas significativas entre as amostras com diferentes proporções de TIPB.

As medidas de SAXS mostram que as amostras são muito semelhantes, como pode ser verificado pela similaridade das curvas no gráfico da figura 4.11. Entretanto, as amostras ZrCe-2 e ZrCe-4 apresentaram espalhamento ligeiramente mais intenso na região de $0{,}3 < q < 1{,}0\ nm^{-1}$, o que resulta em um invariante um pouco superior do que as demais, indicando uma maior quantidade de centros espalhadores (figura 4.12). O fato de tais amostras não apresentarem poros maiores do que a ZrCe-1 na análise por BJH pode ser explicado pela presença de poros fechados, que são inacessíveis ao nitrogênio, mas são visíveis ao SAXS.

As curvas de espalhamento das amostras calcinadas (figura 4.11) apresentam três regiões distintas. Observa-se o regime de Porod em baixo q ($0{,}15 < q < 0{,}3\ nm^{-1}$) e em alto q ($1 < q < 3{,}5\ nm^{-1}$), pois a intensidade espalhada cai com q^{-4}, e uma região de transição entre elas. Esse comportamento é observado em sistemas de duas fases com duas interfaces de dimensões diferentes, como em sistemas granulares porosos cujo regime de Porod em baixo q corresponde ao envelope dos grãos e em alto q aos poros[67]. Tal resultado é compatível com a hipótese das amostras terem porosidades

com duas morfologias diferentes. Adicionalmente, as curvas de SAXS das amostras como sintetizadas (AS) e calcinadas (ver figuras 4.10 e 4.11) indicam que não há ordenamento induzido pelo molde. Esse resultado é coerente com o apresentado na literatura com método de síntese semelhante[52,53].

Considerando a análise pelo método da IFT, a $p(r)$ obtida mostra que, pelo modelo considerado de partículas dispersas e diluídas, a sua dimensão máxima é em torno de 40 nm, pois seu valor se reduz a zero em dimensões maiores (figura 4.13). Já o modelo de partículas (poros) esféricas polidispersas mostrou que as de raio de $2{,}0 - 3{,}0$ nm correspondem, relativamente, ao maior número e volume em comparação com as partículas de dimensões diferentes. Tal resultado ocorre para todas as amostras, porém, ZrCe-2 e ZrCe-4 apresentam um ligeiro deslocamento para valores superiores. Observa-se também que o número de partículas de raio maior que 4,0 nm e o volume de partículas de raio maior que 6,0 nm são muito pequenos relativamente (figura 4.14). Esses valores não devem ser considerados com rigor quantitativo, mas sim qualitativamente, uma vez que o modelo de partículas esféricas e diluídas não corresponde rigorosamente à morfologia dos poros, determinada por NAI e SEM. Os resultados provenientes da análise por IFT são compatíveis com os dados de NAI, especialmente quanto às dimensões dos poros.

O refinamento Rietveld dos dados de XRD revelam a presença da fase majoritária cúbica Fm3m (84-90% em peso) e, em menor quantidade, a fase tetragonal $P4_2/nmc$. Os tamanhos médios dos cristalitos obtidos por XRD foi de $15 - 17$ nm, o que pode ser observado também nas imagens de TEM. Não há diferenças significativas entre as quatro amostras no que se refere ao espalhamento em alto ângulo.

A presença de duas fases pode ser uma desvantagem para aplicações como anodo de SOFC's, especialmente por apresentarem diferentes coeficientes de expansão térmica. Tal situação não era esperada nessa composição, conforme o diagrama de fases da figura 1.1 e o resultado de trabalhos anteriores[52,53]. A presença da fase tetragonal em proporções semelhantes por todas as amostras indica que a formação dos sistemas

bifásicos não está relacionada ao TIPB, mas sim ao procedimento de síntese e/ou calcinação utilizado.

Bacani mostrou que o ordenamento do molde e precursores no sistema da céria-zircônia é perdido no processo de calcinação a partir de 300°C[52]. A invariância da área superficial com o aumento da quantidade de TIPB indica que a morfologia do material é governada essencialmente pelo processo de cristalização das paredes das mesoestruturas durante a calcinação, e pouco pela estrutura formada anteriormente pelo molde. Tal comportamento é condizente com o observado por Bacani, uma vez que a temperatura utilizada foi 400°C.

O fato do aumento dos poros ser obtido com a proporção P123/TIPB 1:1, mas não ser crescente com incorporações adicionais do dilatador sugere que o TIPB excedente não é capaz de se solubilizar no núcleo hidrofóbico das micelas promovendo sua expansão. Uma possível hipótese para o mecanismo que governa essa síntese está representada na figura 5.2, na qual o TIPB excedente interage com as espécies metálicas formando estruturas diferentes que, após a remoção do mesmo por calcinação, são responsáveis por uma pequena quantidade de poros fechados não perceptíveis ao NAI. Apesar da hidrofilicidade dos precursores de silício serem diferentes dos de cério e de zircônio, convém mencionar que esse comportamento já foi observado no trabalho de Cao *et. al.*[55] para a SBA-15, quando maiores quantidades de TIPB não promoviam necessariamente poros maiores, pois parte dele não se solubilizava nas micelas.

Em resumo, conclui-se que a síntese de céria-zircônia ($Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-\delta}$) com a adição de TIPB em proporção P123/TIPB 1:1 ou superior foi capaz de produzir materiais com alta área superficial e poros expandidos para aplicações em SOFC's e catálise. As propriedades estruturais e morfológicas do material são muito similares para sínteses realizadas com diferentes proporções do dilatador de estrutura TIPB.

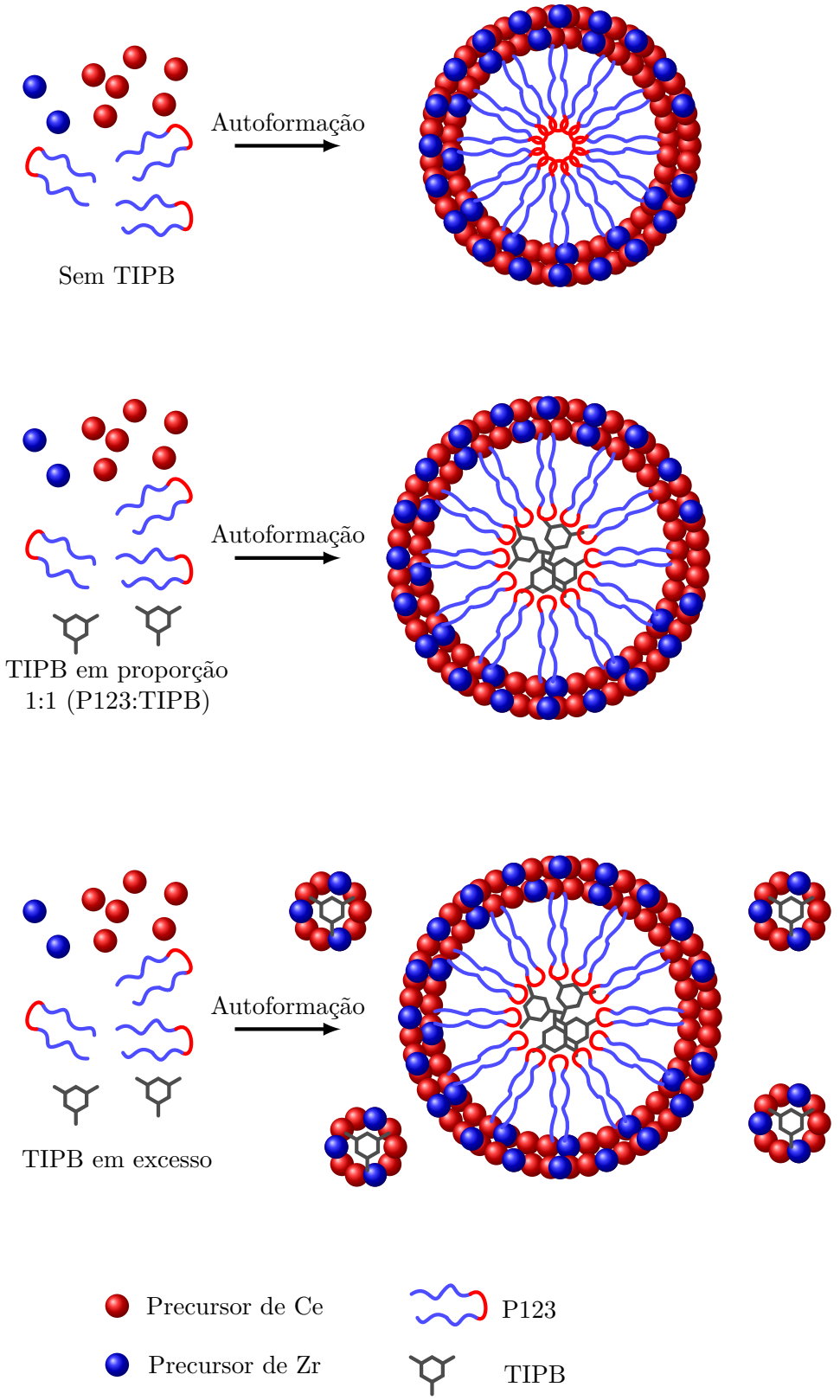


Figura 5.2: Hipótese do mecanismo de formação dos poros com o TIPB excedente.

5.2 Trabalhos Futuros

Esta pesquisa pode ser complementada verificando o desempenho do material em aplicações tecnológicas. Algumas sugestões de trabalhos futuros são:

- Analisar as propriedades catalíticas das amostras sintetizadas utilizando técnicas apropriadas como TPR (Redução à temperatura programada) e XANES (Espectroscopia de absorção de raios X na região da borda) tomando medidas *in-situ* em fonte de luz síncrotron;
- Estudar o desempenho das amostras como anodo de SOFCs;
- Elaborar sínteses com proporções diferentes dos precursores e do P123 e realizar experimentos de SAXS *in-situ*, buscando entender o mecanismo de síntese do material. A comparação dos resultados das amostras com e sem TIPB permitirá verificar a influência do dilatador no processo de formação das estruturas, bem como nas propriedades do material;
- Testar outras estratégias de síntese buscando obter fase cúbica única.

5.3 Trabalhos Decorrentes Desta Dissertação

- Conferência USP Nanotech realizada pelo NAP-NN em 25 de novembro de 2014, (IQUSP) São Paulo - SP. Pôster apresentado com o título "*Mesoporous Zirconia-Ceria for Solid Oxide Fuel Cells and Catalizers*";
- 22ª Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia (ABCr) e 1ª Reunião regional da Associação Latino-Americana de Cristalografia (LACA), de 9 a 11 de setembro de 2015, (IFUSP) São Paulo - SP. Pôster apresentado com o título "*Zircônia-Céria Mesoporosa para Células a Combustível e Catalisadores*".

Referências Bibliográficas

[1] K. Schermanz, *Mining, production, application and safety issues of cerium-based materials*, ch. 1, pp. 1–13. Imperial College Press, 2002.

[2] R. D. Monte and J. Kaspar, "Nanostructured CeO_2-ZrO_2 mixed oxides," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 633–648, 2005.

[3] M. Melchionna and P. Fornasiero, "The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications," *Materials Today*, vol. 17, no. 7, pp. 349 – 357, 2014.

[4] C. Sun and U. Stimming, "Recent anode advances in solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 247 – 260, 2007.

[5] G. Nahar and V. Dupont, "Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria–zirconia supported catalysts: Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, no. 0, pp. 777 – 796, 2014.

[6] J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Use of CeO_2-based oxides in the three-way catalysis," *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 285 – 298, 1999.

[7] N. Ta, J. L. (Jimmy), and W. Shen, "Tuning the shape of ceria nanomaterials for catalytic applications," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, no. 5, pp. 838 – 850, 2013.

[8] J. Kašpar, P. Fornasiero, and N. Hickey, "Automotive catalytic converters: current status and some perspectives," *Catalysis Today*, vol. 77, no. 4, pp. 419 – 449, 2003.

[9] G.-Y. Adachi and T. Masui, *Synthesis and modification of ceria-based materials*, ch. 3, pp. 51–83. Imperial College Press, 2002.

[10] J. Kašpar and P. Fornasiero, *Structural properties and thermal stability of ceria-zirconia and related materials*, ch. 6, pp. 217–241. Imperial College Press, 2002.

[11] M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, and M. Yoshimura, "Raman scattering study of cubic–tetragonal phase transition in $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ solid solution," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 4, pp. 1067 – 1071, 1994.

[12] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juarez, E. Djurado, L. Perez, and N. E. Walsoe de Reca, "Metastable forms of the tetragonal phase in compositionally homogeneous, nanocrystalline zirconia-ceria powders synthesised by gel-combustion," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, pp. 904–910, 2003.

[13] I. Dincer and C. O. Colpan, "Introduction to stationary fuel cells," in *Solid Oxide Fuel Cells: From Materials to System Modeling*, ch. 1, pp. 1–25, The Royal Society of Chemistry, 2013.

[14] W. Grove, "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum," *Philosophical Magazine Series 3*, vol. 14, no. 86, pp. 127–130, 1839.

[15] "Fuell cell today." Disponível em:<http://www.fuelcelltoday.com>. Acesso em 3 de fevereiro de 2015.

[16] "Fuell cells 2000." Disponível em:<http://www.fuelcells.org>. Acesso em 3 de fevereiro de 2015.

[17] J. C. R. Morales and J. C. Vásquez, *Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)*. CCPC, 2008.

[18] I. Dincer, M. A. Rosen, and C. Zamfirescu, "Exergetic performance analysis of a gas turbine cycle integrated with solid oxide fuel cells," *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 131, no. 3, pp. 32001 – 32001, 2009.

[19] R. M. Ormerod, "Solid oxide fuel cells," *Chemical Society Reviews*, vol. 32, pp. 17–28, 2003.

[20] B. Zhu, "Solid oxide fuel cell (SOFC) technical challenges and solutions from nano-aspects," *International Journal of Energy Research*, vol. 33, no. 13, pp. 1126 – 1137, 2009.

[21] E. Wachsman, T. Ishihara, and J. Kilner, "Low-temperature solid-oxide fuel cells," *MRS Bulletin*, vol. 39, pp. 773 – 779, 2014.

[22] K. T. Lee and E. D. Wachsman, "Role of nanostructures on SOFC performance at reduced temperatures," *MRS Bulletin*, vol. 39, pp. 783 – 791, 2014.

[23] D. W. Lee and B. R. Yoo, "Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 6, pp. 3947 – 3959, 2014.

[24] W. Zhan, Y. Guo, X. Gong, Y. Guo, Y. Wang, and G. Lu, "Current status and perspectives of rare earth catalytic materials and catalysis," *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 35, no. 8, pp. 1238 – 1250, 2014.

[25] S. D. Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, and A. A. Lemonidou, "State-of-the-art catalysts for CH_4 steam reforming at low temperature," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1979 – 1997, 2014.

[26] L. Ikryannikova, A. Aksenov, G. Markaryan, G. Murav'eva, B. Kostyuk, A. Kharlanov, and E. Lunina, "The red–ox treatments influence on the structure and

properties of M_2O_3–CeO_2-ZrO_2 (M=Y, La) solid solutions," *Applied Catalysis A: General*, vol. 210, no. 1–2, pp. 225 – 235, 2001.

[27] L. M. Simplício, S. T. Brandão, D. Domingos, F. Bozon-Verduraz, and E. A. Sales, "Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on PdO/Al_2O_3 catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 360, no. 1, pp. 2 – 7, 2009.

[28] M. Cargnello, J. J. D. Jaén, J. C. H. Garrido, K. Bakhmutsky, T. Montini, J. J. C. Gámez, R. J. Gorte, and P. Fornasiero, "Exceptional activity for methane combustion over modular Pd@CeO_2 subunits on functionalized Al_2O_3," *Science*, vol. 337, pp. 713 – 717, 2012.

[29] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, and G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis," *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 353 – 367, 1999.

[30] T. Brezesinski, M. Antonietti, M. Groenewolt, N. Pinna, and B. Smarsly, "The generation of mesostructured crystalline CeO2, ZrO2 and CeO2-ZrO2 films using evaporation-induced self-assembly," *New Journal of Chemistry*, vol. 29, pp. 237–242, 2005.

[31] M. Lundberg, B. Skårman, F. Cesar, and L. R. Wallenberg, "Mesoporous thin films of high-surface-area crystalline cerium dioxide," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 54, no. 1–2, pp. 97 – 103, 2002.

[32] D. Gu and F. Schuth, "Synthesis of non-siliceous mesoporous oxides," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 313–344, 2014.

[33] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid

crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992.

[34] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 24, pp. 6024–6036, 1998.

[35] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, and G. D. Stucky, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, pp. 317 – 321, 03 1994.

[36] D. M. Antonelli and J. Y. Ying, "Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO_2 by a modified sol–gel method," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 18, pp. 2014 – 2017, 1995.

[37] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, "Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies," *Science*, vol. 267, no. 5201, pp. 1138–1143, 1995.

[38] Z. R. Tian, W. Tong, J. Y. Wang, N. G. Duan, V. V. Krishnan, and S. L. Suib, "Manganese oxide mesoporous structures: Mixed-valent semiconducting catalysts," *Science*, vol. 276, no. 5314, pp. 926–930, 1997.

[39] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, and F. Schüth, "Formation of a porous zirconium oxo phosphate with a high surface area by a surfactant-assisted synthesis," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, no. 5, pp. 541 – 543, 1996.

[40] J. A. Knowles and M. J. Hudson, "Preparation and characterisation of mesoporous,

high surface area zirconium(IV) oxides," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 2083–2084, 1995.

[41] A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L.-Q. Wang, and J. Liu, "Amphoteric surfactant templating route for mesoporous zirconia," *Chemical Communications*, pp. 161–162, 1997.

[42] G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov, and J. J. Fripiat, "Mesoporous zirconia obtained with anionic templates," *Chemical Communications*, pp. 491–492, 1997.

[43] M. S. Wong and J. Y. Ying, "Amphiphilic templating of mesostructured zirconium oxide," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 8, pp. 2067–2077, 1998.

[44] S. A. Bagshaw and T. J. Pinnavaia, "Mesoporous alumina molecular sieves," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 35, no. 10, pp. 1102 – 1105, 1996.

[45] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework," *Chemistry of Materials*, vol. 11, no. 10, pp. 2813–2826, 1999.

[46] Q. Yuan, L.-L. Li, S.-L. Lu, H.-H. Duan, Z.-X. Li, Y.-X. Zhu, and C.-H. Yan, "Facile synthesis of Zr-based functional materials with highly ordered mesoporous structures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 10, pp. 4117–4124, 2009.

[47] W. Yue and W. Zhou, "Crystalline mesoporous metal oxide," *Progress in Natural Science*, vol. 18, no. 11, pp. 1329 – 1338, 2008.

[48] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Generalized

syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks," *Nature*, vol. 396, pp. 152 – 155, 11 1998.

[49] B. Tian, H. Yang, X. Liu, S. Xie, C. Yu, J. Fan, B. Tu, and D. Zhao, "Fast preparation of highly ordered nonsiliceous mesoporous materials via mixed inorganic precursors," *Chemical Communications*, pp. 1824–1825, 2002.

[50] M. Lundberg, B. Skårman, and L. R. Wallenberg, "Crystallography and porosity effects of CO conversion on mesoporous CeO2," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 69, no. 3, pp. 187 – 195, 2004.

[51] C. Ni, X. Li, Z. Chen, H.-Y. H. Li, X. Jia, I. Shah, and J. Q. Xiao, "Oriented polycrystalline mesoporous CeO2 with enhanced pore integrity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 115, no. 3, pp. 247 – 252, 2008.

[52] R. Bacani, "Sistemas porosos de zircônia céria," dissertação de mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2009.

[53] R. Bacani, "Síntese e caracterização de nanocatalisadores de ZrO_2-CeO_2/Ni para aplicações em ânodos de células a combustível de óxido sólido," tese de doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2014.

[54] X. Li, C. Ni, F. Chen, X. Lu, and Z. Chen, "Mesoporous mesocrystal $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ with enhanced catalytic property for CO conversion," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 8, pp. 2185 – 2190, 2009.

[55] L. Cao, T. Man, and M. Kruk, "Synthesis of ultra-large-pore SBA-15 silica with two-dimensional hexagonal structure using triisopropylbenzene as micelle expander," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 1144–1153, 2009.

[56] M. Kruk and L. Cao, "Pore size tailoring in large-pore SBA-15 silica synthesized in the presence of hexane," *Langmuir*, vol. 23, no. 13, pp. 7247–7254, 2007.

[57] J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, and J. Y. Ying, "Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas," *Langmuir*, vol. 16, no. 22, pp. 8291–8295, 2000.

[58] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction.* Prentice Hall, 2001.

[59] R. Guinebretière, *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials.* ISTE, 2007.

[60] G. Williamson and W. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta Metallurgica*, vol. 1, no. 1, pp. 22 – 31, 1953.

[61] P. Scardi, M. Leoni, and R. Delhez, "Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 37, pp. 381 – 390, Jun 2004.

[62] D. E. Cox, "*The Rietveld method. (IUCr Monograph on Crystallography, No. 5)* edited by R. A. Young," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 27, pp. 440 – 441, Jun 1994.

[63] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55 – 69, 1993.

[64] O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering.* Academic Press, 1982.

[65] D. G. Lamas, M. Oliveira Neto, G. Kellermann, and A. F. Craievich, *Difração e espalhamento de raios X por nanomateriais*, ch. 5. Elsevier Publishers, 2015.

[66] R. Roe, *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science.* Topics in polymer science : a series of advanced textbooks and monographs, Oxford University Press, 2000.

[67] P. Lindner and T. Zemb, *Neutrons, X-rays and light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter.* Elsevier Science B. V., 2002.

[68] D. I. Svergun and M. H. J. Koch, "Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution," *Reports on Progress in Physics*, vol. 66, no. 10, p. 1735, 2003.

[69] A. Guinier and G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays.* John Wiley and Sons, 1955.

[70] O. Glatter, "Determination of particle-size distribution functions from small-angle scattering data by means of the indirect transformation method," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 13, no. 1, pp. 7 – 11, 1980.

[71] O. Glatter, "A new method for the evaluation of small-angle scattering data," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 10, no. 5, pp. 415 – 421, 1977.

[72] K. S. W. Sing, D. H. Everettr, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systens, with special reference to the determination os surface area and porosity," *Pure and Applied Chemistry*, 1985.

[73] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption By Powders & Pourous Solids.* Academic Press, 1999.

[74] F. W. Zerban, "Bibliography of solid adsorbents (deitz, victor r.)," *Journal of Chemical Education*, vol. 22, no. 3, p. 155, 1945.

[75] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part I. Solids.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.

[76] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

[77] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, no. 1, pp. 373–380, 1951.

[78] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, no. 8, p. 1739, 1994.

[79] I. M. Watt, *The principles and practice of electron microscopy.* Cambridge University Press, 1997.

[80] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy.* Springer, 1998.

[81] E. M. Slayter and H. S. Slayter, *Light and electron microscopy.* Cambridge University Press, 1992.

[82] D. G. Lamas, R. O. Fuentes, I. O. Fábregas, M. E. Fernández de Rapp, G. E. Lascalea, J. R. Casanova, N. E. Walsöe de Reca, and A. F. Craievich, "Synchrotron X-ray diffraction study of the tetragonal–cubic phase boundary of nanocrystalline ZrO_2–CeO_2 synthesized by a gel-combustion process," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 38, no. 6, pp. 867 – 873, 2005.

[83] D. Lamas, A. Rosso, M. S. Anzorena, A. Fernández, M. Bellino, M. Cabezas, N. W. de Reca, and A. Craievich, "Crystal structure of pure ZrO2 nanopowders," *Scripta Materialia*, vol. 55, no. 6, pp. 553 – 556, 2006.

[84] Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces.* John Wiley & Sons, 1996.

[85] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density.* Springer, 2006.

[86] M. Thommes, *Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials*, ch. 11, pp. 317–364. Imperial College Press, 2004.

[87] M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, "Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements," *Langmuir*, vol. 13, no. 23, pp. 6267–6273, 1997.

Apêndice A

Modelos BET e BJH Utilizados em NAI

A.1 Modelo BET

O modelo BET, para pressões abaixo da pressão de saturação p^0, considera que as moléculas adsorvidas em uma camada atuam como sítios de adsorção para as demais moléculas formarem outras camadas (adsorção em multicamadas) e também que a ocupação de cada sítio é distribuída aleatoriamente. A figura A.1 exibe um esquema desse modelo de multicamadas proposto por Brunauer.

Seja θ_0 a fração da superfície que está livre de adsorbato, θ_1 a fração da superfície coberta por apenas uma camada de adsorbato e θ_i a fração da superfície coberta por i camadas. Com i suficientemente grande temos:

$$\theta_0 + \theta_1 + \cdots + \theta_i = 1 \tag{A.1}$$

Considerando que foi atingido o equilíbrio na pressão p, as frações θ_0 e θ_1 permanecem constantes, e pode-se então igualar a taxa de condensação da superfície livre com a

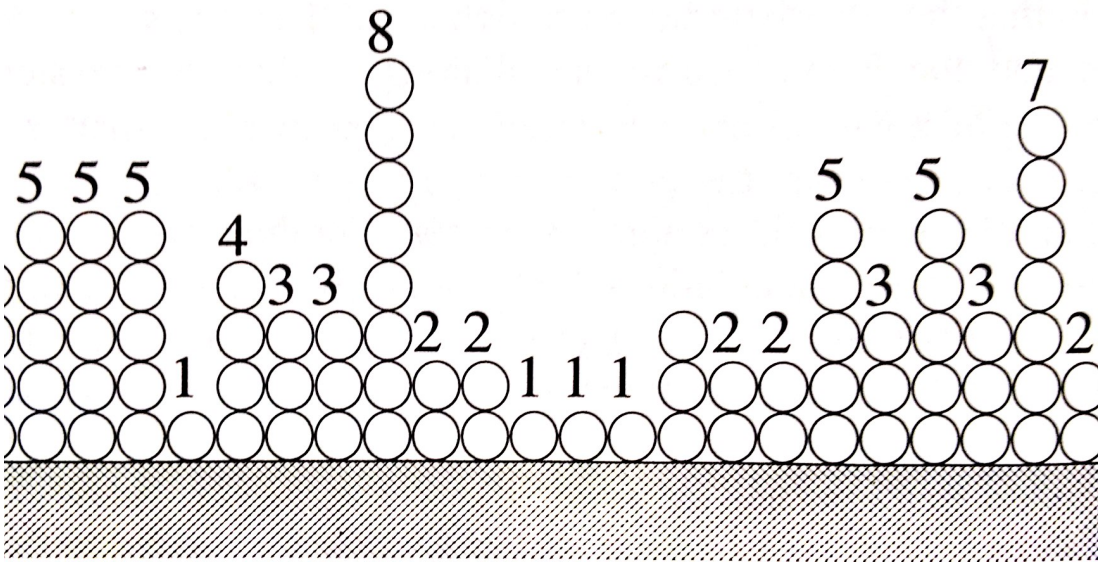


Figura A.1: Modelo de Brunauer para a adsorção em multicamadas. As moléculas do adsorbato formam pilhas distribuídas aleatoriamente na superfície adsorvente, resultando em camadas com ocupações diferentes[84].

taxa de evaporação da primeira camada fazendo

$$a_1 p\, \theta_0 = b_1 \theta_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \tag{A.2}$$

onde a_1 e b_1 são constantes de adsorção e dessorção da camada 1 e E_1 é o valor positivo da energia de adsorção na camada 1. O modelo BET assume que o valor dessas grandezas são independentes da taxa de ocupação da camada 1, ou seja, considerando que não há interação lateral entre as moléculas do adsorbato. Esse modelo é baseado no mecanismo proposto por Langmuir[75] quando da derivação de sua equação para as isotermas de adsorção. De forma análoga, as frações das superfícies ocupadas pelas demais camadas devem também estar em equilíbrio na pressão p e, em cada uma delas, a taxa de dessorção e adsorção permanece constante, assim:

$$a_2 p\,\theta_1 = b_2\theta_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \tag{A.3}$$

$$a_3 p\,\theta_2 = b_3\theta_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \tag{A.4}$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$a_i p\,\theta_{i-1} = b_i\theta_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \tag{A.5}$$

onde o índice i representa a camada coberta por i moléculas (i-ésima camada).

O modelo BET está baseado em duas simplificações importantes.

1. As energias de adsorção E_i da segunda camada em diante têm o mesmo valor da energia de liquefação E_L do gás.

2. Quando $p/p^0 = 1$, ou seja, o sistema está na pressão de saturação do gás, a adsorção atinge infinitas camadas ($i = \infty$).

Devido à simplificação 1 acima, exceto a primeira camada, todas as demais têm as mesmas propriedades, logo, podemos definir uma constante g como:

$$g = \frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \cdots = \frac{b_i}{a_i}. \tag{A.6}$$

Desta forma, podemos expressar θ_1 em termos de θ_0 fazendo $\theta_1 = y\theta_0$ com

$$y = \frac{a_1}{b_1} p \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right). \tag{A.7}$$

De forma análoga, podemos fazer $\theta_2 = x\theta_1$ onde

$$x = \frac{p}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right), \tag{A.8}$$

e as frações de cobertura das demais superfícies

$$\theta_3 = x\theta_2 = x^2\theta_1 = yx^2\theta_0 \tag{A.9}$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$\theta_i = x\theta_{i-1} = x^{i-1}\theta_1 = yx^{i-1}\theta_0. \tag{A.10}$$

Definindo uma constante C

$$C = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} g \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \tag{A.11}$$

temos uma expressão que vale para $i = 1,2,\cdots,\infty$.

$$\theta_i = Cx^i\theta_0 \tag{A.12}$$

A quantidade total adsorvida n pode ser expressa por

$$n = n_m\left(1\theta_1 + 2\theta_2 + \cdots + i\theta_i + \cdots\right) \tag{A.13}$$

onde n_m é a capacidade da monocamada, ou seja, a quantidade necessária para completar uma camada, logo:

$$n = n_m \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i = n_m C\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i \tag{A.14}$$

de acordo com a equação A.1, temos

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = 1 - C\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i. \tag{A.15}$$

Explicitando θ_0

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + C\sum x^i} \tag{A.16}$$

e substituindo em A.14 temos:

$$n = n_m \frac{C \sum i x^i}{1 + C \sum x^i}. \tag{A.17}$$

Finalmente, utilizando as expressões conhecidas para as somatórias:

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x} \tag{A.18}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = \frac{x}{(1-x)^2}, \tag{A.19}$$

obtemos:

$$n = n_m \frac{Cx}{(1-x)\,(1-x+Cx)}. \tag{A.20}$$

Para obter o valor de x, consideramos que em uma superfície livre, quando na pressão de saturação p^0, um número infinito de camadas são formadas, resultando em $n = \infty$. Nessa condição particular, de acordo com a equação A.20, temos $x = 1$. Substituindo $x = 1$ e $p = p^0$ na equação A.8 temos

$$\frac{1}{g} \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) = \frac{1}{p^0} \tag{A.21}$$

Substituindo esse resultado novamente na equação A.8 concluímos que $x = p/p^0$.

Rearranjando os termos da equação A.20, já considerando o valor de x, podemos finalmente escrever a equação BET na sua forma linear.

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right) p/p^0 \tag{A.22}$$

A.2 Modelo BJH

Modelo BJH

A condensação capilar que ocorre no interior dos mesoporos corresponde a uma transição do adsorbato da fase gasosa para a fase líquida a uma pressão p menor que a pressão de saturação p^0. O mecanismo de formação capilar para um poro cilíndrico está ilustrado na figura A.2. Iniciando pelo ramo de adsorção, quando a pressão relativa é baixa, a adsorção nas paredes dos mesoporos é semelhante a de uma superfície plana. O processo inicia-se com a formação da monocamada (**A**) e prossegue com a formação das multicamadas (**B**). Quando uma espessura crítica é atingida (**C**) a condensação capilar ocorre principalmente na região central do poro. O patamar da isoterma corresponde ao momento em que o poro está completamente preenchido com a fase líquida e separado da fase gasosa por um menisco hemisférico (**D**). Ao iniciar o ramo de dessorção, a evaporação ocorre com a formação de um menisco nas extremidades do poro (**E**) a uma pressão menor do que a da condensação. O *loop* de histerese se fecha quando a pressão atinge o valor correspondente à formação da multicamada em equilíbrio com a fase gasosa (**F**)[85].

A formação de um menisco esférico de raio r_k na interface líquido e gás de um poro cilíndrico está relacionada com a pressão p do sistema e a pressão de vapor p^0 pela equação de Kelvin:

$$\ln\left(p/p^0\right) = -\frac{2\gamma v \cos\theta}{RTr_k} \tag{A.23}$$

onde R é a constante universal dos gases, T a temperatura, γ é a tensão superficial do líquido, θ o ângulo de contato do líquido contra a parede do poro e v o volume molar do líquido[73,85].

Assumindo que o ângulo de contato é zero (ver figura A.3) e substituindo os valores numéricos da constante $R = 8{,}31\ J/mol.K$ e das propriedades $\gamma = 8{,}85 \times 10^{-3}\ N/m$ e $v = 34{,}71 \times 10^{-6}\ m^3/mol$ para o nitrogênio a $T = 77\ K$ chega-se a:

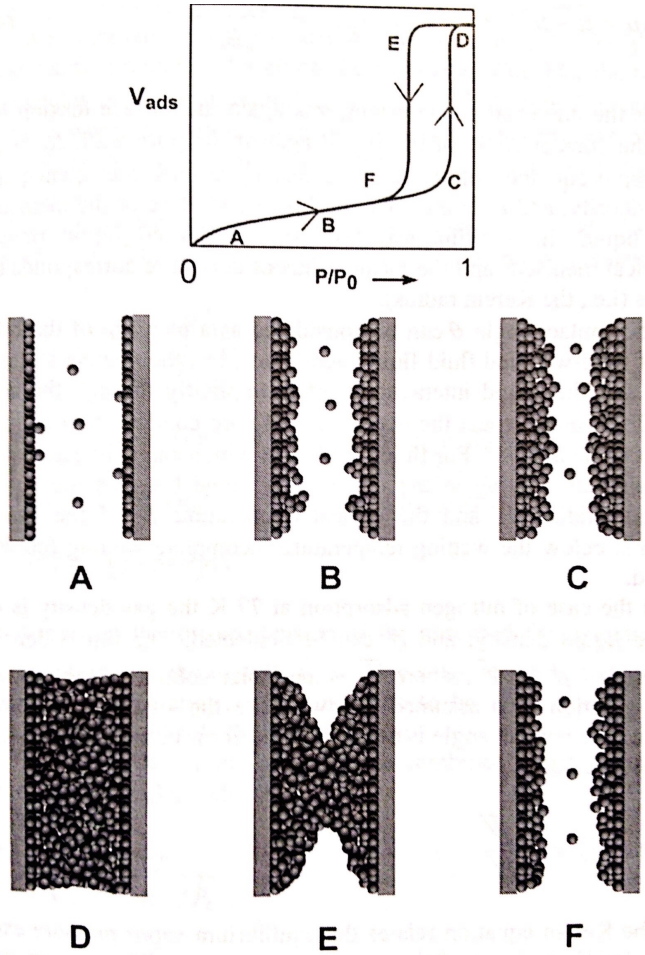


Figura A.2: Processo de condensação capilar nos mesoporos cilíndricos e formação do menisco no interior do poro, resultando no surgimento da histerese da isoterma[86].

$$r_k = -\frac{0{,}415}{\log_{10}(p/p^0)} \quad \text{nm}, \tag{A.24}$$

que é a expressão que relaciona o raio do menisco com a pressão relativa.

Conforme mostrado na figura A.3, o raio do menisco r_k não é igual ao raio do poro r_p pois, antes de iniciar a condensação capilar ocorre a formação de uma multicamada de espessura estatística t, como se a superfície do poro fosse plana. O raio do poro é dado então por:

$$r_p = r_k + t. \tag{A.25}$$

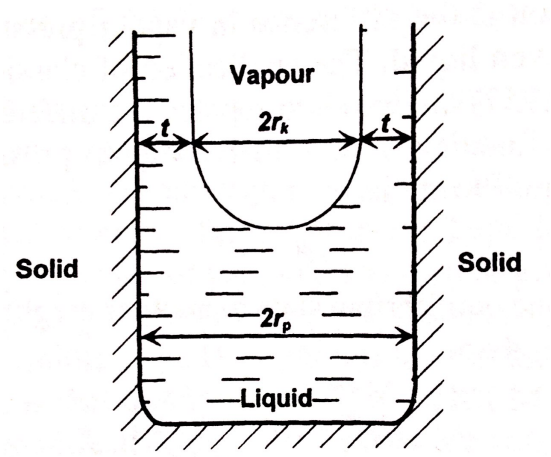


Figura A.3: Relação entre o raio do menisco r_k e o raio do poro r_p[73].

Considera-se que o processo de formação da multicamada no interior do poro é o mesmo que ocorre em uma superfície plana não porosa. Diversas expressões foram obtidas para a espessura t da multicamada em situações específicas. Talvez as expressões mais frequentemente aplicadas sejam as de Halsey, de Boer, Harkins e Jura entre outras. Nesse trabalho foi utilizada a expressão de Kruk-Jaroniec-Sayari[87]:

$$t = 0{,}1\left[\frac{60{,}65}{0{,}03071 - \log(p/p^0)}\right]^{0{,}3968} \quad \text{nm} \tag{A.26}$$

obtida comparando os resultados do método BJH aplicado à sílica MCM-41.

Procedimento de cálculo

Os cálculos do método BJH podem ser realizados com o auxílio de uma tabela a partir dos dados da isoterma[85]. Esse procedimento é semelhante ao sugerido no artigo original BJH[77] e baseia-se no fato de que condensação ocorre quando uma pressão relativa crítica é atingida correspondente ao raio r_k, concomitantemente com a formação do filme da multicamada nas paredes dos poros maiores, cuja pressão crítica ainda não foi atingida. Ambos os ramos de adsorção e dessorção podem ser utilizados no cálculo, resultando em uma ligeira diferença nos resultados.

A tabela A.1 exemplifica o método de cálculo. Primeiramente os dados da isoterma são colocados em ordem decrescente da pressão relativa p/p^0, independentemente se o ramo de adsorção ou dessorção será utilizado no cálculo.

As colunas 1 e 2 contém os dados da isoterma de pressão relativa e quantidade adsorvida. As colunas 3, 4 e 5 são: o raio do menisco, a espessura da multicamada e o raio do poro, obtidos com as expressões A.24, A.26 e A.25 respectivamente. A partir da coluna 6, a primeira linha permanece vazia.

As colunas 6 e 7 contém os raios médios do menisco e do poro. São calculadas fazendo a média entre os resultados da linha atual e da anterior.

A coluna 8 corresponde à variação da espessura do filme e é calculada fazendo a diferença dos valores de t, da coluna 4, entre a linha anterior e a atual.

A coluna 9 contém a variação do volume adsorvido entre sucessivos valores da pressão relativa. É calculada simplesmente pela diferença, entre a linha anterior e a atual, da coluna 2.

Na coluna 10, encontra-se o volume de líquido correspondente ao da coluna 9. Ele é obtido multiplicando-se o número de mols do gás pelo volume molar do líquido. Para o caso do nitrogênio:

$$\Delta V_{liq} = \frac{\Delta V_{gás}}{22{,}4 \times 10^3} \times 34{,}6 = \left(1{,}5468 \times 10^{-3}\right) \Delta V_{gás} \quad cm^3/g \tag{A.27}$$

A coluna 11 representa a variação de volume da multicamada adsorvida restante nas paredes dos poros, nos quais já houve evaporação capilar. Ela é calculada simplesmente multiplicando-se a área do filme (coluna 15) pela variação da sua espessura (coluna 8). Considerando que os poros não são tão grandes a ponto de algum não estar completamente preenchido com líquido quando $p/p^0 \cong 0{,}99$, a primeira linha da coluna 11 é tomada como zero. Os valores das demais linhas são calculados fazendo o produto das colunas 8 e 15.

A coluna 12 corresponde ao volume do poro. Considerando que o volume de líquido da coluna 10 é a soma dos volumes do menisco no centro e do filme nas paredes do poro de comprimento l:

$$\Delta V_{liq} = \pi \bar{r}_k^2 l + \Delta t \sum S \tag{A.28}$$

e usando o fato de $V_p = \pi \bar{r}_p^2 l$, pode-se eliminar l e obter o volume do poro:

$$V_p = \left(\frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k}\right)^2 \left(\Delta V_{liq} - \Delta t \sum S\right) \tag{A.29}$$

A coluna 13 representa o volume acumulado dos poros e é calculada somando os valores da coluna 12.

A coluna 14 corresponde à área superficial dos poros e é calculada por:

$$S = \frac{2V_p}{\bar{r}_p}, \tag{A.30}$$

cujos valores são utilizados para obter a área superficial acumulada presente na coluna 15.

Finalmente, a coluna 16 contém a variação do volume dos poros em relação ao seu

diâmetro. Calcula-se dividindo a coluna 12 pelo dobro da diferença dos valores da linha anterior e atual da coluna 5 ($dV/dD = V_p/(2 \times \Delta r_p)$). Um gráfico de $2\bar{r}_p \times dV/dD$ corresponde à desejada distribuição do tamanho dos poros em relação ao seu diâmetro.

Tabela A.1: Tabela para o cálculo do método BJH. Os valores tomados como exemplo correspondem ao ramo de dessorção da isoterma da amostra ZrCe-0. As linhas intermediárias foram omitidas.[1]CNTP.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
p/p^0	$n(V_{gás})$ [1]	r_k	t	r_p	$\bar{r}_k$	$\bar{r}_p$	Δt	$\Delta V_{gás}$ [1]	ΔV_{liq} [1]	$\Delta t \sum S$	V_p	$\sum V_p$	S	$\sum S$	$V_p/2\Delta r_p$
-	(cm^3/g)			(nm)						(cm^3/g)			(m^2/g)		$(cm^3/g.nm)$
0,987	175,7	73,7	1,90	75,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0,983	172,1	56,3	1,86	58,1	65,0	66,9	0,035	3,56	0,0055	0,0	0,0058	0,0058	0,175	0,175	0,00017
0,973	160,8	34,8	1,78	36,6	45,6	47,4	0,081	11,3	0,0176	0,00001	0,0190	0,0248	0,800	0,975	0,00044
0,957	142,9	21,9	1,68	23,5	28,36	30,1	0,105	17,9	0,0277	0,00010	0,03103	0,0558	2,062	3,037	0,00119
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
0,260	35,54	0,708	0,618	1,33	0,729	1,35	0,0136	1,11	0,00171	0,00123	0,00168	0,2638	2,480	92,76	0,01506
0,240	34,43	0,668	0,605	1,27	0,688	1,30	0,0136	1,11	0,00172	0,00126	0,00162	0,2654	2,497	95,26	0,01350