

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio
modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina
para a reação de isomerização de n-parafinas

Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

Tese de Doutorado
Outubro de 2007



Programa de Pós-Graduação
em Química



Programa Multidisciplinar em
Petróleo e Gás
+ ANP/ANCT



Programa de
Exatões
Humanas



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de
óxido de zircônio modificado por óxidos de
tungstênio e molibdênio contendo platina para a
reação de isomerização de n-parafinas**

ANNE MICHELLE GARRIDO PEDROSA DE SOUZA

Natal - RN
2007

Anne Melle Grido Pedrosa de Souza

**Desenvolvimento de catalisadores
bifuncionais de óxido de zircônio
modificado por óxidos de tungstênio e
molibdênio contendo platina para a
reação de isomerização de n-parafinas**

Orientadores: Profa. Dra. Dulce M. Araújo Melo

Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Natal-RN

2007.

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Souza, Anne Michelle Garrido Pedrosa de.

Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificados por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas / Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza. – Natal, 2007.

215 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Dulce M. Araújo Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Isomerização - n-heptano - Tese. 2. Catalisadores - Tese. 3. Síntese e caracterização - Tese. 4. Método dos precursores poliméricos - Tese. I. Melo, Dulce M. Araújo. II. Araujo, Antonio Souza de. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 54-44

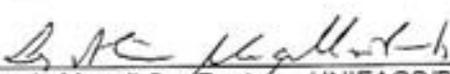
ANNE MICHELLE GARRIDO PEDROSA DE SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO MODIFICADO POR ÓXIDOS DE TUNGSTÊNIO E MOLIBDÊNIO CONTENDO PLATINA PARA A REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DE N-PARAFINAS

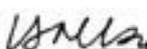
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 04/10/2007

Comissão Examinadora:



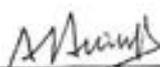
Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes – UNIFACS/BA



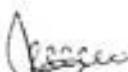
Dr. Yiu Lau Lam – CENPES/RJ



Profa. Dra. Zelma Rocha da Silva – UFRN



Prof. Dr. Antonio Souza de Araújo – UFRN (co-orientador)



Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo – UFRN (orientadora)

SOUZA, Anne Michelle Garrido Pedrosa - Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio e molibdênio contendo platina para a reação de isomerização de n-parafinas. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química e Sistemas Catalíticos. Natal/RN, Brasil.

Orientadores: Profa. Dra. Dulce M. Araújo Melo e Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Resumo

Catalisadores bifuncionais a base de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio (W = 10, 15 e 20 %) ou molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) contendo platina (Pt = 1 %) foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. Por comparação, catalisadores a base de tungstênio também foram preparados pelo método de impregnação. Após calcinações a 600, 700 e 800 °C, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Os perfis de redução dos metais foram determinados por redução a temperatura programada. Os catalisadores sintetizados foram testados na isomerização do n-heptano. Os difratogramas de raios-X dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ e Pt/MoO_x-ZrO₂ revelaram a presença do ZrO₂ tetragonal e da platina metálica em todas as amostras calcinadas. Picos de difração referentes ao WO₃ e ao ZrO₂ monoclinico também foram observados em algumas das amostras dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂. Nos catalisadores do tipo Pt/MoO_x-ZrO₂ também foram observados picos de difração referente ao ZrO₂ monoclinico e ao óxido Zr(MoO₄)₂. O aparecimento destas outras fases contidas nos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ e Pt/MoO_x-ZrO₂ variaram de acordo com o teor de W ou Mo e de acordo com a temperatura de calcinação. Os espectros de absorção na região do infravermelho exibiram bandas de absorção referentes as ligações O-W-O e W=O nos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ e referentes as ligações O-Mo-O, Mo=O e Mo-O nos catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂. A área superficial específica dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ variou de 30-160 m² g⁻¹ e para os catalisadores do tipo Pt/MoO_x-ZrO₂ variou de 10-120 m² g⁻¹. O teor de metais (W ou Mo) e a temperatura de calcinação exercem uma influência direta no valor da área superficial específica das amostras. Os perfis de redução dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ exibiram dois picos a baixas temperaturas, os quais são atribuídos a redução da platina. A redução das espécies WO_x foi evidenciada por dois picos de redução a altas temperaturas. No caso dos catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂, os perfis de redução mostram três eventos de redução, os quais são atribuídos a redução das espécies MoO_x depositadas no suporte e em algumas amostras um dos picos é relacionado com a redução do óxido Zr(MoO₄)₂. Os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ foram ativos para a isomerização do n-heptano com alta seletividade a 3-metil-hexano, 2,3-dimetil-pentano e 2-metil-hexano entre outros hidrocarbonetos ramificados. Os catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂ praticamente não apresentaram atividade para a isomerização do n-heptano, gerando principalmente produtos oriundos do craqueamento catalítico.

Palavras-chaves:

- ✓ Pt/MO_x-ZrO₂ (M = W ou Mo)
- ✓ Síntese e caracterização
- ✓ Método dos precursores poliméricos
- ✓ Isomerização do n-heptano

SOUZA, Anne Michelle Garrido Pedrosa – Development of bifunctional catalysts on zircon oxide modify by tungsten and molybdenum oxides contain platinum for n-paraffin isomerization. Qualificação de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química e Sistemas Catalíticos. Natal/RN, Brazil. Orientadores: Profa. Dra. Dulce M. Araújo Melo e Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

Abstract

Bifunctional catalysts based on zircon oxide modified by tungsten (W = 10, 15 and 20 %) and by molybdenum oxide (Mo= 10, 15 e 20 %) containing platinum (Pt = 1%) were prepared by the polymeric precursor method. For comparison, catalysts the tungsten base was also prepared by the impregnation method. After calcinations at 600, 700 and 800 °C, the catalysts were characterized by X-ray diffraction, fourier-transform infrared spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis, nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. The profile of metals reduction was determined by temperature programmed reduction. The synthesized catalysts were tested in n-heptane isomerization. X-ray diffractogram of the Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/MoO_x-ZrO₂ catalysts revealed the presence of tetragonal ZrO₂ and platinum metallic phases in all calcined samples. Diffraction peaks due WO₃ and ZrO₂ monoclinic also were observed in some samples of the Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts. In the Pt/MoO_x-ZrO₂ catalysts also were observed diffraction peaks due ZrO₂ monoclinic and Zr(MoO₄)₂ oxide. These phases contained on Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/MoO_x-ZrO₂ catalysts varied in accordance with the W or Mo loading and in accordance with the calcination temperature. The infrared spectra showed absorption bands due O-W-O and W=O bonds in the Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts and due O-Mo-O, Mo=O and Mo-O bonds in the Pt/MoO_x-ZrO₂ catalysts. Specific surface area for Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts varied from 30-160 m² g⁻¹ and for the Pt/MoO_x-ZrO₂ catalysts varied from 10-120 m² g⁻¹. The metals loading (W or Mo) and the calcination temperature influence directly in the specific surface area of the samples. The reduction profile of Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts showed two peaks at lower temperatures, which are attributed to platinum reduction. The reduction of WO_x species was evidenced by two reduction peak at high temperatures. In the case of Pt/MoO_x-ZrO₂ catalysts, the reduction profile showed three reduction events, which are attributed to reduction of MoO_x species deposited on the support and in some samples one of the peak is related to the reduction of Zr(MoO₄)₂ oxide. Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts were active in the n-heptane isomerization with high selectivity to 3-methyl-hexane, 2,3- dimethyl-pentane, 2-methyl-hexane among other branched hydrocarbons. The Pt/MoO_x-ZrO₂ catalysts practically didn't present activity for the n-heptane isomerization, generating mainly products originating from the catalytic cracking.

Keywords:

- ✓ Pt/MO_x-ZrO₂ (M = W or Mo)
- ✓ Synthesis and characterization
- ✓ Polymeric precursor method
- ✓ n-heptane isomerization

Dedico a conquista de mais esse desafio ao meu querido esposo Marcelo pela participação em minha vida, pelo apoio, por tudo. Aos meus pais Nilzo Garrido e Rita Garrido pelo amor, educação e compreensão.

Agradecimentos

Sinto-me imensamente grata a muitas pessoas pela ajuda, direta ou indireta, durante a preparação deste trabalho.

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela saúde, paz, alegria e força.

Quero iniciar manifestando minha maior gratidão aos meus orientadores Professora Dulce Maria de Araújo Melo e o Professor Antonio Souza de Araujo pela orientação segura, amizade, apoio e confiança demonstrado durante a realização deste trabalho.

Agradeço também as professoras Zelma Rocha da Silva e Joana D. Gomes Fernandes pelas sugestões, apoio e sobretudo pela amizade demonstrada ao longo do nosso convívio no Laboratório de Análise Térmica e Materiais.

Aos Laboratórios de Análise Térmica e Materiais e de Catálise e Petroquímica da UFRN pela infra-estrutura cedida.

Aos professores que participaram da banca examinadora, pelas sugestões e colaboração.

Venho também oferecer meus agradecimentos aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (MCT/MME/PRH/ANP 30) pela bolsa concedida.

Ao meu esposo, aos meus pais e a toda minha família pelo apoio, compreensão e amor ao longo destes anos.

Agradeço também a todos os colegas do Laboratório de Análise Térmica e Materiais e do Laboratório de Catálise que durante esses anos possibilitaram a troca de idéias e experiências, especialmente a Patrícia, Érika, Felipe, Júnior, Grace, Angelo, Sibebe, Rose, Daniele Henrique, Daniele Karine, Andrea e Osimar.

A Stevie pela ajuda nos testes catalíticos e nas medidas de acidez.

A Kalyanne (CTGas) pelas análises de TPR dos catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂.

Minha gratidão especial vai para meu querido Marcelo que, de uma forma especial, possibilitou a construção deste trabalho: pelas sugestões e valiosa ajuda nos TPR dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ e testes catalíticos.

Principais Publicações do Autor

1. PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; LIMA, S. H.; MELO, D. M. A.; SOUZA, A. G.; ARAUJO, A. S. Influence of the synthesis method on the DTG-TPR profiles of Pt/WO_x-ZrO₂ bifunctional catalysts, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 87, p. 703-707, **2007**.
2. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B. Thermo-programmed reduction study of Pt/WO_x-ZrO₂ materials by thermogravimetry, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 87, p. 349-353, **2007**.
3. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B. Synthesis, structural and morphological characterizations of bifunctional catalysts based on zirconia modified by molybdenum oxide, *Inorganic Materials*, in press, **2007**.
4. PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S. Structure and properties of bifunctional catalysts based on zirconia modified by tungsten oxide obtained by polymeric precursor method. *Applied Catalysis A: General*, submetido, **2007**.
5. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; MELO, M. A. F.; SASAKI, J. M., Structural and morphological characterization of Pt/WO_x-ZrO₂ solid acids, *Materials Characterization*, submetido, **2007**.
6. PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; SOUZA, R. R. HDS of thiophene over CoMo/AlMCM-41 with different Si/Al ratios. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 212-218, **2007**.
7. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S. Synthesis, characterization and catalytic properties of the cobalt and nickel supported on HZSM-12 zeolite. *Catalysis Communication*, v. 7, p.791-796, **2006**.
8. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B. Cobalt and nickel supported on HY zeolite: synthesis, characterization and catalytic properties. *Materials Research Bulletin*, v. 41, p. 1105-1111, **2006**.
9. PEDROSA, A. M. G.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; MORGADO, E. J. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by x-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. *Materials Letters*, v. 60, p.2682-2685, **2006**.
10. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S., Effect of cerium, holmium and samarium ions on the thermal and structural properties of the HZSM-12 zeolite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 84, p. 503-509, **2006**.

11. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; SOUZA, A. G., Determination of superficial properties of nickel supported on HY zeolite by TG, DTA AND TPR, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p. 439, v. 79, **2005**.
12. PEDROSA, A. M. G.; ARAUJO, A. S.; MELO, D. M. A.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S., Catalytic properties of HZSM-12 zeolite in the n-heptane catalytic cracking, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 84, p. 287-293, **2005**.
13. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; FERNANDES, J. D. G.; GOMES, D. K. S., Synthesis and catalytic properties of lanthanum nickelate perovskite materials. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 84, p. 3-9, **2005**.
14. PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B., Study of the adsorption properties of MCM-41 molecular sieves obtained at different synthesis time, *Adsorption*, v. 11, p.181-186, **2005**.
15. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A.O. S.; AQUINO, J. M. F. B., Hydrodesulfurization of thiophene over cobalt and molybdenum sulfides supported on MCM-41 materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 156, p. 755-760, **2005**.
16. PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; ARAUJO, A. S.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B., Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio, *Adsorption*, v. 11, p.159-165, **2005**.
17. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; PIMENTEL, P. M.; MARTINELLI, A. E.; CUNHA, J. D.; JUNIOR, C. N. S., Pechini Synthesis and Microstructure of Nickel-Doped Copper Chromites, *Materials Research*, v. 8, p.221-224, **2005**.
18. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; PIMENTEL, P. M.; MARTINELLI, A. E.; GINANI, M. F., Combustion synthesis of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ spinel for catalytic applications. *Materials Science Forum*, v.498-499, p. 663-668, **2005**.
19. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; SILVA, J. E. C.; PIMENTEL, P. M.; SILVA, F. R. G., Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, p. 223-225, **2004**.
20. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; SILVEIRA, V. R.; SOUZA, H. K. S.; BATISTA, M. K. S.; SILVA, A. O., A thermoanalytical study of zinc methanesulfonate urea, Imidazole and 2,2-dithiobis(pyridine-N-oxide) complexes. *Thermochimica Acta*, v. 414, p. 91-94, **2004**.
21. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; ZINNER, L. B.; FERNANDES, J. D. G.; MARTINELLI, A. E., Systems involving

- cobalt and cerium oxides: characterization and catalytic behavior in the C6-C7 n-alkanes combustion, *Solid State Sciences*, v. 5, p. 725-728, **2003**.
22. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; SOUZA, H. K. S.; BATISTA, M. K. S.; MARINHO, E. P.; VICENTINI, G.; ZINNER, L. B., Bis(pentamethylene) urea complexes of the lanthanide nitrates: synthesis, characterization, properties. *Journal Of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 242-245, **2003**.
23. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B.; FERNANDES, J. D. G., n-heptane oxidation over $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ catalyst, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 79, n. 1, p. 391-396, **2003**.
24. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; CAMARA, M. S. C.; BORGES, F. M. M.; SOUZA, H. K. S.; SCATENA JÚNIOR, H.; ZINNER, L. B., Rare earth complexes with 4-methylmorpholine-N-oxide: synthesis, characterization and kinetics of thermal decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 73, p. 895-902, **2003**.
25. PEDROSA, A. M. G.; MELO, D. M. A.; PIMENTEL, P. M.; SCATENA JÚNIOR, H.; BORGES, F. M. M.; ZINNER, L. B.; SOUZA, A. G., Lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclononanone - Thermal and kinetics studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 67, p. 397-402, **2002**.

Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	iv
Principais Publicações.....	v
Sumário.....	viii
Lista de Figuras e Fluxogramas.....	xi
Lista de Tabelas.....	xxiii
Lista de Nomenclatura e Simbologia.....	xxv

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução.....	02
1.2. Objetivos.....	05
1.2.1. Objetivo Geral.....	05
1.2.2. Objetivos Específicos.....	05

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Catalisadores Bifuncionais.....	08
2.1.1. Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Tungstênio.....	10
2.1.2. Estrutura e Propriedades dos Óxidos de Molibdênio.....	13
2.1.3. Estrutura e Propriedades do Óxido de Zircônio.....	17
2.1.4. Estrutura e Propriedades do Óxido de Zircônio Modificados por Óxidos de Tungstênio ou Molibdênio.....	19
2.2. Isomerização de C ₅ -C ₈ n-parafinas.....	28
2.2.1. Considerações Gerais.....	28
2.2.2. Os Catalisadores Comerciais.....	30
2.2.3. Mecanismo de Reação.....	32
2.3. Síntese de Catalisadores Bifuncionais.....	35
2.3.1. Método de Impregnação.....	36
2.3.2. Processo Sol-Gel.....	38
2.3.3. Método dos Precursores Poliméricos.....	39

2.3.3.1. Considerações Gerais.....	39
2.3.3.2. Aplicações do Método dos Precursores Poliméricos	41
2.4. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores.....	42
2.4.1. Difração de raios-X pelo método do pó.....	42
2.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	44
2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura.....	44
2.4.4. Análise térmica.....	45
2.4.4.1. Termogravimetria.....	45
2.4.4.2. Análise térmica diferencial (DTA).....	45
2.4.5. Adsorção de moléculas na superfície de sólidos.....	46
2.4.6. Redução a temperatura programada.....	47

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Introdução.....	51
3.2. Síntese dos Catalisadores.....	52
3.3. Caracterização dos Catalisadores.....	57
3.3.1. Difração de Raios-X pelo Método do Pó (DRX).....	57
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	57
3.3.3. Análise Térmica (TG/DTA).....	57
3.3.4. Adsorção de Nitrogênio.....	58
3.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Varredura (MEV).....	58
3.3.6. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	58
3.3.7. Determinação da acidez total dos catalisadores.....	59
3.4. Testes Catalíticos.....	61
3.4.1. Testes de isomerização de n-parafinas.....	61

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos materiais tratados termicamente a 300 °C.....	65
4.1.1. Análise térmica.....	65
4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	69
4.1.3. Difração de raios-X pelo método do pó.....	71

4.2. Caracterização estrutural dos catalisadores.....	73
4.2.1. Difração de raios-X pelo método do pó.....	73
4.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	89
4.3. Morfologia dos Catalisadores.....	94
4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	94
4.3.2. Área superficial específica.....	100
4.4. Estabilidade Térmica dos Catalisadores.....	106
4.4.1. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.....	106
4.5. Perfil de Redução dos Catalisadores.....	111
4.6. Medidas de Acidez Superficial dos Catalisadores.....	124
4.7. Testes Catalíticos.....	130
4.7.1. Efeito do teor de tungstênio.....	131
4.7.2. Efeito da temperatura de calcinação.....	142
4.7.3. Efeito do método de síntese.....	148
4.7.4. Efeito do teor de molibdênio.....	155
4.7.5. Mecanismo de reação.....	160
4.8. Análise morfológica por MET do catalisador PWZ20.....	166

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões.....	173
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	176

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. Referências Bibliográficas.....	179
------------------------------------	-----

CAPÍTULO 7 - ANEXOS

7.1. Caracterização dos Regentes Utilizados.....	198
7.1.1. Análise térmica.....	198
7.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	202
7.2. Cartas Utilizadas para Identificação de Fases.....	206
7.3. Caracterização dos Óxidos Individuais por DRX.....	209
7.4. Definição dos principais termos utilizados.....	214
7.4.1. Octanagem.....	214

Lista de Figuras e Fluxogramas

CAPÍTULO 2

Figura 2.1.	Força ácida relativa de sólidos e líquidos ácidos e seus usos em processos catalíticos.....	09
Figura 2.2.	Estruturas do (a) WO_3 mostrando as ligações dos octaedros WO_6 pelos vértices e (b) da perovskita.....	11
Figura 2.3.	Estruturas cristalinas possíveis para o WO_3 : (a) m- WO_3 , (b) c- WO_3 , (c) h- WO_3 e (d) p WO_3	12
Figura 2.4.	Estrutura do dióxido de molibdênio (MoO_2).....	13
Figura 2.5.	Coordenação do oxigênio no octaédro MoO_6	14
Figura 2.6.	Estrutura do trióxido de molibdênio (MoO_3).....	15
Figura 2.7.	Posição dos átomos de oxigênio terminais no MoO_3	15
Figura 2.8.	Etapas de redução do MoO_3 e principais espécies cristalinas formadas.....	16
Figura 2.9.	Estruturas cristalinas possíveis para o ZrO_2 : (a) t- ZrO_2 , (b) c- ZrO_2 , (c) m- ZrO_2	18
Figura 2.10.	Tipos de grupos hidroxilas possíveis na superfície do ZrO_2	18
Figura 2.11.	Representação esquemática das espécies superficiais de tungstênio: (a) monoméricas, (b) poliméricas e (c) WO_3 cristalino.....	20
Figura 2.12.	Tipos de espécies de tungstênio numa forma tetraedralmente coordenadas, onde (a) e (b) tipos de espécies monoméricas, (c) formação de dímero e (d) espécies poliméricas obtidas pela condensação.	21
Figura 2.13.	Estruturas WO_x superficiais em função do teor de tungstênio....	21
Figura 2.14.	Efeito da temperatura de calcinação na formação das espécies WO_x (método de impregnação).....	22
Figura 2.15.	Efeito da temperatura de calcinação na formação das espécies WO_x (método de co-impregnação).....	23
Figura 2.16.	Evolução das espécies WO_x octaédricas na superfície do ZrO_2 com o aumento da densidade superficial de W.....	24

Figura 2.17.	Geração dos sítios ácidos de Bronsted em catalisadores do tipo Pt/WO _x -ZrO ₂	24
Figura 2.18.	Representação das possíveis estruturas MoO _x dispersas sobre um suporte.....	26
Figura 2.19.	Representação da estrutura do ZrMo ₂ O ₈	27
Figura 2.20.	Variação do número de octanagem como função do número de átomos de carbono para diferentes hidrocarbonetos.....	29
Figura 2.21.	Representação do mecanismo da isomerização de n-parafinas sobre um catalisador bifuncional.....	33
Figura 2.22.	Representação do mecanismo da isomerização cíclica sobre um catalisador bifuncional.....	34
Figura 2.23.	Reações do n-hexano sobre um catalisador bifuncional.....	34
Figura 2.24.	Efeito da temperatura sobre a composição de equilíbrio de parafinas C5-C7.....	35
Figura 2.25.	Representação da polarização numa superfície de um óxido como função do pH da solução.....	37
Figura 2.26.	Principais etapas do PSG e as principais aplicações do método.	39
Figura 2.27.	Representação da quelação de cátions metálicos pelo ácido cítrico.....	40
Figura 2.28.	Representação da poliesterificação dos citratos metálicos.....	40
Figura 2.29.	Reflexão de Bragg para um conjunto de planos de um cristal com distância d.	43

CAPÍTULO 3

Fluxograma 3.1.	Principais etapas para preparação das amostras PWZ pelo método dos precursores poliméricos.....	53
Fluxograma 3.2.	Principais etapas para preparação das amostras PMZ pelo método dos precursores poliméricos.....	54
Figura 3.1.	Programações para tratamento dos materiais como sintetizados (a) e calcinação das amostras precursoras (b).....	55
Fluxograma 3.3.	Principais etapas para preparação das amostras PWZ pelo método de impregnação.....	56
Figura 3.2.	Sistema de adsorção de n-butilamina utilizado nas medidas	

	de acidez, com 1 e 2 = válvula para ajuste da vazão de N ₂ ; 3, 4 e 5 = válvulas on-off; 6 = saturador contendo n- butilamina, 7 = forno, 8 = reator contendo a amostra, 9 = escape para a capela e 10 = pirômetro.....	60
Figura 3.3.	Ativação das amostras antes e durante os testes catalíticos....	62
Figura 3.4.	Esquema da unidade de avaliação catalítica	62

CAPÍTULO 4

Figura 4.1.	Curvas TG, DTG e DTA do material PWZ10 como sintetizado	66
Figura 4.2.	Curvas TG, DTG e DTA do material PWZ15 como sintetizado	66
Figura 4.3.	Curvas TG, DTG e DTA do material PWZ20 como sintetizado	67
Figura 4.4.	Curvas TG, DTG e DTA do material PMZ10 como sintetizado	67
Figura 4.5.	Curvas TG, DTG e DTA do material PMZ15 como sintetizado	68
Figura 4.6.	Curvas TG, DTG e DTA do material PMZ20 como sintetizado	68
Figura 4.7.	Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais PWZ (W = 10, 15 e 20) como sintetizado.....	70
Figura 4.8.	Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais PMZ (Mo = 10, 15 e 20) como sintetizado.....	70
Figura 4.9.	Difratogramas de raios-X para as amostras PWZ (W = 10, 15 e 20 %) tratadas termicamente a 300 °C.....	72
Figura 4.10.	Difratogramas de raios-X para as amostras PMZ (Mo = 10, 15 e 20 %) tratadas termicamente a 300 °C.....	72
Figura 4.11.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinação a 600 °C (método PP).....	76
Figura 4.12.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinação a 700 °C (método PP).....	76
Figura 4.13.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinação a 800 °C (método PP).....	77
Figura 4.14.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e	

	calcinada a 600 °C (método IM).....	80
Figura 4.15.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método IM).	81
Figura 4.16.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método IM).	81
Figura 4.17.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP).....	85
Figura 4.18.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP).	86
Figura 4.19.	Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP).	86
Figura 4.20.	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada 600 °C (método PP)	90
Figura 4.21.	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada 700 °C (método PP)	90
Figura 4.22.	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada 800 °C (método PP)	91
Figura 4.23.	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP)	92
Figura 4.24.	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP).....	93

Figura 4.25.	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP).....	93
Figura 4.26.	MEV para as amostras (a) WO ₃ -700 °C, (b) ZrO ₂ -700 °C, (c) WO _x -ZrO ₂ -700 °C.....	96
Figura 4.27.	MEV para as amostras (a) PWZ10-600 °C, (b) PWZ15-600 °C, (c) PWZ20-600 °C.....	96
Figura 4.28.	MEV para as amostras (a) PWZ10-700 °C, (b) PWZ15-700 °C, (c) PWZ20-700 °C.....	97
Figura 4.29.	MEV para as amostras (a) PWZ10-800°C, (b) PWZ15-800°C e (c) PWZ20-800°C.	97
Figura 4.30.	MEV para as amostras (a) MoO ₃ -700°C, (b) ZrO ₂ -700°C, (c) MoO _x -ZrO ₂ -700°C.	98
Figura 4.31.	MEV para as amostras (a) PMZ10-600°C, (b) PMZ15-600°C, (c) PMZ20-600°C.	98
Figura 4.32.	MEV para as amostras (a) PMZ10-700°C, (b) PMZ15-700°C, (c) PMZ20-700°C.	99
Figura 4.33.	MEV para as amostras (a) PMZ10-800°C, (b) PMZ15-800°C, (c) PMZ20-800°C.	99
Figura 4.34.	Resultados da área superficial como função da temperatura de calcinação para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 10, 15 e 20 %) (método PP).....	101
Figura 4.35.	Resultados da área superficial como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ calcinadas a 600, 700 e 800 °C (método PP).....	102
Figura 4.36.	Resultados da área superficial como função da temperatura de calcinação para as amostras Pt/MO _x -ZrO ₂ (Mo= 10, 15 e 20 %) (método PP).....	105
Figura 4.37.	Resultados da área superficial como função do teor de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) para as amostras Pt/MO _x -ZrO ₂ calcinadas a 600, 700 e 800 °C (método PP).....	105
Figura 4.38.	Curvas TG/DTA para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários	

	carregamentos de tungstênio (W = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 600 °C (método PP).....	107
Figura 4.39.	Curvas TG/DTA para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 700 °C (método PP).....	107
Figura 4.40.	Curvas TG/DTA para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 800 °C (método PP).....	108
Figura 4.41.	Curvas TG para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 600 °C (método PP).....	109
Figura 4.42.	Curvas TG para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 700 °C (método PP).....	109
Figura 4.43.	Curvas TG para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 800 °C (método PP).....	110
Figura 4.44.	Perfil RTP para o WO ₃ calcinado a 700 °C.....	112
Figura 4.45.	Perfil RTP para o ZrO ₂ calcinado a 700 °C.....	112
Figura 4.46.	Perfil RTP para o MoO ₃ calcinado a 700 °C.....	113
Figura 4.47.	Perfil RTP para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP)	117
Figura 4.48.	Perfil RTP para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP)	117
Figura 4.49.	Perfil RTP para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP)	118
Figura 4.50.	Perfil RTP para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP)	122
Figura 4.51.	Perfil RTP para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários	

	carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP)	122
Figura 4.52.	Perfil RTP para as amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP)	123
Figura 4.53.	Curva TG/DTG de desorção de n-butilamina para a amostra Pt/WO _x -ZrO ₂ com 10 % de tungstênio e calcinada a 700 °C.....	125
Figura 4.54.	Curva TG/DTG de desorção de n-butilamina para a amostra Pt/WO _x -ZrO ₂ com 15 % de tungstênio e calcinada a 700 °C.....	125
Figura 4.55.	Curva TG/DTG de desorção de n-butilamina para a amostra Pt/WO _x -ZrO ₂ com 20 % de tungstênio e calcinada a 700 °C.....	126
Figura 4.56.	Curvas TG/DTG de desorção de n-butilamina para as amostras PMZ com 20 % de molibdênio e calcinadas a 600, 700 e 800°C	128
Figura 4.57.	Cromatograma obtido pela análise do reagente (n-heptano) passando pelo micro-reator a 250 °C sem catalisador.....	130
Figura 4.58.	Cromatograma típico da análise dos produtos com 15 minutos de reação de isomerização do n-heptano a 250 °C sobre a amostra Pt/WO _x -ZrO ₂ (onde W= 20 %; Tcalc. = 700 °C).....	131
Figura 4.59.	Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 10, 15 e 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C..	134
Figura 4.60.	Conversão do n-heptano como função do teor de tungstênio para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C.....	134
Figura 4.61.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde W= 10 %.....	137
Figura 4.62.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ , onde W= 10 %.....	137
Figura 4.63.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ preparado	

	pele método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde W= 15 %.....	138
Figura 4.64.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ , onde W= 15 %.....	138
Figura 4.65.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ preparado pele método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde W= 20 %.....	139
Figura 4.66.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ , onde W= 20 %.....	139
Figura 4.67.	Seletividade a isômeros mono e biramificados do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ com (W= 10, 15 e 20 %) preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 700 °C.....	140
Figura 4.68.	Seletividade a isômeros do n-heptano como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) a 15 minutos de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 700 °C.....	141
Figura 4.69.	Distribuição termodinâmica do C7 como função da temperatura.....	141
Figura 4.70.	Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 600, 700 e 800 °C.....	143
Figura 4.71.	Conversão do n-heptano como função da temperatura de calcinação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 600, 700 e 800 °C.....	143
Figura 4.72.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e	

	calcinado a 600 °C.....	145
Figura 4.73.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 20 %; T = 600 °C).....	145
Figura 4.74.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 800 °C.....	146
Figura 4.75.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 20 %; T = 800 °C).....	146
Figura 4.76.	Seletividade a isômeros mono e biramificados do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ com (W= 20 %; T = 600, 700 e 800 °C) preparados pelo método dos precursores poliméricos.....	147
Figura 4.77.	Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ (W= 10, 15 e 20 %) preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.....	149
Figura 4.78.	Conversão do n-heptano como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) a 15 minutos de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ preparados pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.....	149
Figura 4.79.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C, onde W= 10 %.....	151
Figura 4.80.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ , onde W= 10 %.....	151
Figura 4.81.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C, onde W= 15 %.....	152

Figura 4.82.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ , onde W= 15 %.....	152
Figura 4.83.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C, onde W= 20 %.....	153
Figura 4.84.	Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO _x -ZrO ₂ , onde W= 20 %.....	153
Figura 4.85.	Seletividade a isômeros mono e biramificados do n-heptano como função tempo de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ (W = 10, 15 e 20 %) preparados pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.....	154
Figura 4.86.	Seletividade a isômeros do n-heptano como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) a 15 minutos de reação para os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ preparados pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.....	155
Figura 4.87.	Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/MoO _x -ZrO ₂ (Mo= 10, 15 e 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C..	158
Figura 4.88.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/MoO _x -ZrO ₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde Mo= 10 %.....	158
Figura 4.89.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/MoO _x -ZrO ₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde Mo= 15 %.....	159
Figura 4.90.	Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/MoO _x -ZrO ₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde Mo= 20 %.....	159

Figura 4.91.	Esquema geral de isomerização de n-parafinas via mecanismo clássico bifuncional.....	160
Figura 4.92.	Esquema geral de isomerização de n-parafinas via mecanismo bifuncional com spillover de hidrogênio.....	162
Figura 4.93.	Esquema geral de transformação do n-C7 via várias etapas de isomerização e craqueamento.....	163
Figura 4.94.	Geração dos sítios ácidos de Bronsted (a) e estabilização dos carbocátions (b) em catalisadores do tipo Pt/WO _x -ZrO ₂	163
Figura 4.95.	Esquema da isomerização do n-C7 sobre os catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂	164
Figura 4.96.	Formação de dimetil-pentanos a partir dos íons carbênio do tipo ciclopropano protonado dos metil-hexanos.....	165
Figura 4.97.	Microscopia eletrônica de transmissão da amostra PWZ20 calcinada a 700 °C em escala de 50 nm e o respectivo FRX desta área.....	166
Figura 4.98.	Microscopia eletrônica de transmissão da amostra PWZ20 calcinada a 700°C em escala de (a) 50 nm e (b) 20 nm.....	167
Figura 4.99.	Microscopia eletrônica de transmissão da área selecionada da Figura 4.97b em escala de 10 nm.....	169
Figura 4.100.	Microscopia eletrônica de transmissão da área selecionada da Figura 4.97b em escala de 5 nm.....	170
Figura 4.101.	Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra PWZ20 calcinada a 700 °C em escala de 10 nm (a) e (b), 5 nm (c) e 2 nm	171

CAPÍTULO 7

Figura 7.1.	Curvas TG/DTG do APT.....	199
Figura 7.2.	Curvas TG/DTG do HMA.....	200
Figura 7.3.	Curvas TG/DTG do Zr(OH) ₄	200
Figura 7.4.	Curvas TG/DTG do ZrO(NO ₃) ₂	201
Figura 7.5.	Curvas TG/DTG do PtCl ₂	201
Figura 7.6.	Espectro de absorção na região do infravermelho do APT.....	203
Figura 7.7.	Espectro de absorção na região do infravermelho do HMA.....	204

Figura 7.8.	Espectro de absorção na região do infravermelho do $Zr(OH)_4$...	204
Figura 7.9.	Espectro de absorção na região do infravermelho do $ZrO(NO_3)_2$	205
Figura 7.10.	Espectro de absorção na região do infravermelho do $PtCl_2$	205
Figura 7.11.	Carta utilizada para identificação do t- ZrO_2	206
Figura 7.12.	Carta utilizada para identificação do m- ZrO_2	206
Figura 7.13.	Carta utilizada para identificação do m- WO_3	207
Figura 7.14.	Carta do m- MoO_3	207
Figura 7.15.	Carta utilizada para identificação do h- $Zr(MoO_4)_2$	208
Figura 7.16.	Carta utilizada para identificação do c-Pt.....	208
Figura 7.17.	Difratograma de raios-X do óxido de zircônio calcinado a 600 °C, onde o símbolo indica o principal pico da fase tetragonal.....	209
Figura 7.18.	Difratograma de raios-X do óxido de zircônio calcinado a 700 °C, onde o símbolo indica o principal pico da fase tetragonal.....	210
Figura 7.19.	Difratograma de raios-X do óxido de zircônio calcinado a 800 °C, onde o símbolo indica o principal pico da fase tetragonal.....	210
Figura 7.20.	Difratograma de raios-X para o WO_3 calcinado a 600 °C	212
Figura 7.21.	Difratograma de raios-X para o WO_3 calcinado a 700 °C	212
Figura 7.22.	Difratograma de raios-X para o WO_3 calcinado a 800 °C	213
Figura 7.23.	Difratograma de raios-X para o MoO_3 calcinado a 700 °C.....	213
Figura 7.24.	Variação do número de octanagem em algumas estruturas de hidrocarbonetos na faixa da gasolina.....	215

Lista de Tabelas

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1.	Características dos principais óxidos de tungstênio.....	10
Tabela 2.2.	Padrões de composição fixados pela União Européia e EUA para as gasolinas nos últimos anos.....	28
Tabela 2.3.	Propriedades de catalisadores utilizados na isomerização de n-parafinas.....	32
Tabela 2.4.	Métodos de impregnação das espécies ativas.....	36
Tabela 2.5.	Pontos isoelétricos (PIS) de vários óxidos.....	37
Tabela 2.6.	Aplicações de materiais preparados pelo método dos precursores poliméricos em diversas áreas.....	42

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1.	Procedência e pureza dos reagentes utilizados.....	51
-------------	--	----

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1.	Atribuição das principais bandas de absorção dos materiais PWZ e PMZ (W ou Mo = 10, 15 e 20) tratados termicamente a 300 °C.....	71
Tabela 4.2.	Características dos catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ (PWZ) com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas (método PP).....	79
Tabela 4.3.	Características dos catalisadores Pt/WO _x -ZrO ₂ (PWZ) com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas (método IM).....	83
Tabela 4.4.	Características dos catalisadores Pt/MoO _x -ZrO ₂ (PMZ) com diferentes teores de molibdênio e calcinados a diferentes temperaturas (método PP).....	88
Tabela 4.5.	Resultados da área superficial como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) para as amostras Pt/WO _x -ZrO ₂ calcinadas a 600, 700 e 800 °C (método IM).....	103
Tabela 4.6.	Temperatura média de redução das espécies WO _x nas	

	diferentes amostras Pt/WO _x -ZrO ₂	118
Tabela 4.7.	Temperatura média de redução das espécies ZrMo ₂ O ₈ e MoO _x nas diferentes amostras Pt/MoO _x -ZrO ₂	123
Tabela 4.8.	Dados relativos as propriedades acidas para as amostras PWZ, onde ΔT = faixa de temperatura e δ = acidez.....	126
Tabela 4.9.	Dados relativos as propriedades acidas para as amostras PMZ, onde ΔT = faixa de temperatura e δ = acidez.....	129

CAPÍTULO 7

Tabela 7.1.	Características dos óxidos de zircônio e tungstênio calcinados a diferentes temperaturas.....	211
-------------	---	-----

Lista de Nomenclatura e Simbologia

AC	Ácido cítrico
APT	<i>Do inglês:</i> Ammonium paratungstate
BET	Brunauer, Emmett e Teller
COV's	Compostos orgânicos voláteis
CQR	Seletividade a produtos de craqueamento
DCT	Detector de condutividade térmica
DMC5	Dimetil-pentano
Dm	Tamanho médio dos cristalitos
DRX	Difração de Raios-X
DTA	<i>Do inglês:</i> Differential thermal analysis
DTG	Derivada da Curva TG
EDX	Energia Dispersiva de raios-X
EG	Etileno glicol
EP	Etil-pentano
f	função
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	<i>Do inglês:</i> Fourier transformed infrared
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HC	Hidrocarboneto
HMA	<i>Do inglês:</i> Ammonium heptamolybdate
HMOR	Zeólita mordenita ácida
HTB	<i>Do inglês:</i> hydrogen tungsten broze
IR	<i>Do inglês:</i> infrared
IM	Impregnação
Im	Soma das intensidades integradas dos picos (11-1) e (111) da zircônia monoclinica
It	Intensidade integrada do pico (101) da zircônia tetragonal
ISM	Seletividade a isômeros do C7
JCPDS	<i>Do Inglês:</i> Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MC6	Metil-hexano
MCA	Analisador de Amplitude de Multicanal

MCI	Microscopia de Campo Iônico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MON	<i>Do Inglês:</i> Motor Octane Number
MTBE	metil-terc-butil-éter
PIS	Ponto isoelétrico
PMZ	P = platina; M = molibdênio e Z = zircônio
PWZ	P = platina; W = tungstênio e Z = zircônio
PSG	Processo sol-gel
PP	Precursores poliméricos
RON	<i>Do Inglês:</i> Reseach Octane Number
RTP	Redução a temperatura programada
SSA	<i>Do inglês:</i> Specific surface area
SZ	S = SO_4^{2-} ; Z = Zircônia
T	Temperatura
t	Tempo
TG	Termogravimetria
Ta	Temperatura da amostra
TPR	<i>Do inglês:</i> Temperature programmed reduction
Tr	Temperatura de referência
TMC4	Trimetil-butano
Vm	Fração volumar da fase monoclinica
X _t	Fração de zircônia tetragonal
Zm	Zircônia monoclinica
Zt	Zircônia tetragonal
WZ	W = tungstênio; Z = Zircônia
ΔT	Faixa de temperatura
δ	Acidez

Introdução e Objetivos

1. Introdução e Objetivos

1.1. Introdução

Cerca de três quartos da produção mundial de gasolina automotiva são produzidos por reações de craqueamento, reforma e isomerização sobre catalisadores sólidos (Henshaw, 1998; Catalytic reforming technical manual, 2002; Sinfelt, 1982). Apesar do uso destes catalisadores estarem bem estabelecidos, ainda existem possibilidades de aperfeiçoamento em relação principalmente a atividade, seletividade, estabilidade e custo do catalisador. Diante destas possibilidades várias pesquisas tem sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar a relação custo-benefício do catalisador e de reduzir os impactos ambientais provocados.

Nos dias atuais há uma grande preocupação com a redução do nível de poluentes emitidos por veículos automotivos. O nível destas emissões podem ser reduzidos pela melhoria na qualidade do combustível e pelo uso de catalisadores automotivos. Visando diminuir os problemas ambientais causados pelos veículos, agências de proteção ambientais de diversos países impuseram restrições à composição da gasolina (Chica et al., 2001; Rossini, 2003; Marcilly, 2003). Essas regulamentações têm restringido cada vez mais o teor de aromáticos (especialmente o benzeno) e olefinas na gasolina, eliminado completamente os aditivos a base de chumbo e aumentado a concentração de oxigenados nos reservatórios de gasolina. A redução ou eliminação do nível desses componentes tem promovido um impacto negativo em relação ao índice de octanagem da gasolina, pois estas espécies são componentes de octanagem relativamente alta. Outra restrição importante nas gasolinas impõe uma diminuição na pressão de vapor para reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's), significando que a concentração de frações mais leves deve ser reduzida nos próximos anos. O processo de isomerização de n-parafinas tem-se mostrado o mais efetivo entre os demais disponíveis na obtenção de gasolinas reformuladas, as quais utilizam principalmente compostos parafínicos isomerizados, que são de alta octanagem e baixo poder poluente (Chica et al., 2001^a, 1999^b; Wang et al., 1997; Gopal et al., 2003). As parafinas lineares com propriedades mais adequadas para a isomerização estão na faixa de C5-C8, mas devido às restrições na pressão de vapor das gasolinas, os compostos mais leves devem ter suas concentrações reduzidas. Portanto, o n-heptano e o n-octano são as matérias-primas

mais adequadas aos processos de isomerização, e também por que seus isômeros apresentam número de octanas com valores expressivos.

Os processos de isomerização comerciais utilizam tipicamente catalisadores bifuncionais a base de platina suportada em alumina ativada com cloro [Pt/Al₂O₃ (Cl)], a base de platina suportada na mordenita ácida (Pt/HMOR) ou a base de platina suportada na zircônia sulfatada (Corma, A. 1992 e 1997; Jao et al., 1996; Beck, J. 2000; Chica et al., 1999 e 2001; Ono, Y. 2003). O catalisador tradicional de isomerização, Pt suportada em alumina clorada, é muito ativo e pode ser operado a baixas temperaturas, mas eles causam problemas de corrosão e poluição ambiental e são muito sensíveis a venenos, tais como: água, aromáticos e enxofre, porém a substituição da alumina clorada utilizada como suporte por uma zeólita ácida ou por zircônia sulfatada tem eliminado tais problemas. Catalisadores do tipo Pt/SO₄-ZrO₂ também têm sido utilizados como catalisadores comerciais em reações de isomerização de n-parafinas (Miyaji et al., 2002; Tomishige et al., 2000; Walendziewski et al., 2003). Esses catalisadores apresentam uma alta atividade para a isomerização de n-parafinas e são mais resistentes às desativações por água e enxofre do que Pt/Al₂O₃(Cl). As desvantagens dos catalisadores Pt/SO₄-ZrO₂ são a baixa estabilidade térmica e decomposição dos sulfatos com o decorrer do tempo de contato. Visando a resolução deste problema, várias pesquisas têm sido direcionadas com o objetivo de substituir esse catalisador por um catalisador similar, sendo promovidos por tungstênio ao invés do sulfato, resultando num sistema termicamente mais estável e mais seletivo a isômeros (Ono, 2003; Iglesia et al 1996). Nesses catalisadores, a natureza e a força dos sítios ácidos podem ser controlados para se obter catalisadores mais seletivos a parafinas bi e triramificadas, resultando assim numa corrente efluente com uma alta octanagem.

Os catalisadores baseados em óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio ou molibdênio têm recebido muita atenção nos últimos anos devido a possível aplicação destes em reações de isomerização (Arata et al., 1990; Barton et al., 1999; Miyaji et al., 2003). As características dos sítios ativos e o comportamento catalítico destes catalisadores ainda não são totalmente compreendidos pelos pesquisadores, o que tem motivado o desenvolvimento de trabalhos estudando a natureza dos sítios ativos, sua interação com o suporte e com as espécies químicas a serem catalisadas (Boyse et al., 1997; Gregório et al., 2004; Iglesia et al., 1996; Calafat et al., 2000; Hino et al., 1988; Arata et al., 1990; Barton et al., 1999 e 1998). Diversos estudos físico-químicos têm sido realizados visando caracterizar melhor esse sistema

com o objetivo de esclarecer estas questões e ao mesmo tempo direcionar estudos que levem a maximização de suas propriedades catalíticas.

As propriedades catalíticas de óxidos mistos do tipo WO_x-ZrO_2 dependem muito do método de preparação (Vaudagna et al., 1997; Pedrosa et al., 2006; Santiesteban et al., 1997). As principais influências do método de preparação são: (a) tipo de espécie ativa formada, (b) dispersão apropriada da espécie ativa, (c) acidez do catalisador, (d) diferentes tipos de fases formadas e (e) área superficial. Métodos de síntese como impregnação, co-impregnação, hidrotérmico, sol-gel e outros têm sido extensamente estudados na literatura para otimizar a preparação de tais sistemas com propriedades adequadas as diferentes finalidades (Vaudagna et al., 1997; Hino et al., 1988; Arribas et al., 2000; Sun et al., 2003). Dentre estes métodos, o mais utilizado para preparar catalisadores bifuncionais do tipo WO_x-ZrO_2 é o método de impregnação e geralmente os precursores de zircônia e tungstênio utilizados são o hidróxido de zircônio e o metatungstato de amônio ou paratungstato de amônia, respectivamente (Arata et al., 1990; Vaudagna et al., 1997; Hino et al., 1988). A desvantagem do método de impregnação é que a dispersão das fase(s) ativa(s) é limitada pelas características do suporte. O método dos precursores poliméricos é uma boa alternativa para aumentar a dispersão das fases ativa e, conseqüentemente, aumentar a atividade catalítica. O fato de trabalhar com uma resina polimérica contendo o suporte e as espécies ativas permite que o material final apresente uma alta homogeneidade química, conseqüentemente uma maior dispersão das fases ativas.

No presente estudo, catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO_2 e Pt/MoO_x-ZrO_2 com diferentes concentrações de tungstênio ou de molibdênio foram sintetizados utilizando o método dos precursores poliméricos. Por comparação, os catalisadores contendo tungstênio também foram sintetizados pelo método de impregnação. Os catalisadores bifuncionais sintetizados foram calcinados a 600, 700 e 800 °C e o efeito da temperatura de calcinação nas características e propriedades dos catalisadores também foram investigados. Várias técnicas foram usadas para estudar as características estruturais, morfológicas e a estabilidade térmica dos catalisadores: difração de raios-X pelo método do pó (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), adsorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), redução a temperatura programada (TPR), medidas de acidez por desorção a temperatura programada de n-butilamina e análise térmica (TG/DTA). A atividade catalítica dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio

ou molibdênio e calcinados a diferentes temperaturas foi estudada na reação de isomerização do n-heptano.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi a síntese e a aplicação de novos catalisadores bifuncionais a base óxido de zircônio modificado pelos óxidos de tungstênio ou molibdênio contendo platina na isomerização do n-heptano. Ao desenvolver este trabalho pretende-se mostrar como a utilização do método dos precursores poliméricos, associado a diferentes teores de tungstênio ou molibdênio e a diferentes temperaturas de calcinação, pode provocar mudanças nas propriedades estruturais e texturais dos catalisadores e conseqüentemente na atividade catalítica.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ e Pt/MoO_x-ZrO₂ com 1 % de Pt e 10, 15 e 20 % de tungstênio ou molibdênio pelo método dos precursores poliméricos;
- Sintetizar catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ pelo método de impreganação e comparar com os sintetizados pelo método dos precursores poliméricos;
- Calcinar os catalisadores sintetizados a 600, 700 e 800 °C para estudar o efeito da temperatura de calcinação nas características dos catalisadores;
- Caracterizar os catalisadores bifuncionais obtidos através de difração de raios-X (DRX); espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR); adsorção de nitrogênio; microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET); análise térmica (TG e DTA), redução a temperatura programada (TPR) e medidas de acidez por desorção a temperatura programada de n-butilamina;

- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores bifuncionais (previamente sintetizados e caracterizados) na isomerização do n-heptano;

- Estudar a influência do teor de tungstênio ou molibdênio, da temperatura de calcinação e do método de síntese sobre a conversão e distribuição dos produtos;

Revisão da Literatura

2. Revisão da Literatura

2.1. Catalisadores Bifuncionais

Os catalisadores bifuncionais são aqueles que contêm dois tipos de sítios ativos. Geralmente eles apresentam simultaneamente uma função hidro-desidrogenante e uma função ácida. Em alguns casos eles apresentam funções do tipo ácido-base. Os componentes hidro-desidrogenantes podem ser de diversos tipos: (1) metais de transição bem dispersos, tais como platina, paládio, etc; (2) sulfetos metálicos geralmente mistos depositados sobre o suporte e (3) óxidos metálicos tais como Ga_2O_3 suportados em zeólitas (Guisnet et al., 2004; Bond, 1987). Os principais catalisadores bifuncionais empregados em processos industriais contêm platina como função hidro-desidrogenante. Neste caso essa função é comumente referida como função metálica. A presença dos sítios metálicos nesses catalisadores é de fundamental importância devido as melhores possibilidades de catalisar reações tais como isomerização, hidro-desidrogenação, hidrogenólise, aromatização e ciclização de hidrocarbonetos.

Em formulações bifuncionais típicas, os sítios metálicos catalisam as reações de hidrogenação-desidrogenação, enquanto que os sítios ácidos catalisam os rearranjos dos carbocátions. Ao contrário dos catalisadores monofuncionais, há uma associação entre os sítios ácidos e os metálicos nos catalisadores bifuncionais, que gera uma maior atividade catalítica e um aumento no rendimento em produtos contendo carbonos terciários e quaternários (Wang, 1997; Guisnet et al., 2004; Bond, 1987; Campbell, 1988). Portanto, o balanço entre os sítios metálicos e ácidos é de fundamental importância devido a eles serem responsáveis em determinar a atividade, estabilidade e os produtos de seletividade.

Nestes catalisadores, a função ácida pode ser oriunda do suporte (como é no caso das zeólitas ácidas e da sílica-alumina) ou pode originar-se de modificações químicas na superfície do suporte, como, por exemplo, pela introdução de ligantes contendo uma eletronegatividade diferente do arranjo dos ânions (como é normalmente observado no catalisador de alumina clorada) (Weitkamp, 2000; Guisnet et al., 2004; Bond, 1987; Campbell, 1988). As propriedades ácidas também podem ser originadas pela modificação de suportes anfóteros (como é o caso do ZrO_2) através da adsorção de óxidos na sua superfície. Exemplos típicos deste tipo de sólido ácido são a zircônia

sulfatada, a zircônia modificada por óxido de tungstênio ou por óxidos de molibdênio. Nestes casos, tem sido observado por diversos trabalhos (Corma, 1997; Hino et al, 1988; Arata et al, 1990) que os óxidos individuais apresentam baixa ou nenhuma função ácida. Por outro lado, os óxidos binários formados por este sistema apresentam elevada atividade catalítica em muitas reações que requerem sítios ácidos. Corma (1997) apresentou um resumo da relativa força ácida de vários sólidos ácidos comuns e seus respectivos usos. A Figura 2.1 ilustra os principais resultados observados.

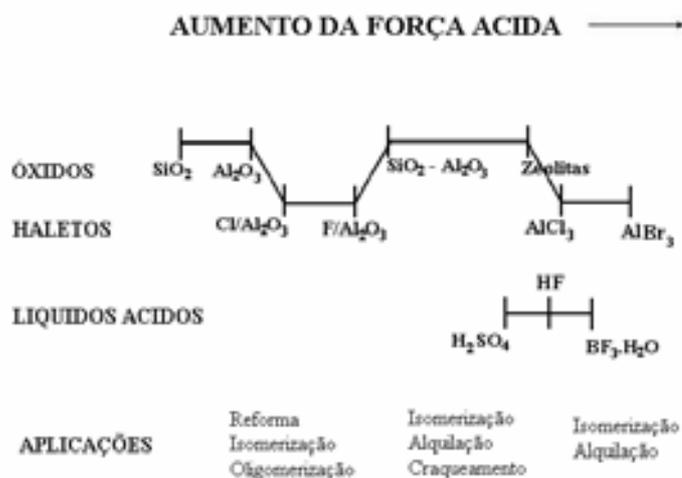


Figura 2.1. Força ácida relativa de sólidos e líquidos ácidos e seus usos em processos catalíticos.

A densidade dos sítios metálicos, a força e a distribuição dos sítios ácidos são parâmetros de extrema importância no desempenho dos catalisadores bifuncionais. Portanto, vários trabalhos na literatura tem estudado a otimização destes sítios em relação ao teor metálico utilizado e ao nível de acidez da função ácida. Em geral o carregamento de platina utilizado varia de 0,01 a 2 %. Nesta faixa de carregamento de platina tem sido observado os melhores resultados para função metálica (Jao et al., 1996; Sinfelt, 1982). O nível de acidez do suporte pode ser bastante variável, pois depende do tipo de suporte empregado (alumina clorada, zeólita ou óxidos binários). Como consequência, a atividade e seletividade do catalisador varia em função da acidez do suporte (Miyaji et al., 2002; Zhang et al., 1999). De uma forma geral, a taxa da reação de isomerização de n-parafinas é principalmente limitada pela atividade catalítica da função ácida do suporte do que pela atividade da função metálica (Sinfelt, 1982; Miyaji et al., 2002; Chica et al., 2001; Kinger et al., 2001; Zhang et al., 1999).

2.1.1. Estrutura e propriedades dos óxidos de tungstênio

O tungstênio tem os orbitais d parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas. As propriedades catalíticas apresentadas pelo óxidos de tungstênio resultam de diversos fatores eletrônicos e estruturais.

O tungstênio apresenta vários estados de oxidação de (-2) a (+6), sendo o (+6) o mais estável e mais encontrado nos compostos. Os estados de oxidação (-1), (-2) e (+2) são instáveis e difíceis de serem estabilizados (Lee, 2003). Nos vários estados de oxidação, o tungstênio tende a formar vários óxidos com diferentes estequiometrias. O diagrama de fases do sistema W-O exibe diferentes fases de óxidos termodinamicamente estáveis incluindo o WO_2 , $WO_{2,72}$ (ou $W_{18}O_{49}$), $WO_{2,90}$ (ou $W_{20}O_{58}$) e WO_3 , onde os estados de oxidação do tungstênio vão de (+4) a (+6) (Gilet et al., 2004; Silva, 2003; Gregório et al., 2004). Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas características dos principais óxidos de tungstênio (Silva, 2003; Gregório et al., 2004).

Tabela 2.1. Características dos principais óxidos de tungstênio.

Fórmula	Cor	Estado de oxidação do W	Razão O/W	Estrutura	Densidade (g cm⁻¹)
WO_3	Amarela	+6	3	*	7,30
$W_{20}O_{58}$	Azul - púrpura	+6 e +5	2,9	Monoclínica	7,16
$W_{18}O_{49}$	Violeta	+6, +5 e +4	2,72	Monoclínica	7,78
WO_2	Marron	+4	2	Monoclínica	10,82

* Apresenta polimorfismo; O/W = oxigênio/tungstênio.

O trióxido de tungstênio (WO_3) apresenta várias formas polimórficas. Segundo Smart e colaboradores (1996), acima de 900 °C o WO_3 tem a mesma estrutura do ReO_3 e as estruturas dos outros polimorfos são distorções da estrutura do ReO_3 . Nesta estrutura existem vários octaedros WO_6 , onde o tungstênio encontra-se no centro do octaedro e os oxigênios nos vértices. A rede tridimensional é formada ligando-se os vários octaedros WO_6 através dos vértices como pode ser visualizado na Figura 2.2 (a). É possível observar que cada átomo de oxigênio está entre dois átomos metálicos e

como seis átomos de oxigênio circunvizinham cada átomo de tungstênio a fórmula total é WO_3 . O ReO_3 apresenta uma estrutura do tipo perovsqita (Figura 2.2 b) sem átomos no sítio A e exibe polimorfismo como função da temperatura (Smart et al., 1996; Lee, 2003; Purans et al., 2001).

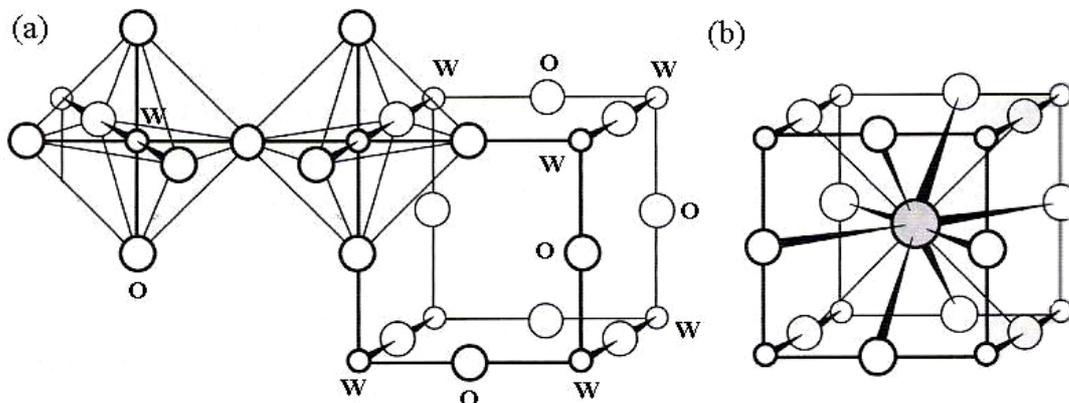


Figura 2.2. Estruturas do (a) WO_3 mostrando as ligações dos octaedros WO_6 pelos vértices e (b) da perovsqita.

A Figura 2.3 ilustra as representações das várias estruturas cristalinas possíveis para o WO_3 . O óxido WO_3 monoclinico (m- WO_3) é bastante estável e tem uma estrutura do tipo ReO_3 distorcida. Já o WO_3 cúbico (c- WO_3) é metaestável e pode ser descrito como uma estrutura do tipo ReO_3 não distorcida. Tanto o WO_3 hexagonal (h- WO_3) quanto o pirocloro (p- WO_3) são construídos de camadas na qual os octaedros de WO_6 compartilham os seus vértices, enquanto formam anéis de seis membros (Figura 2.3 (c) e (d)). Para h- WO_3 , o empilhamento destas camadas ao longo do eixo $[001]$ conduz à formação de túneis hexagonais monos dimensionais ao longo desta direção, enquanto que no p- WO_3 , estas camadas são empilhadas junto a direção $[111]$ e as camadas são unidas a um a outra por dentro dos octaedros intermediários. Isto leva a uma grande rede hexagonal tridimensional interconectada através de túneis (Guerry et al., 1997; Smart et al., 1996; Gerand et al., 1979).

A baixas temperaturas ($-40\text{ }^\circ\text{C}$), a fase monoclinica (m- WO_3) transforma-se para fase triclinica (t- WO_3) onde retorna novamente para fase monoclinica na temperatura de $17\text{ }^\circ\text{C}$. O m- WO_3 é estável até $330\text{ }^\circ\text{C}$. Os parâmetros de rede determinados para o m- WO_3 são $a = 7,306\text{ \AA}$, $b = 7,540\text{ \AA}$ e $\beta = 90,881^\circ$. Acima de $330\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma transição da fase monoclinica para ortorrômbica. Os parâmetros de rede encontrados para o WO_3 ortorrômbico a $480\text{ }^\circ\text{C}$ foram: $a = 7,341\text{ \AA}$, $b = 7,570\text{ \AA}$ e $c = 7,754\text{ \AA}$ (Gilet

et al., 2004). Essas faixas de temperatura para transição de fases pode ser influenciada pelo método de preparação e pelo precursores utilizados durante a síntese. Enquanto que o trióxido de tungstênio (WO_3) exibe várias estruturas polimórficas, o dióxido de tungstênio (WO_2) cristaliza com estrutura monoclinica cujos parametros de rede são: $a = 5,56 \text{ \AA}$, $b = 4,89 \text{ \AA}$, $c = 5,66 \text{ \AA}$ e $\beta = 120,47^\circ$.

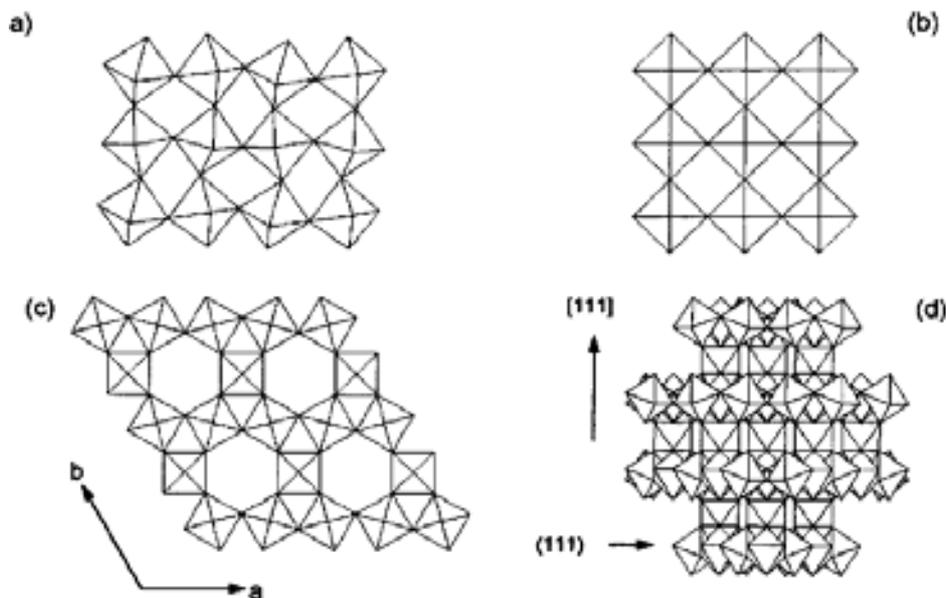


Figura 2.3. Estruturas cristalinas possíveis para o WO_3 : (a) m- WO_3 , (b) c- WO_3 , (c) h- WO_3 e (d) p WO_3 .

Uma outra classe de compostos com propriedades interessantes a base de óxido de tungstênio são os bronzes de tungstênio. Os bronzes de tungstênio são compostos não estequiométricos de fórmula M_xWO_3 , onde M pode ser Na, K, H, um metal do grupo 2 ou um lantanídeo. Nestes casos, os íons M^+ ocupam posições intersticiais. A cor e propriedade dos bronzes dependem da proporção de M presente. A quantidade variável de M produz um retículo com defeitos, onde alguns sítios que deveriam estar ocupados por metais (M) permanecem vazios (Lee, 2003). A estrutura dos bronzes de tungstênio são similares a do WO_3 , ou seja, ela é constituída de unidades octaédricas WO_6 interligadas pelo compartilhamento de todos os vértices com outros octaédros. A diferença é que nos bronzes de tungstênio algumas ligações W-O são menores do que no WO_3 . Isto ocorre porque os elétrons são inseridos na banda de condução do tungstênio levando a uma parcial redução do estado de oxidação do tungstênio de (+6) para (+5), embora o tungstênio permaneça coordenado a seis átomos de oxigênio.

Alguns interações de atração entre o metal e os elétrons inseridos podem induzir distorções locais próximas do W^{5+} , resultando em ligações W^{5+} -O menores do que as ligações W^{6+} -O. (Guery ete al., 1997; Lee, 2003). Dentre os bronzes de tungstênio, o bronze de hidrogênio (do inglês hydrogen tungsten broze, HTB) apresenta várias citações em trabalhos relacionados na área de catálise (Vaudagna et al., 1997; Benson et al., 1966; Braton et al., 1999).

2.1.2. Estrutura e propriedades dos óxidos de molibdênio

A configuração eletrônica do molibdênio no estado fundamental é $[Kr]4d^55s^1$, com orbitais semipreenchidos e estáveis. O estado de oxidação mais estável do molibdênio é o (+ 6), embora o molibdênio também forme compostos em alguns estados de oxidação inferiores, como por exemplo do (-2) ao (+5). De uma forma similar ao tungstênio, o molibdênio também forma uma grande variedade de óxidos com diferentes estequiometrias. Dentre os óxidos de molibdênio, os mais estudados em processos catalíticos são o MoO_2 , o MoO_3 e os óxidos mistos de molibdênio. O dióxido de molibdênio (MoO_2) é um óxido estável que apresenta coloração castanho-violeta e pode ser preparado por redução do MoO_3 com hidrogênio. O MoO_2 tem uma estrutura análoga ao do rutilo (TiO_2). Nesta estrutura (Figura 2.4), cada íon Mo^{4+} é rodeado octaedralmente por seis íons O^{2-} . Por sua vez, cada íon O^{2-} é circundado por três íons Mo^{4+} , num arranjo trigonal plano. Sua estrutura pode ser descrita como um retículo cúbico de corpo centrado com íons Mo^{4+} consideravelmente distorcido (Lee, 2003).

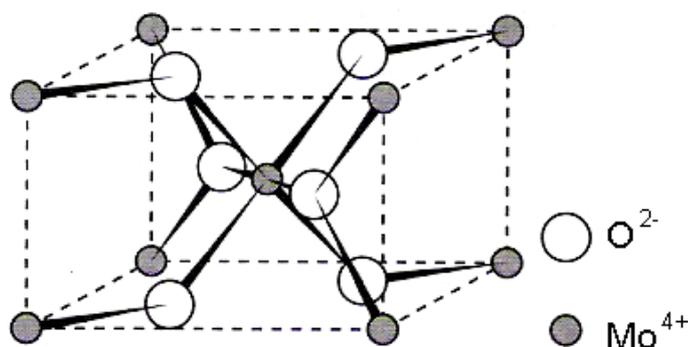


Figura 2.4. Estrutura do dióxido de molibdênio (MoO_2).

As cores e estruturas cristalinas dos óxidos WO_3 e MoO_3 são bastante diferentes. Enquanto que o WO_3 apresenta uma coloração amarelo-limão e estrutura semelhante a ReO_3 , o trióxido de molibdênio (MoO_3) é branco e apresenta uma estrutura em camadas (Lee, 2003; Smart et al., 1996; Purans et al., 2001). A cor branca do MoO_3 é esperada devido ao molibdênio possuir configuração d^0 . Esse óxido torna-se amarelo quando aquecido, devido ao aparecimento de defeitos na rede cristalina.

Os óxidos de molibdênio e de tungstênio representam uma classe de materiais com várias estruturas cristalográficas as quais podem ser determinadas pelos métodos de difração de raios-X. De uma forma geral eles são compostos de octaédros MO_6 distorcidos (onde $M = \text{W}$ ou Mo). Estes octaédros podem ser unidos pelos vértices e/ou pelos lados com os íons W ou Mo na posição central do octaédro. Esses óxidos podem ser classificados em quatro grupos de acordo com a sua estrutura: (a) Estrutura perovsquita do tipo 3D como pode ser observado no $m\text{-WO}_3$; (b) Estrutura perovsquita do tipo 2D como pode ser observado em alguns bronzes de tungstênio e molibdênio; (c) Estrutura 2D hexagonal como pode ser observado no $\text{WO}_x \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ e (d) Estrutura 2D em camadas duplas como observado no MoO_3 (Purans et al., 1995).

A temperatura ambiente o MoO_3 tem uma estrutura em camadas. Nesta estrutura seis átomos de oxigênio estão coordenados a cada átomo de molibdênio formando uma coordenação octaédrica distorcida (Figura 2.5). Os octaédros MoO_6 são compartilhados pelas extremidades formando camadas bidimensionais. Um dos seis átomos de oxigênio na estrutura MoO_6 não é compartilhado e o comprimento desta ligação Mo-O é muito curto (1.68 Å). O mais curto contato entre as camadas O-O da estrutura MoO_3 é formado entre esses tipos de átomos de oxigênio (Bénarde et al., 1994).

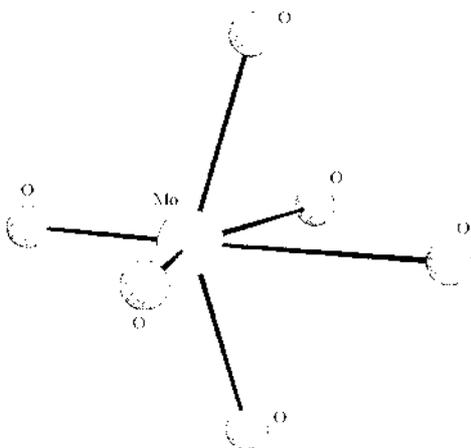


Figura 2.5. Coordenação do oxigênio no octaédro MoO_6 .

Segundo estudos realizados por Purans et al. (2001), a estrutura do MoO_3 é construída a partir de camadas bidimensionais (2D) da estrutura perovsquita. Estas camadas 2D são construídas acima das cadeias duplas de extremidades compartilhadas a partir de octaédros MoO_6 conectados através dos vértices. A Figura 2.6 mostra a estrutura cristalina do MoO_3 na qual a dupla camada de MoO_6 (octaédros de molibdênio) são empilhados ao longo do eixo b, formando um estrutura ortorrômbica em camadas. As interações entre as camadas de MoO_3 são de forças principalmente do tipo de Van de Waals. Cada átomo de oxigênio terminal da camada MoO_3 forma uma geometria de rede quadrada. Para maximizar as interações de Van der Waals entre as camadas, os átomos de oxigênio terminais estão localizados apenas acima do centro da rede quadrada adjacente como mostrado na Figura 2.7. Entre as camadas de MoO_3 existem sítios octaédricos e tetraédricos (Zhou et al., 2001).

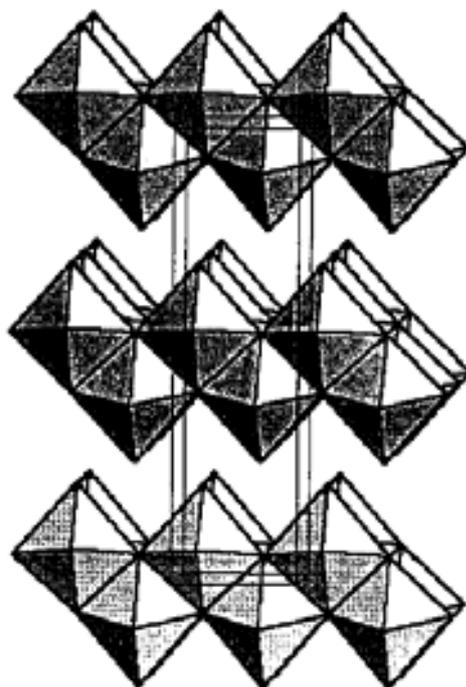


Figura 2.6. Estrutura do trióxido de molibdênio (MoO_3).

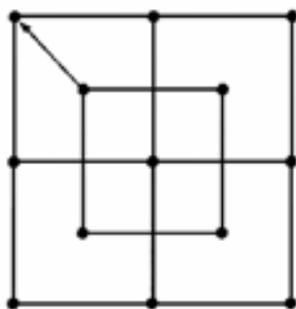


Figura 2.7. Posição dos átomos de oxigênio terminais no MoO_3 .

O molibdênio também forma bronzes semelhantes aos de tungstênio, porém é necessário uma pressão elevada para obtê-los e os bronzes de molibdênio resultantes são menos estáveis do que os de tungstênio. Isso pode ser devido à menor estabilidade do Mo^{5+} comparado com o W^{5+} , ou por causa das diferenças em suas estruturas. No caso dos bronzes de molibdênio, MMoO_3 , a estrutura é constituída por unidades octaédricas MoO_6 interligadas tanto pelos vértices como pelas arestas (Lee, 2003). Os bronzes de molibdênio contendo hidrogênio (hydrogen molybdenum bronzes) são formados por intercalação atômica do hidrogênio (isto é $\text{H}^+ + \text{e}^-$) na estrutura do MoO_3 . A distribuição e ordenação podem ocorrer num dos dois possíveis sítios de intercalação: (a) nos canais dentro das camadas dos octaédros; e (b) nos espaços entre as camadas onde ocorre as interações do tipo de Van der Waals (Zhou et al., 2001).

Ressler e colaboradores (2000 e 2001) e Wienold e colaboradores (2000 e 2001) estudaram as diferentes estruturas dos óxidos de molibdênio formadas a partir da redução do MoO_3 com H_2 por difração de raios-X in situ. Estes autores observaram que a temperaturas abaixo de 698 K a redução do MoO_3 para o MoO_2 ocorre em uma única etapa sem a formação de estruturas intermediárias cristalinas. A temperaturas acima de 698 K foi observado a formação do óxido Mo_4O_{11} . O Mo_4O_{11} não é um intermediário importante para a redução do MoO_3 , entretanto está sendo formado a partir de uma reação paralela do MoO_3 e MoO_2 a temperaturas acima de 698 K. Uma análise de DRX quantitativa revelou uma evolução na forma das fases MoO_3 e MoO_2 durante a redução do MoO_3 acompanhado por um aumento no tamanho dos cristalitos destas fases. Segundo estes autores, sob as condições estudadas, a redução do MoO_3 é principalmente governado pelo mecanismo de nucleação-crescimento do grão da partícula. A Figura 2.8 ilustra as principais etapas e espécies cristalinas formadas durante a redução do MoO_3 .

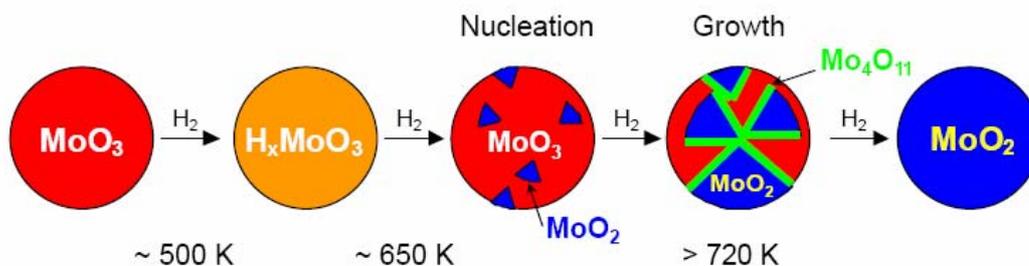


Figura 2.8. Etapas de redução do MoO_3 e principais espécies cristalinas formadas.

As aplicações dos óxidos de molibdênio são bastante variadas. Na área de catálise, o óxido de molibdênio é o principal componente de catalisadores de oxidação catalítica e de álcoois e é componente secundário em outros catalisadores de oxidação, como aqueles usados em desidrogenação de alcenos. Embora em muitos desses catalisadores, o MoO_3 seja usado em complexas misturas catalíticas, e em outros, é usado puro.

2.1.3. Estrutura e propriedades do óxido de zircônio

O óxido de zircônio pode ser encontrado em quatro diferentes formas: amorfo, monoclinico, cúbico e tetragonal. A Figura 2.9 ilustra as três possíveis estruturas cristalográficas para os sistemas cristalinos. No óxido de zircônio tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) cada átomo de zircônio está ligado a oito átomos de oxigênio, sendo que existem duas distâncias diferentes para as ligações Zr-O. No caso da zircônia cúbica ($c\text{-ZrO}_2$) cada átomo de zircônio também está ligado a oito átomos de oxigênio, sendo que neste caso as distâncias da ligação Zr-O são todas iguais. A zircônia monoclinica ($m\text{-ZrO}_2$) possui todos os átomos de zircônio heptacoordenados a átomos de oxigênio. Existem dois diferentes tipos de oxigênio na zircônia monoclinica: oxigênio tricoordenado e oxigênios tetracoordenados (Amberg et al., 1996; Tanabe, 1985).

O ambiente químico do zircônio e do oxigênio influencia suas propriedades superficiais. Dependendo das condições de preparação podem existir até três tipos diferentes de hidroxila na superfície da zircônia. Esses diferentes tipos de hidroxila são denominados de hidroxilas do tipo I, II e III para hidroxilas ligadas a 1, 2 e 3 átomos de Zr, respectivamente. Na Figura 2.10 estão representados os três tipos de hidroxila citados (Nawrock et al., 1993). Jung e colaboradores (2000) estudaram os efeitos das condições de síntese e calcinação nas propriedades superficiais da zircônia. Os autores verificaram que a natureza de hidroxilas superficiais é dependente da estrutura cristalina e da área superficial do ZrO_2 . A zircônia tetragonal apresenta predominância de hidroxilas tipo II com uma baixa fração do tipo I. As hidroxilas do tipo II apresentam basicidade muito fraca. Por outro lado, na zircônia monoclinica há uma predominância de hidroxilas do tipo III, a qual adsorve dióxido de carbono nas duas formas, sugerindo um aumento na basicidade em relação à fase tetragonal. Da mesma forma, pode-se inferir que as hidroxilas da fase monoclinica são mais básicas que as da fase tetragonal.

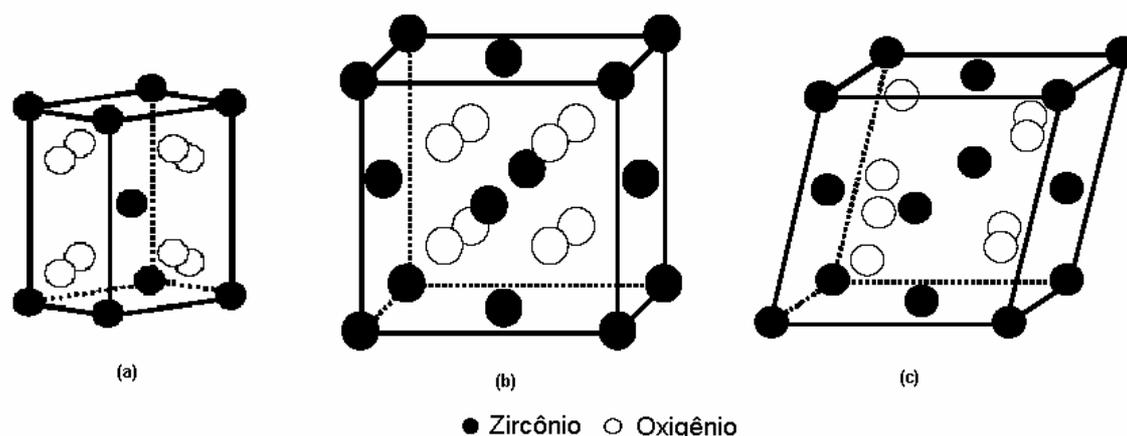


Figura 2.9 Estruturas cristalinas possíveis para o ZrO_2 : (a) t- ZrO_2 , (b) c- ZrO_2 , (c) m- ZrO_2 .

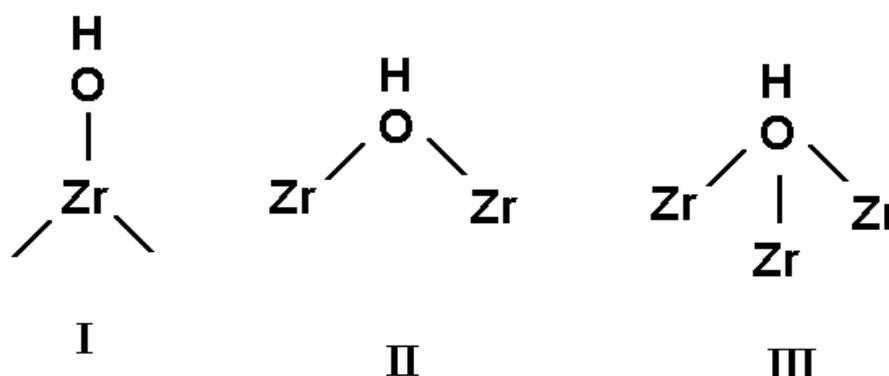


Figura 2.10 Tipos de grupos hidroxilas possíveis na superfície do ZrO_2 .

O óxido de zircônio é o único óxido metálico que pode apresentar quatro funções diferentes em sua superfície: ácida, básica, oxidante e redutora (Tanabe, 1985). Estas propriedades são bastante exploradas em catálise, seja atuando como catalisador ou como suporte (Tanabe, 1985; Yamaguchi, 1994).

Atuando como suporte, o óxido de zircônio tem se mostrado mais vantajoso do que os suportes tradicionais em muitas reações, tais como a hidrodessulfurização (Vrinat et al., 1994), na oxidação completa do propano (Fuji et al., 1987), na síntese de Fischer-Tropsch (Bruce et al., 1982), na síntese de metanol (Fisher et al., 1998).

2.1.4. Estrutura e propriedades do óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio ou molibdênio

Os catalisadores a base de tungstênio ou molibdênio têm recebido muita atenção nos últimos anos devido a estes sistemas apresentarem atividade e seletividade em reações de importância industrial (Ono et al., 2003; Chen et al., 2000). O comportamento catalítico destes catalisadores ainda não é totalmente compreendido pelos pesquisadores, desta forma muito se tem discutido sobre a natureza de seus sítios ativos, de sua interação com o suporte e com as espécies químicas a serem catalisadas. Diversos estudos físico-químicos têm sido realizados para a caracterização do sistema com o objetivo de esclarecer estas questões e ao mesmo tempo direcionar pesquisas que levem a maximização de suas propriedades catalíticas.

As propriedades catalíticas de óxidos do tipo MO_x onde $M = W$ ou Mo , podem ser modificadas se adicionarmos um suporte. Com o emprego do suporte espera-se que ocorra uma maior dispersão das fases ativas e um maior controle das propriedades texturais. Além disso, o suporte pode provocar um melhoramento nas propriedades físico-química do sistema como um todo, levando a um melhor desempenho catalítico em muitas reações. O tipo de suporte empregado contribui de forma marcante para a dispersão da fase ativa. Os suportes mais utilizados nos catalisadores a base de tungstênio ou molibdênio são a sílica, a alumina, a titânia e a zircônia, sendo que o último apresenta melhores resultados (Kim et al., 1994; Boyse et al., 1997). O melhor desempenho catalítico dos óxidos MO_x onde $M = W$ ou Mo suportados sobre o óxido de zircônio em reações de isomerização é atribuído a uma específica interação entre o tungstênio ou molibdênio e a zircônia. A energia das interações fase ativa - suporte influenciará de forma marcante nas diversas fases formadas e também nas propriedades finais do material.

❖ Óxidos do tipo WO_x-ZrO_2 :

A estrutura das espécies WO_x dispersa sobre o óxido de zircônio depende principalmente da densidade superficial do tungstênio e da temperatura de calcinação. A Figura 2.11 mostra uma representação esquemática das espécies superficiais de tungstênio (Gregório et al., 2004; Logie et al., 1999). Em baixas concentrações de tungstênio, as espécies superficiais estão na forma isolada como grupos monoméricos,

possuindo duas ligações terminais W=O e duas pontes W-O-Zr (Figura 2.11a). Nesta espécie, o tungstênio se encontra no estado de oxidação +6. Com o aumento do teor de tungstênio, esses grupos monoméricos tornam-se cada vez mais próximos e tendem a formar espécies poliméricas, as quais possuem ligações W=O, pontes W-O-Zr e W-O-W (Figura 2.11b). Nestes casos, o tungstênio se encontra no estado de oxidação +6 e numa coordenação tetraédrica distorcida. O aumento da concentração de tungstênio leva a uma menor dispersão destas espécies superficiais, ocorrendo a formação de cristalitos WO₃ (Figura 2.11c).

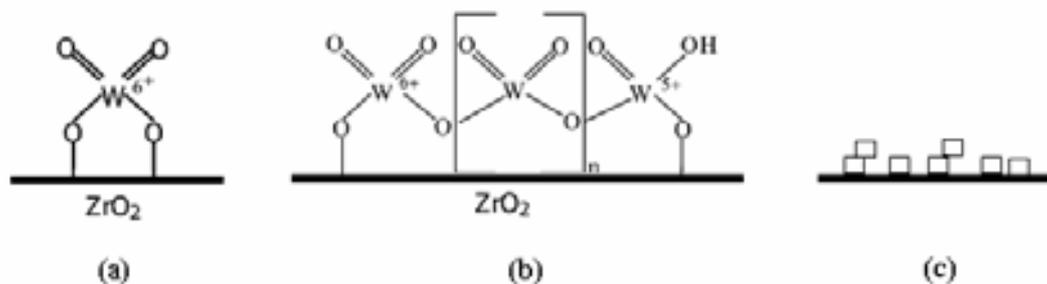


Figura 2.11. Representação esquemática das espécies superficiais de tungstênio: (a) monoméricas, (b) poliméricas e (c) WO₃ cristalino.

Estudos realizados por Gregório e colaboradores (2004) demonstraram que os óxidos do tipo WO_x-ZrO₂ podem conter espécies superficiais de tungstênio onde o tungstênio é encontrado nos estados de oxidação +6 e +5. Para explicar a presença de espécies de W(+5) nas amostras WO_x-ZrO₂ após calcinações os autores propõe que ocorre um fenômeno de condensação superficial das espécies monoméricas de tungstênio como mostrado na Figura 2.12. Esta condensação pode ocorrer pela combinação de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted. Neste caso, estas espécies (espécies de tungstênio numa coordenação tetraédrica constituídas de tungstênio +5 e +6) apresentam uma forte interação com o suporte (ZrO₂), pois são difíceis de reduzir.

Como discutido previamente, os trabalhos na literatura relatam que a natureza e estrutura das espécies de tungstênio superficiais dependem principalmente do teor de tungstênio inicial (Boyse et al., 1997; Barton et al., 1999; Gregório et al., 2004). A Figura 2.13 ilustra as possíveis estruturas de tungstênios superficiais em função do teor de tungstênio. Para carregamentos de tungstênio superficial correspondente ao recobrimento da superfície maior do que a monocamada, as espécies de tungstênio

superficiais são adicionadas as tetraédricas (as quais estão inicialmente depositadas no suporte, ZrO_2). Inicialmente estas espécies são monoméricas e a carregamentos de tungstênio elevados tornam-se poliméricas. As espécies que estão octaedralmente coordenadas ao suporte são compostas de uma ou mais camadas e são mais fáceis de reduzir do que as espécies de tungstênio em uma coordenação tetraédrica. Quando se aumenta o teor de tungstênio leva-se a formação de cristalitos WO_3 . Portanto, segundo estes estudos, mono e politungstatos podem ser formados em amostras nas quais a concentração de tungstênio seja igual ou menor do que 9 % e acima disto (entre 9 e 15 % de W) além destas espécies também existem as espécies octaedralmente coordenadas como também ocorre o aparecimento dos cristalitos WO_3 .

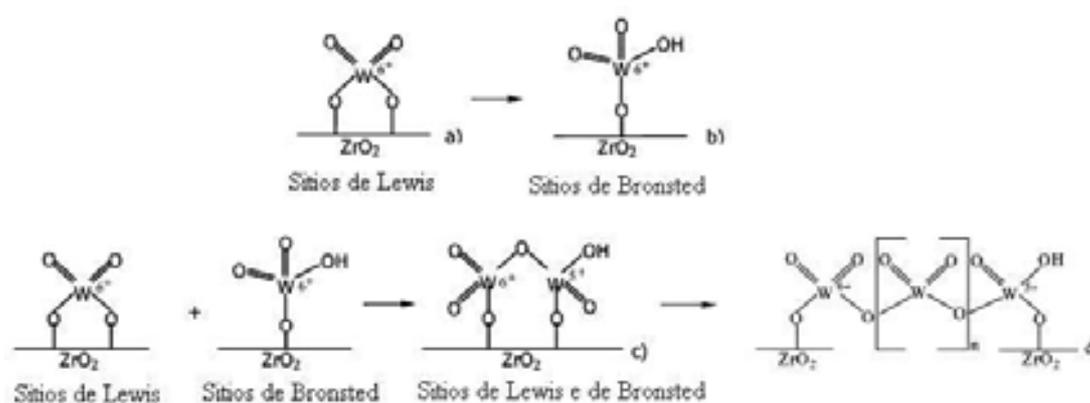


Figura 2.12. Tipos de espécies de tungstênio numa forma tetraedralmente coordenadas, onde (a) e (b) tipos de espécies monoméricas, (c) formação de dímero e (d) espécies poliméricas obtidas pela condensação.

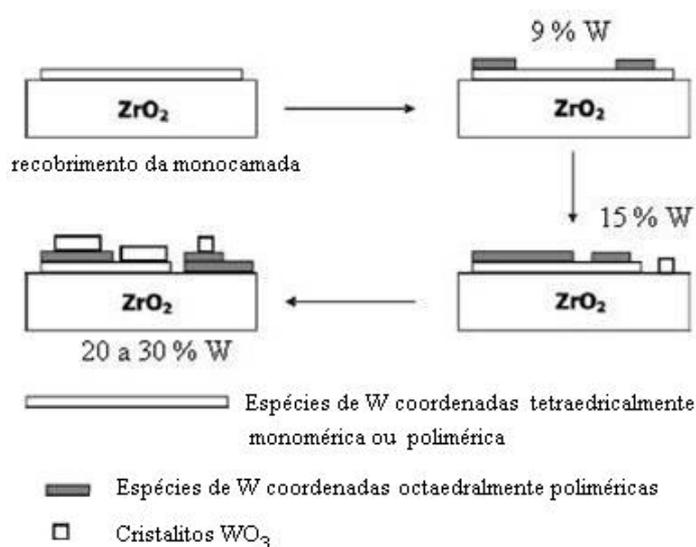


Figura 2.13. Estruturas WO_x superficiais em função do teor de tungstênio.

Dados espectroscópicos obtidos por Boyse et al. (1997) mostraram o efeito da temperatura de calcinação e do método de síntese no tipo de estrutura WO_x formada. As Figuras 2.14 e 2.15 resumem os resultados observados. Pelo método de impregnação (Fig. 2.14) a 973 K a zircônia é totalmente tetragonal e coexistem na superfície politungstatos hidratados e espécies WO_x amorfas. O aumento da temperatura para 1073 K provoca um aumento na concentração das espécies WO_x . A 1123 K ocorre um aumento da densidade superficial das espécies WO_x , as quais são formadas pela decomposição dos politungstatos hidratados, como também ocorre o aparecimento dos cristallitos WO_3 . Acima de 1173 K o aumento da concentração dos cristallitos WO_3 ocorre devido ao desaparecimento das espécies WO_x . Para catalisadores do tipo WO_x - ZrO_2 preparados pelo método de co-impregnação (Figura 2.15), a formação do politungstato hidratado e das espécies WO_x ocorrem a maiores temperaturas. A 1273 K toda a superfície da zircônia está recoberta por cristallitos WO_3 .

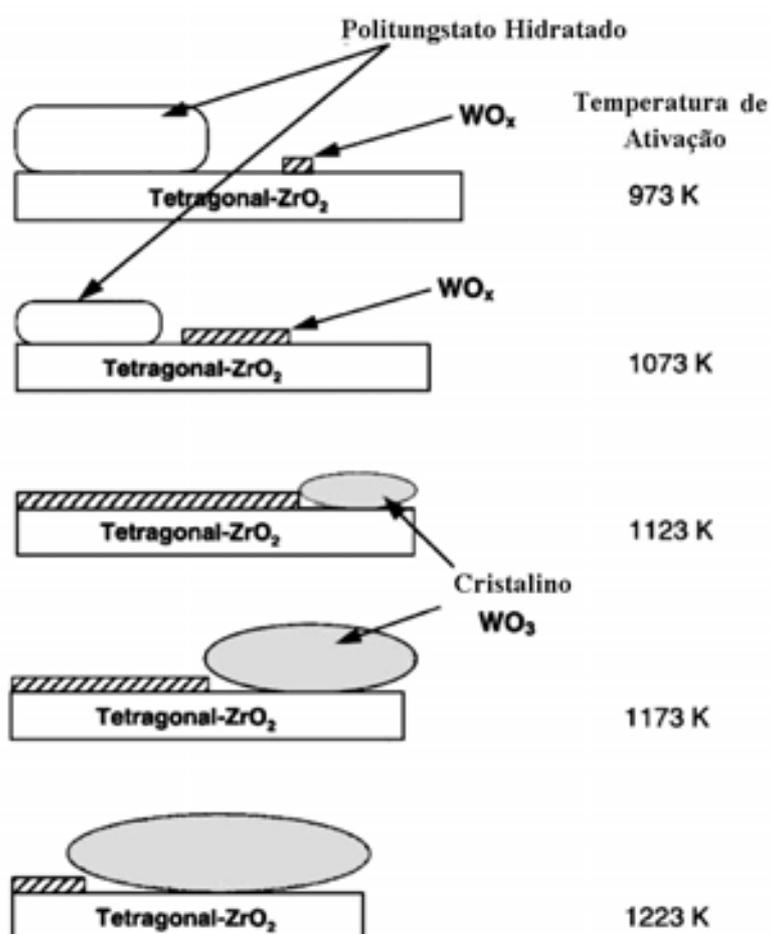


Figura 2.14. Efeito da temperatura de calcinação na formação das espécies WO_x (método de impregnação).

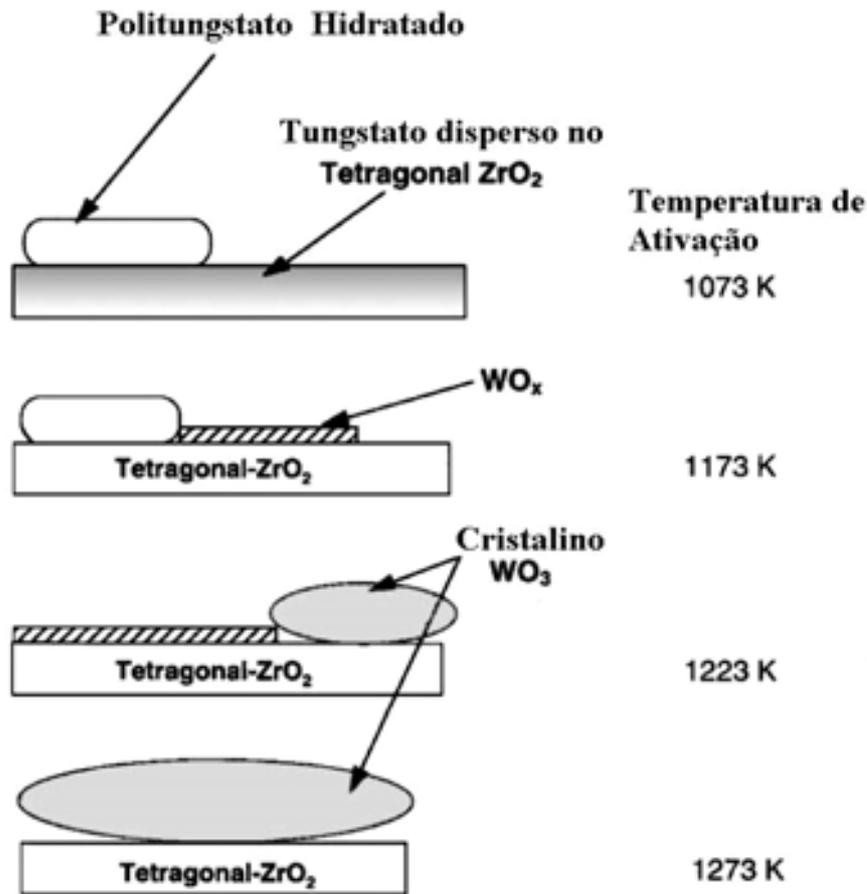


Figura 2.15. Efeito da temperatura de calcinação na formação das espécies WO_x (método de co-impregnação).

Informações sobre a estrutura das espécies WO_x octaédricas suportadas no ZrO_2 têm sido obtidas por espectroscopia Raman e UV-Visível (Barton et al., 1999). A partir destes dados foi possível estudar a evolução das espécies WO_x octaédricas na superfície do ZrO_2 em relação a densidade superficial de tungstênio. A Figura 2.16 ilustra os resultados observados. A baixas densidades superficiais das espécies WO_x ($0-4 \text{ W/nm}^2$), os grupos WO_x não interagem entre si para formar as ligações W-O-W até que a densidade superficial seja maior do que 4 W/nm^2 . Abaixo de 4 W/nm^2 , a superfície do ZrO_2 estabiliza dispersando as espécies WO_x as quais são eletronicamente isoladas umas das outras (Figura 2.16a). A intermediárias densidades superficiais das espécies WO_x ($4-8 \text{ W/nm}^2$), os grupos WO_x interagem entre si através das ligações W-O-W as quais podem ser encontradas nas estruturas bidimensionais dos politungstatos (Figura 2.16b) e nos pequenos clusters $(WO_3)_n$. As ligações W-O-W formam-se pela condensação das espécies WO_x isoladas durante o processo de calcinação, enquanto que

a área superficial do ZrO_2 diminui e a densidade superficial das espécies WO_x aumentam. A altas densidades superficiais ($> 8 \text{ W/nm}^2$) ocorre um decréscimo na dispersão das espécies WO_x , o qual leva a produção de espécies de WO_x inacessíveis dentro dos cristalitos WO_3 . O excesso de espécies WO_x além do que o necessário para formar uma monocamada leva a uma fraca interação destas espécies com o suporte, as quais tendem a aglomerar como cristalitos WO_3 durante o processo de calcinação (Figura 2.16c).

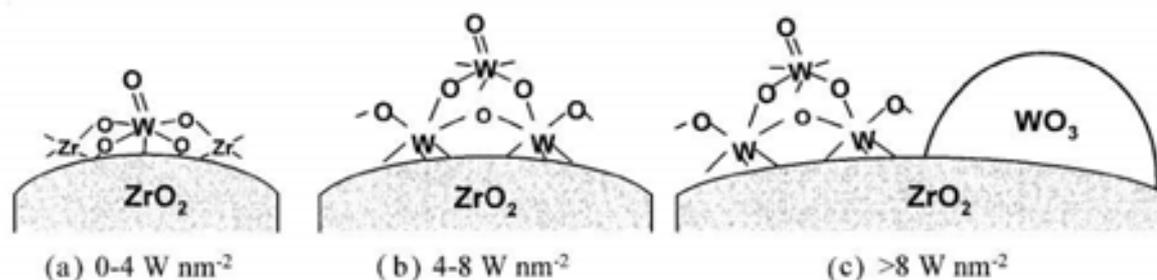


Figura 2.16. Evolução das espécies WO_x octaédricas na superfície do ZrO_2 com o aumento da densidade superficial de W.

Segundo estudos realizados por Barton e colaboradores (1999), sítios ácidos de Bronsted podem ser gerados a partir das espécies WO_x neutras de acordo com o mecanismo proposto na Figura 2.17. Estas espécies WO_x redutíveis podem atuar como sítios redox, os quais são necessários para a formação das espécies H^+ a partir de H_2 e alcanos em sólidos ácidos a base de espécies WO_x . A acomodação de um próton por transferência de elétron e a deslocalização da carga numa extensa rede de W-O resulta em estrutura eletrônica semelhante as dos heteropoliácidos.

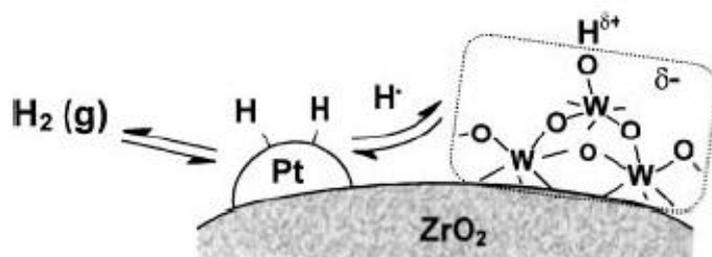


Figura 2.17. Geração dos sítios ácidos de Bronsted em catalisadores do tipo Pt/WO_x-ZrO_2 .

❖ Óxidos do tipo $\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$:

A estrutura de espécies MoO_x dispersas sobre zircônia depende, principalmente, da densidade superficial do molibdênio e da temperatura de calcinação (Chen et al., 2000). Polimolibdatos bidimensionais podem ser formados em amostras nas quais a densidade superficial de molibdênio seja um pouco menor que 5 Mo/nm^2 . A monocamada de polimolibdatos é prevista para densidades superficiais de 5 Mo/nm^2 e, acima disto, o tipo de MoO_x formado dependerá fortemente da temperatura de calcinação. Temperaturas abaixo de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ levam à sinterização do polimolibdato em cristalitos MoO_3 a partir de MoO_x (Chen et al., 2000). Temperaturas acima de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ levam à formação de ZrMo_2O_8 , por reação entre MoO_3 e ZrO_2 . Isto sugere que a formação do ZrMo_2O_8 requer cristalitos MoO_3 como precursores de acordo com estudos preliminares realizados por Miyata et al. (1990). Para densidade superficial de molibdênio entre 5 e 10 Mo/nm^2 , a estrutura do catalisador depende tanto da temperatura de calcinação como também da densidade de molibdênio superficial. Polimolibdatos tridimensionais devem ser formados a altas densidades superficiais de molibdênio. Portanto, segundo estudos realizados por Chen e colaboradores (2000), os catalisadores a base de MoO_x dispersos sobre a zircônia podem ser divididos em dois tipos: (a) $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$ a qual consiste principalmente de espécies MoO_x e ZrO_2 e (b) $\text{ZrMo}_2\text{O}_8/\text{ZrO}_2$ a qual consiste principalmente de espécies ZrMo_2O_8 e ZrO_2 .

Quanto à estrutura da espécie MoO_x nos diversos suportes, existem algumas diferenças, derivadas da própria interação da espécie com os mesmos. MoO_x disperso em alumina, titânia ou zircônia tem a mesma estrutura de ligação com o suporte. Na ausência de água, ele consiste de espécies monoméricas $\text{O}=\text{MoO}_4$ com uma só ligação dupla $\text{Mo}=\text{O}$ e quatro ligações $\text{Mo}-\text{O}$ com a superfície, sendo uma possível ligação $\text{Mo}\cdots\text{O}$ oposta à dupla ligação (Figura 2.18a). Se for introduzido vapor d'água, formam-se espécies dióxido, com duas ligações $\text{Mo}=\text{O}$ e duas ligações $\text{Mo}-\text{O}$ com a superfície. A dispersão do óxido de molibdênio sobre a sílica leva a uma fraca interação entre as espécies suportadas e o suporte. Em baixos teores de molibdênio, a espécie superficial predominante é MoO_4 , com duas ligações duplas $\text{Mo}=\text{O}$ e duas ligações $\text{Mo}-\text{O}-\text{Zr}$ (Figura 2.18b). Quando a interação é fraca, como no caso da sílica, somente duas ligações à unidade molibdato são formadas e passa a existir uma estrutura dióxido; quando a interação é forte, como no caso de alumina, titânia e zircônia uma estrutura monóxido é formada e mais quatro ligações $\text{Mo}-\text{O}$ à superfície tomam lugar.

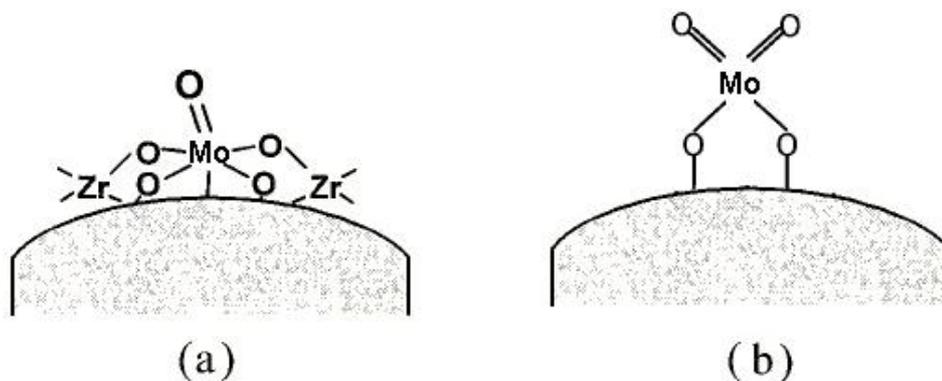


Figura 2.18. Representação das possíveis estruturas MoO_x dispersas sobre um suporte.

Análises estruturais do ZrMo_2O_8 mostraram que os cátions Mo^{6+} são localizados em sítios tetraédricos (Chen et al., 2000). Quatro átomos de oxigênio circunvizinham cada cátion de Mo^{6+} , onde um está ligado ao molibdênio enquanto que os outros três estão interligados pelos cátions Zr^{4+} e Mo^{6+} . O comprimento da ligação Mo-O para o átomo de oxigênio associado apenas com Mo^{6+} é 1,690 Å e para os outros três átomos de oxigênio associados apenas com o Mo^{6+} é 1,764 Å. A Figura 2.19 mostra a estrutura do ZrMo_2O_8 . Segundo estudos realizados por Grzechnik e colaboradores (2002) e por Mary et al. (1996) a rede tridimensional dos molibdatos de zircônio com estrutura do tipo ZrMo_2O_8 consiste de octaedros ZrO_6 ligados através dos átomos de oxigênio com os tetraedros MoO_4 a temperatura ambiente. A forma termodinamicamente estável do molibdato a temperatura ambiente é monoclinica com infinitos planos de poliedros ZrO_8 e pirâmides tetragonal de MoO_5 ou octaedros MoO_6 altamente distorcidos. A estrutura bidimensional do polimorfo $\alpha\text{-ZrMo}_2\text{O}_8$ a altas temperaturas é construída de camadas de octaedros de ZrO_6 ligados por tetraedros de MoO_4 . As camadas são interligadas por forças do tipo de Van der Waals.

As frequências de vibração das ligações Mo=O do ZrMo_2O_8 são observadas a 945 cm^{-1} que é um pouco menor do que a frequência das ligações Mo=O do MoO_3 , esta por sua vez é frequentemente observada em 995 cm^{-1} . No caso dos polimolibdatos essa frequência é observada em 985 cm^{-1} .

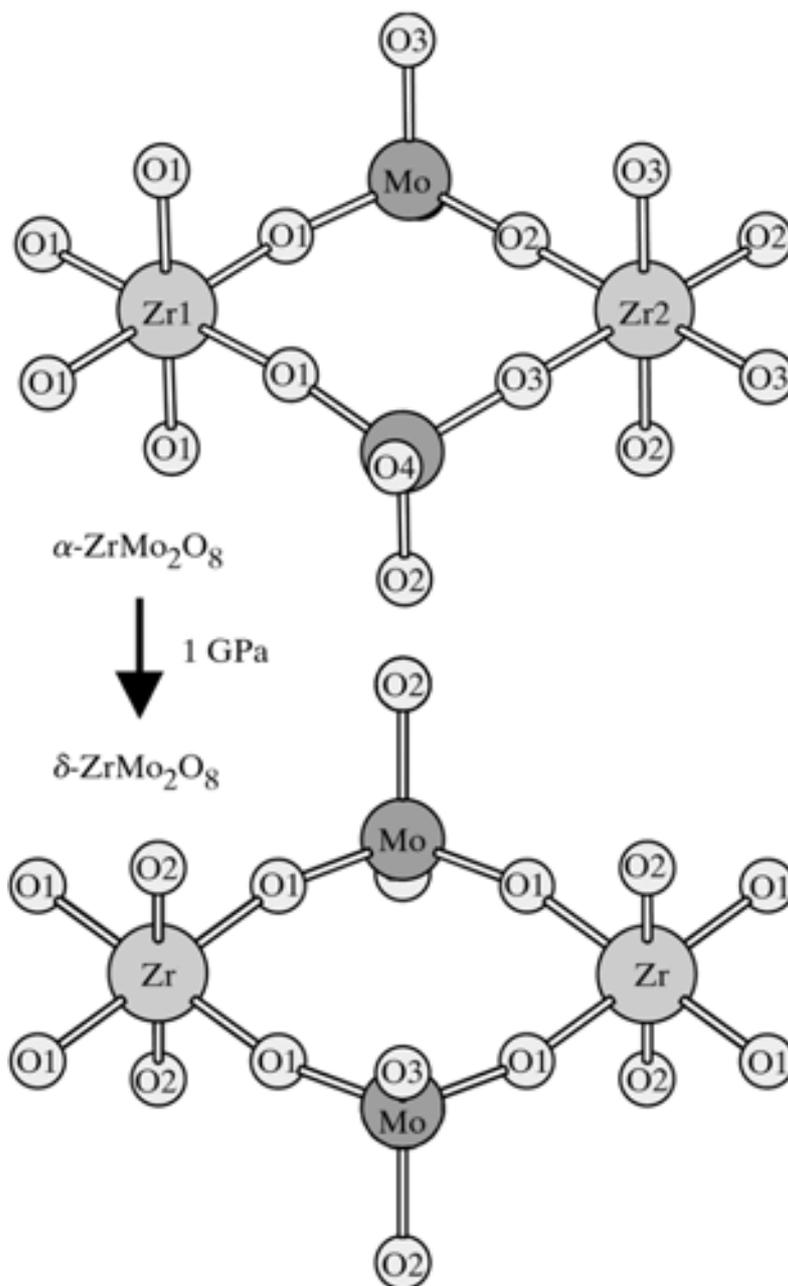


Figura 2.19. Representação da estrutura do ZrMo_2O_8 .

2.2. Isomerização de C₅-C₈ n-parafinas

2.2.1. Considerações Gerais

A redução do nível de poluentes emitidos por veículos automotivos é uma constante preocupação para a indústria do petróleo e automobilística. Combustíveis de maior qualidade podem reduzir as emissões de dois modos: através de uma melhor combustão ou permitindo o uso de melhores tecnologias para redução ou eliminação dos gases poluentes. Como consequência do aumento da poluição do ar, principalmente pela emissão gases poluentes provenientes dos automóveis, novas regulamentações de agências de proteção ambientais de diversos países impuseram restrições à composição da gasolina visando diminuir os problemas ambientais causados pelos veículos. A Tabela 2.2 apresenta os padrões de composição fixados pela União Européia e pelos Estados Unidos para a gasolina nos últimos anos (Chica et al., 2001; Rossini, 2003; Marcilly, 2003). Essas regulamentações têm restringido o teor de aromáticos e olefinas na gasolina o que tem provocado um impacto negativo em relação ao índice de octanagem da gasolina (Figura 2.20).

Tabela 2.2. Padrões de composição fixados pela União Européia e EUA para as gasolinas nos últimos anos.

Composto/Propriedade	União Européia				EUA		
	1994	1995	2000	2005	1989	1990	2000+
Enxofre (ppm)	1000	500	150	50	10-1170	338	40
Aromáticos (vol%)	-	-	42	35	6,1-52,2	28,6	25
Olefinas (vol%)	-	-	18	18	0,4-29,9	10,8	6,0
Oxigênio (vol%)	-	2,7	2,7	2,7	0,02-2,5	2,0-2,7	1,8-2,2
Benzeno (vol%)	5,0	-	1,0	1,0	0,1-5,2	1,6	1,0
Pressão de vapor (kpa)	80	-	60	60	47-103	60-80	48,3

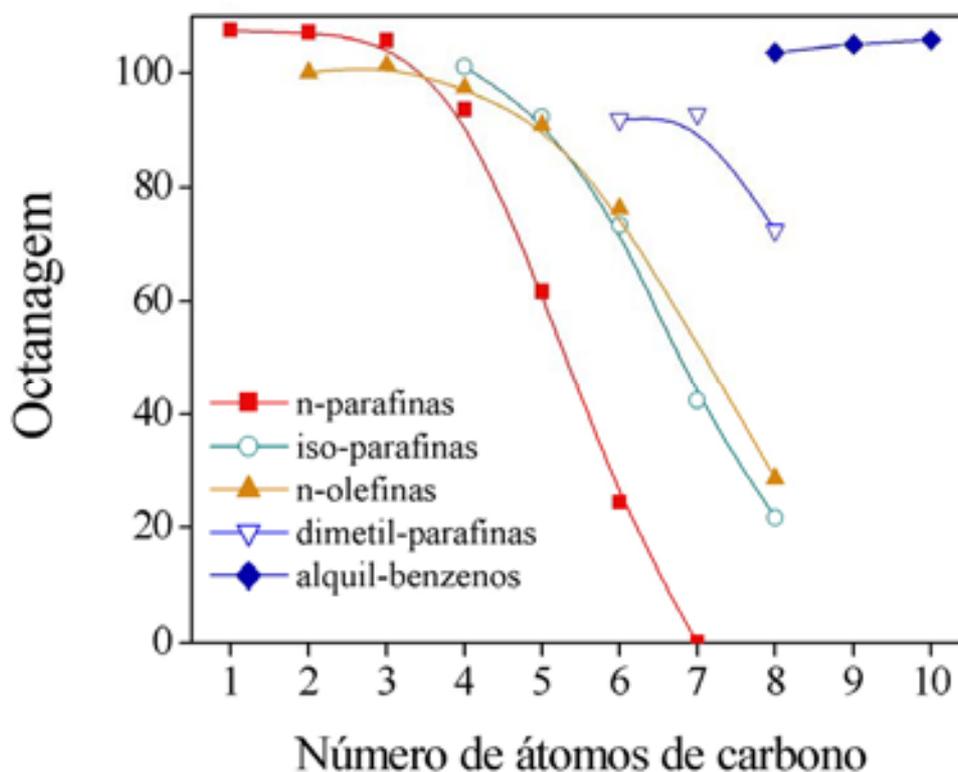


Figura 2.20. Variação do número de octanagem como função do número de átomos de carbono para diferentes hidrocarbonetos (Ciola, 1981).

A Tabela 2.2 mostra que ocorreu uma redução dos compostos aromáticos e olefínicos numa tendência oposta aos anos oitenta quando a adição de aromáticos na gasolina era recomendada para o aumento da octanagem. O limite para o benzeno, fixado em 1 %, obriga as refinarias a reduzir sua quantidade na gasolina através de diversas tecnologias adicionais. Uma gasolina com menor concentração de aromáticos e olefinas tende a apresentar menor octanagem. Em muitos países, essa queda na octanagem foi compensada pela adição de compostos oxigenados de alta octanagem, tais como: metil-terc-butil-éter (MTBE), etanol, entre outros. O governo do Estado da Califórnia baniu recentemente o uso de MTBE devido a sua baixa biodegradabilidade e a problemas relacionados à contaminação do solo e águas subterrâneas. Desse modo, a adição de oxigenados pode não ser a solução ideal para o problema da baixa octanagem nas gasolinas especificadas pelas novas leis ambientais. No Brasil, o etanol foi o composto oxigenado escolhido. Entretanto sua adição à gasolina de refino e petroquímica não resolve os problemas de especificação e qualidade da gasolina nacional. Outra restrição importante nas gasolinas impõe uma diminuição na pressão de vapor para reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's), significando

que a concentração de frações mais leves deve ser reduzida nos próximos anos. Visando a resolução desses problemas, as refinarias têm buscado alternativas cada vez mais eficientes para elevação do índice de octanagem da gasolina. O processo de isomerização de n-parafinas tem-se mostrado o mais efetivo entre os demais disponíveis na obtenção de gasolinas reformuladas, as quais utilizam principalmente compostos parafínicos isomerizados, que são de alta octanagem e baixo poder poluente (Chica et al., 2001^a, 1999^b; Wang et al., 1997; Gopal et al., 2003). Desse modo, a isomerização de parafinas lineares para ramificadas deverá se tornar um processo extremamente importante para a produção de gasolinas de alta qualidade.

As parafinas lineares com propriedades mais adequadas para a isomerização estão na faixa de C5-C8, mas devido às restrições na pressão de vapor das gasolinas, os compostos mais leves tendem a terem suas concentrações diminuídas. Portanto, o n-heptano e o n-octano são as matérias-primas mais adequadas aos processos de isomerização. Estes compostos constituem uma fração importante das naftas e seus isômeros apresentam número de octanas (RON) com valores expressivos. Enquanto que o n-C7 tem RON = 0 e o n-C8 igual a -19, os isômeros mono-ramificados de C7 possuem RON entre 42-65 e os de C8 entre 22-34. Já os compostos multi-ramificados derivados do n-C7 possuem RON entre 80-112 e os do n-C8 entre 65-107. Desse modo, o desenvolvimento de processos catalíticos para a isomerização do n-heptano ou n-octano que sejam seletivos a formação de isômeros multi-ramificados e apresentem baixos níveis de craqueamento, são altamente importantes para a indústria de refino do petróleo.

2.2.2. Os Catalisadores Comerciais

Nos dias atuais existem três tipos de catalisadores utilizados em processos industriais para isomerização: platina suportada em alumina ativada com cloro [Pt/Al₂O₃ (Cl)], catalisadores bifuncionais zeolíticos a base de platina suportada na mordenita ácida (Pt/HMOR) e platina suportada em zircônia sulfatada (Chica et al., 1999; Travers, 1993; Jao et al., 1996). O catalisador [Pt/Al₂O₃ (Cl)] tem uma alta atividade para a reação de reforma a qual é principalmente controlada pela adição de cloro gasoso (Cl₂) ou HCl. Esse catalisador apresenta um bom desempenho para isomerização a baixas temperaturas (130-170 °C) produzindo produtos com um alto número de octanagem, os quais são favorecidos nessa faixa de temperatura pelas

condições de equilíbrio termodinâmico. Entretanto, este catalisador apresenta problemas de corrosão (causado pela injeção de haletos na alimentação com a finalidade de manter a acidez estável), são susceptíveis à desativação, pois são muito sensíveis aos compostos de enxofre ($< 0,5$ ppm), água ($< 0,1$ ppm) e aromáticos e ainda requerem severos pré-tratamentos. Por outro lado, os catalisadores Pt/HMOR são ativos a uma maior temperatura de reação ($250-300$ °C) o que acarreta uma menor atividade para reações de isomerização, pois além dos produtos de isomerização ser menos favorecidos, o craqueamento pode ocorrer em maior extensão. Entretanto, as vantagens desses catalisadores para essa reação é que eles são mais resistentes ao envenenamento por enxofre (30 ppm) e água (10-20 ppm) e conseqüentemente são mais estáveis, além de eliminar os problemas de corrosão. Sólidos ácidos do tipo Pt/SO₄-ZrO₂ também têm sido utilizados como catalisadores comerciais em reações de isomerização de n-parafinas. Esses catalisadores apresentam uma alta atividade para a isomerização de n-parafinas e são mais resistentes às desativações por água e enxofre do que Pt/Al₂O₃(Cl). As desvantagens do sólido ácido Pt/SO₄-ZrO₂ são a baixa estabilidade térmica e decomposição dos sulfatos com o decorrer do tempo de contato. Visando a resolução deste problema, várias pesquisas têm sido direcionadas com o objetivo de substituir esse catalisador por um catalisador similar só que promovidos por tungstênio ao invés do sulfato resultando num sistema termicamente mais estável e mais seletivo a isômeros (Ono, 2003; Iglesia et al 1996). A Tabela 2.3 mostra uma comparação geral das propriedades destes catalisadores (Vera et al., 2003; Gosling et al., 1997; Ono, 2003).

A primeira geração de catalisadores utilizados para processos de isomerização em meados de 1933 era formada por catalisadores do tipo Friedel-Crafts, os quais deixaram de ser utilizados, pois eram muito sensíveis e corrosivos. Estes foram gradativamente substituídos na década de cinquenta por catalisadores a base de platina suportada em alumina (Pt/Al₂O₃) os quais apresentavam uma melhor atividade a altas temperaturas ($350-500$ °C). A ativação da alumina com cloro gasoso possibilitou uma maior atividade ácida e, conseqüentemente, o catalisador tornou-se mais ativo a menores temperaturas de reação ($100-180$ °C). A utilização de catalisadores zeolíticos teve início nos anos 1975, os quais traziam uma maior flexibilidade ao processo, pois os catalisadores apresentavam um maior controle da acidez e uma maior resistência a impurezas. A quinta geração de catalisadores utilizados para processos de isomerização teve seus principais estudos focados em meados de 1981 os quais são superácidos bifuncionais a base de zircônia modificada por sulfato ou óxidos de tungstênio.

Algumas considerações sobre diversos catalisadores bifuncionais podem ser encontradas nos textos de Ono (2003) e Grau et al., (1997).

Tabela 2.3. Propriedades de catalisadores utilizados na isomerização de n-parafinas.

Características	Pt/Al₂O₃-Cl	Pt/HMOR	Pt/SZ	Pt/WZ
Temperatura (°C)	100-180	~ 250	170-220	180-250
Pressão (atm)	20-30	15-30	15-20	15-20
H ₂ /HC	<1	>4	>6	>2
Resistência à				
(a) água (ppm)	< 0,1 (I)	< 20 (R)	< 20 (R)	< 20 (R)
(b) enxofre(ppm)	< 0,5 (I)	< 30 (R)	-	-
Sensibilidade a				
benzeno	sim	sim	não	não
Seletividade	muito boa	boa	muito boa	muito boa
Estabilidade				
térmica	boa	muito boa	boa	muito boa
Regenerabilidade	não	sim	não	sim
RON sem reciclo	84	79,5	81,7	80,5

I = Irreversível; R= reversível; HC = hidrocarboneto.

2.2.3. Mecanismo de Reação

O mecanismo de isomerização de n-parafinas na faixa de C5 a C7 tem sido discutido na literatura, porém os detalhes do mecanismo ainda não são completamente resolvidos. Os principais problemas para um completo entendimento incluem o modo de formação dos íons carbênios, a acidez requerida dos catalisadores, as funções dos componentes metálicos e do hidrogênio durante cada etapa da isomerização. As etapas da catálise bifuncional envolvem mais de um tipo de sítio ativo, logo os catalisadores utilizados nessas reações são considerados bifuncionais (ou com uma função dual). Em formulações bifuncionais típicas, o metal nobre catalisa as reações de hidrogenação-desidrogenação e os sítios ácidos catalisam os rearranjos dos íons carbênios (Ono, 2003). Gates et al. (1979) e Bond (1987) estudaram o mecanismo geral de isomerização do n-hexano e concluíram que quando há adsorção sobre o metal, dois átomos de

carbono adjacentes são envolvidos resultando em uma espécie olefínica adsorvida. A desorção produz uma olefina em fase gasosa que é desorvida e rapidamente protonada sobre a superfície ácida produzindo um íon carbônio secundário. O rearranjo ocorre com a formação da ligação do carbono da extremidade da molécula com o íon carbônio, formando uma espécie terciária que é em seguida hidrogenada. A Figura 2.21 mostra as principais etapas envolvidas na isomerização de n-parafinas. Devido a presença de hidrogênio este processo também é denominado de hidroisomerização.

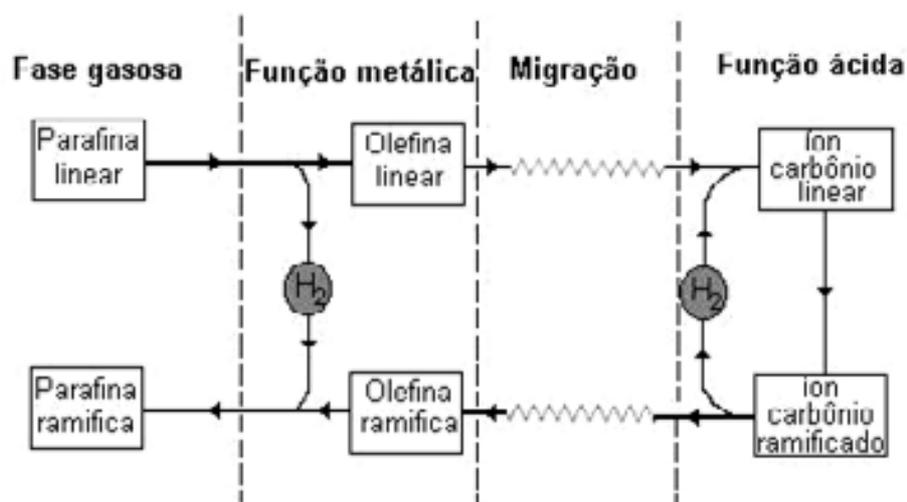


Figura 2.21. Representação do mecanismo da isomerização de n-parafinas sobre um catalisador bifuncional.

Por outro lado, quando a parafina é adsorvida através de carbonos não adjacentes pode ocorrer a formação de espécies cíclicas com anéis de 5 ou 6 membros. Esta reação requer que os átomos de carbono ligados à superfície sejam separados por 4 ou 5 átomos e que estejam ligados a sítios vizinhos. Estes intermediários cíclicos que provocam a isomerização das parafinas foram determinados e caracterizados (Anderson et al., 1987; Dartigues et al., 1976). Segundo estes autores, a formação do intermediário cíclico, a subsequente abertura do anel com a quebra da ligação C-C existente e formação de uma nova ligação em um outro carbono é evidente em catalisadores contendo platina na superfície. Duas ligações C-H não contínuas são quebradas e o hidrocarboneto é adsorvido em dois sítios metálicos vizinhos. A desorção pode produzir uma parafina isomerizada ou um naftênico, dependendo das condições de temperatura e pressão parcial de hidrogênio (Figura 2.22) (Pontes et al., 1999).

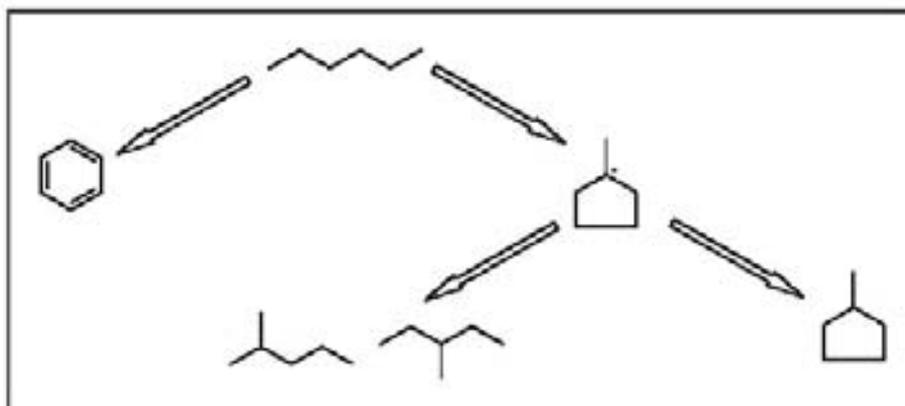


Figura 2.22. Representação do mecanismo da isomerização cíclica sobre um catalisador bifuncional.

A Figura 2.23 ilustra a possível transformação do n-hexano sobre os sítios metálicos e ácidos do catalisador. As reações no sítio metálico (envolvendo a adição ou retirada de hidrogênio) ocorrem verticalmente, enquanto aquelas no suporte ácido (envolvendo a isomerização ou fechamento do anel) ocorrem horizontalmente. De acordo com este esquema, os anéis C₆ não são formados diretamente de um alceno linear, mas necessitam passar através do metil-ciclopentano. Isto tem tornado possível a demonstração convincente de que os intermediários do alceno migram através da fase gasosa de um tipo de sítio para outro através da superfície de um catalisador bifuncional (Bond, 1987).

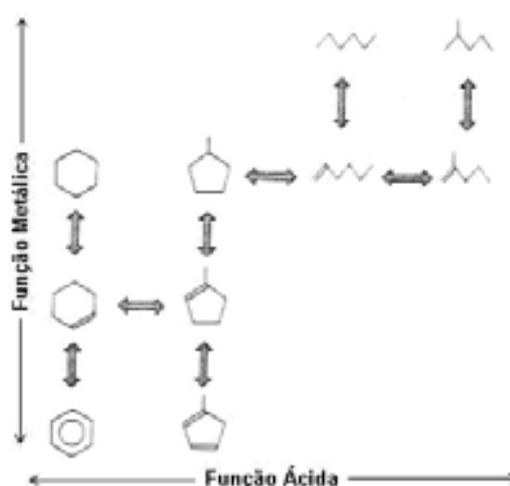


Figura 2.23. Reações do n-hexano sobre um catalisador bifuncional.

Dentre as variáveis que controlam a atividade do catalisador, as normalmente usadas no controle do processo de isomerização de n-parafinas são: temperatura, relação

hidrogênio/hidrocarboneto (H_2/HC) e a pressão. Em geral, essas reações são pouco influenciadas pelas variações de pressão e variam levemente com a temperatura. A Figura 2.24 mostra que a maioria das parafinas C5-C7 ramificadas ocorre em maiores concentrações em baixas temperaturas. Portanto as reações a temperaturas mais baixas favorecem o aumento na octanagem das frações parafínicas (Chica et al., 1999 e 2001).

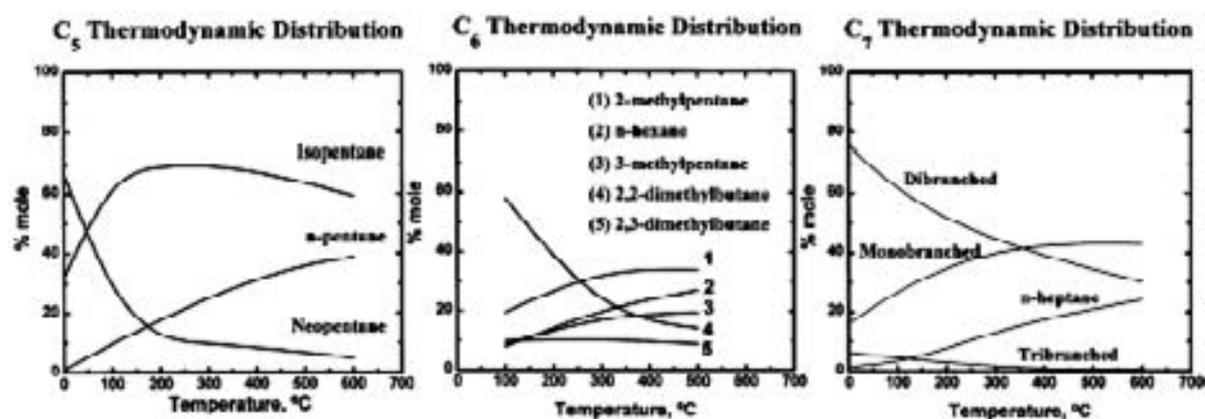


Figura 2.24. Efeito da temperatura sobre a composição de equilíbrio de parafinas C5-C7.

2.3. Síntese de Catalisadores Bifuncionais

As propriedades catalíticas de sólidos ácidos a de base zircônia modificada por outros óxidos dependem muito do método de preparação. A principal influência do método de preparação é na dispersão apropriada das espécies ativas (homogeneidade), na acidez do catalisador e na área superficial. Uma das exigências mais peculiares e mais relevantes para um catalisador sólido é a dispersão apropriada das espécies ativas. Geralmente deseja-se uma elevada dispersão porque corresponde a uma maior utilização das espécies ativas. Métodos químicos como impregnação, co-impregnação, sol-gel, precursores poliméricos e outros têm sido extensamente estudados na literatura para otimizar a preparação de óxidos mistos com propriedades adequadas a diferentes finalidades (Santiesteban et al., 1997; Punnoose et al., 2001; Valigi et al., 2002; Cortes-Jacome et al., 2002; Kung et al., 1996; Melezhyk et al., 2001; Cousin et al., 1990; Falco et al., 2005). Abaixo é possível observar uma breve descrição dos principais métodos utilizados na literatura para preparação de sólidos ácidos a base de zircônia modificada

por óxidos, bem como também será descrito o método de síntese utilizado neste trabalho.

2.3.1. Método de Impregnação

As espécies ativas podem ser depositadas num sólido por vários métodos, dentre os quais destacamos os métodos de impregnação. Esse método consiste na impregnação das espécies ativas sobre um suporte sólido, geralmente na forma de óxido a partir de uma solução que contenha o precursor da fase ativa. Esse método envolve três etapas: (1) contato do suporte com a solução impregnante por um determinado período de tempo, (2) secagem do sistema para que ocorra a difusão das espécies e remover o solvente e (3) ativação do catalisador por calcinação, redução ou outro tratamento apropriado. A Tabela 2.4 lista os métodos de impregnação normalmente utilizados destacando as duas formas em que as espécies ativas podem ser impregnadas no suporte: com interação ou sem interação com o suporte (Kung et al., 1996; Pinna, 1998; Perego et al., 1997).

Tabela 2.4. Métodos de impregnação das espécies ativas.

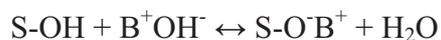
Impregnação das espécies ativas	
<i>Sem interação</i>	<i>Com interação</i>
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Impregnação seca ❖ Impregnação úmida ❖ Mistura mecânica 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Troca iônica ❖ Adsorção hidrolítica ❖ Adsorção por troca de ligantes

A impregnação é classificada sem interação quando nenhuma interação específica ocorre entre a solução das espécies ativa e o suporte. No caso em que ocorre interação entre as espécies ativas e o suporte podem ocorrer vários tipos de interações, tais como interações do tipo *Van der Waals*, formação de ligações iônicas ou covalentes. A vantagem da impregnação com interação é a possibilidade de se obter uma melhor dispersão das espécies ativas com menores tamanhos de partículas. A idéia geral do método de impregnação com interação baseia-se no princípio de que a superfície do suporte muda sua polarização de acordo com o valor do pH da solução e do ponto isoelétrico do sólido (Kung et al., 1996; Cousin et al., 1990; Perego et al.,

1997). A equação envolvida na polarização da superfície pode ser escrita, em meio ácido (pH abaixo do ponto isoelétrico) como:



Enquanto que em pH básico (pH acima do ponto isoelétrico), o equilíbrio envolvido é:



A situação é descrita na Figura 2.25. Valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, a superfície será carregada positivamente e cercada por ânions e, conseqüentemente, atrairá e adsorverá ânions, já quando o pH for acima do ponto isoelétrico, a superfície será carregada negativamente e será cercada pelos cátions que, conseqüentemente, serão absorvidos da solução. Para obter informações sobre a capacidade de adsorção de um íon são necessárias informações adicionais sobre a evolução da polarização em função do pH. Como o ponto isoelétrico de um sólido tem um papel importante estão relatados na Tabela 2.5 o ponto isoelétrico de alguns óxidos que podem ser usados como suportes (Kung et al., 1996; Pinna, 1998; Perego et al., 1997).

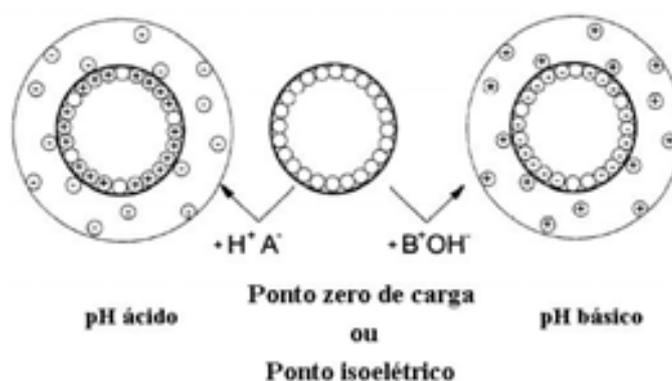


Figura 2.25. Representação da polarização numa superfície de um óxido como função do pH da solução.

Tabela 2.5. Pontos isoelétricos (PIS) de vários óxidos.

Óxido	PIS	Adsorção
WO ₃ (hidróxido)	<0,5	Cátions
SiO ₂ (hidróxido)	1,0-2,0	
SnO ₂	5,5	
TiO ₂ (rutile)	6,0	Cátions ou ânions
ZrO ₂ (hidróxido)	6,7	
αδAl ₂ O ₃	7,0-9,0	
Y ₂ O ₃ (hidróxido)	8,9	
ZnO	8,7-9,7	Ânions
MgO	12,1-12,7	

2.3.2. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel (PSG) é um processo versátil que tem sido aplicado comercialmente com sucesso desde a década de 1930 pela Schott Glass para a produção de filmes com propriedades ópticas ou protetoras (Geffcken et al., 1939). O PSG envolve a síntese de uma rede polimérica através de reações químicas em solução. A característica principal desta reação é a transição de um líquido (sol, dispersão coloidal) para um gel. A transformação de sol para gel é definida como transição sol-gel, que constitui um fenômeno no qual uma dispersão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. O gel pode ser uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Quando o gel é seco, ocorre a expulsão do líquido presente nos poros com a posterior redução de volume devido à formação de novas ligações por policondensação, e conseqüentemente, a resistência do gel aumenta e o tamanho dos poros se tornam menores. A etapa de secagem leva a formação de um estado de “gel seco” que também é chamado de xerogel, e este processo de redução do gel pela expulsão do líquido presente nos poros, é chamado de sinerese. O xerogel é um sólido que apresenta alta porosidade e uma grande área superficial específica. Mudanças em parâmetros, como, relação molar água/precursor, tipo de precursor, tipo de catalisador, pH, solvente, temperatura de secagem, causam alterações nas velocidades relativas de hidrólise e condensação. Conseqüentemente, elas levam a formação de sólidos com diferentes morfologias, como, diferentes tamanho de poros, área superficial específica, ramificações na rede e densidades. A Figura 2.26 resume as principais etapas do PSG e as aplicações destes método (Zarzycki, 1994; Cao, 2004).

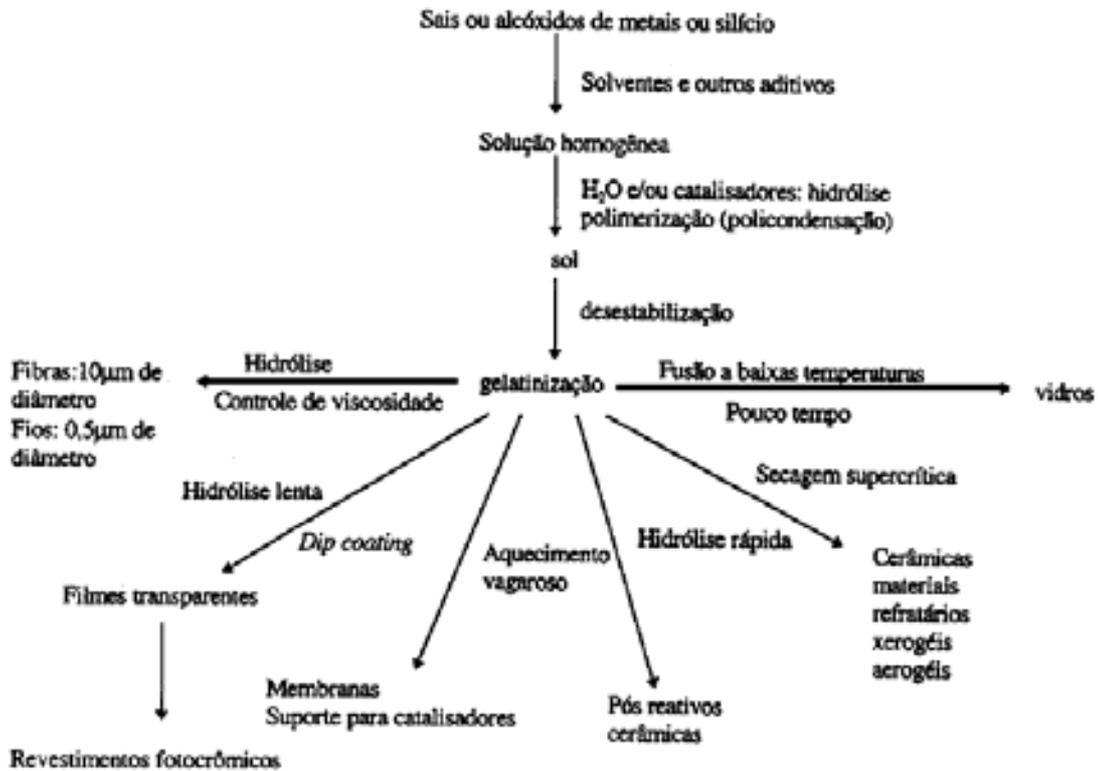


Figura 2.26. Principais etapas do PSG e as principais aplicações do método.

2.3.3. Método dos Precursores Poliméricos

2.3.3.1. Considerações gerais

O método dos precursores poliméricos (PP) é um método baseado na rota original proposta por Pechini (1967). O processo Pechini original consistia em preparar titanatos, zirconatos e niobatos de chumbo e metais alcalinos terrosos. Entretanto, alguns compostos como oxalatos, nitratos, acetatos não eram recomendados para a síntese devido a insolubilidade na presença de metais alcalinos. O método dos precursores poliméricos baseia-se na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um quelato ácido metálico e um álcool polihidróxido (Pechini, 1967; Lessing, 1989). A reação química de quelação pode ser descrita considerando a habilidade de certos ácidos carboxílicos (como ácido cítrico, láctico, tartárico, etc.) para formar ácidos polibásicos quelantes com vários cátions de elementos. As fontes de cátions metálicos podem ser carbonatos, nitratos, hidróxidos, acetatos, sulfatos, óxidos,

complexos, etc. Esses quelatos podem ser submetidos a poliesterificação quando aquecidos em álcool polihidróxido (etileno glicol ou dietileno glicol), para formar um material que tem alta homogeneidade química. A Figura 2.27 ilustra uma reação de quelação entre o ácido cítrico e um cátion metálico e a Figura 2.28 mostra um exemplo de poliesterificação partindo-se de um quelato metálico mostrado na Figura 2.27 e o etileno glicol como álcool polihidróxido. O ácido cítrico é o quelante mais utilizado na síntese de materiais via método dos precursores poliméricos. O íon complexo metal-citrato tende a ser razoavelmente estável devido a forte coordenação do íon citrato com o íon metálico envolvendo dois grupos carboxílicos e um grupo hidroxil. A presença de um álcool polihidroxil, como etileno glicol, permite a formação de um éster orgânico com o quelato ácido.

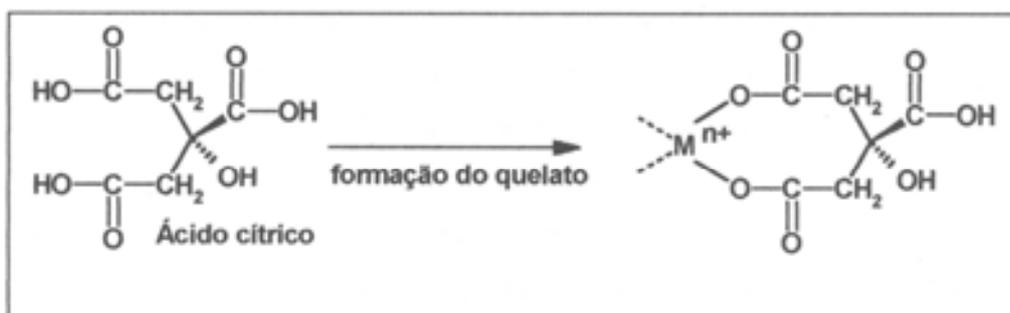


Figura 2.27. Representação da quelação de cátions metálicos pelo ácido cítrico.

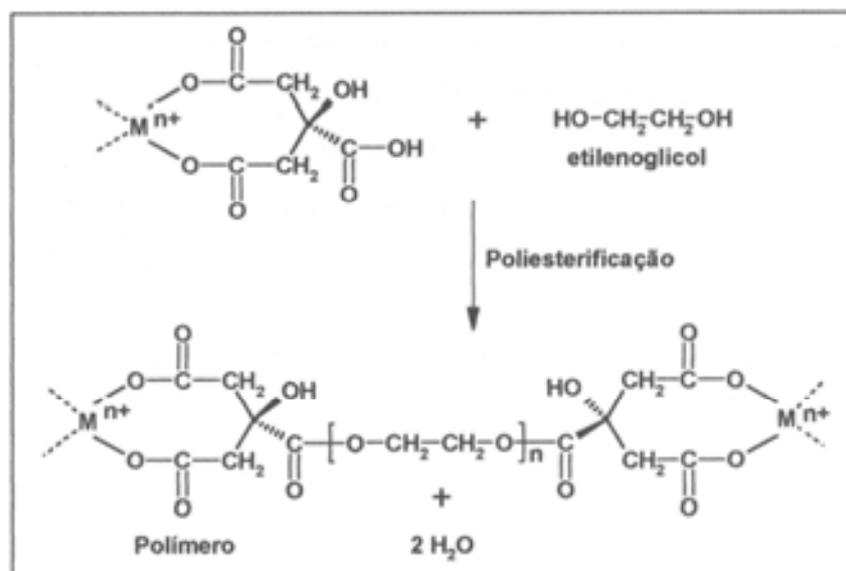


Figura 2.28. Representação da poliesterificação dos citratos metálicos.

Durante o aquecimento a moderadas temperaturas, a poliesterificação ocorre em toda parte do meio líquido, resultando na formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica (à temperatura aproximada de 300 °C) causa a quebra do polímero e a expansão da resina pelo aprisionamento dos gases H₂O, CO₂ e CO, devido à decomposição, formando o que se denomina “puff”. A resina expandida constitui-se de material semicarbonizado, portanto preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma. Durante o processo de pirólise, mesmo quando as ligações químicas estão sendo distribuídas, é assumido que há pouca segregação dos cátions presentes devido ao aumento da viscosidade. Esse aumento faz com que a mobilidade dos cátions seja baixa, e eles sejam aprisionados na cadeia polimérica. Nessa etapa, o poliéster é decomposto para eliminar o excesso de matéria orgânica formando a fase desejada.

A idéia geral do método é obter uma distribuição aleatória de cátions a nível atômico na resina sólida. O método PP apresenta algumas vantagens para a síntese de diversos materiais tais como, considerável controle estequiométrico, reprodutibilidade e homogeneidade quando comparados aos métodos tradicionais. As desvantagens desse método são a grande quantidade de perda de massa e a possível formação de fortes aglomerados durante a calcinação. O controle da perda de massa na decomposição térmica dos precursores é fundamental para o aperfeiçoamento do método.

2.3.3.2. Aplicações do método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos tem sido utilizado para preparação de materiais com propriedades eletrônicas, catalíticas, magnéticas e ópticas. Diversas formulações de óxidos, carbetos, filmes e outras classes de materiais tem sido preparados por esses métodos. A Tabela 2.6 resume algumas aplicações dos materiais preparados pelo método dos precursores poliméricos e suas diversas aplicações.

Tabela 2.6. Aplicações de materiais preparados pelo método dos precursores poliméricos em diversas áreas.

Materiais	Propriedade apresentada	Exemplo	Referência
Co/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Catalítica	Hidrogenação do CO	Soisuwan et al. (2006)
Co/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Catalítica	Conversão do 2-propanol	Soisuwan et al. (2005)
CoNiMo/Al ₂ O ₃	Catalítica	Hidrodesulfurização do tiofeno	Pereira et al. (2006)
Co ₃ O ₄ -CeO ₂	Catalítica	Oxidação de HC	Pedrosa et al. (2003)
Perovsquitas do tipo LaNiO ₃	Catalítica	Oxidação de HC	Fernandes et al.(2002)
Diversos óxidos	Ópticas	-	Silva et al. (2002)
NdNiO ₃	Elétrica	-	Fernandes et al.(2002)
Espinélios com estrutura AB ₂ O ₄	Catalítica	Reforma	Tanaka et al. (2005)
Perovsquitas contendo W(VI) e Mo(VI)	Elétrica e Magnética	-	Fuentes et al. (2003)
Óxidos do tipo Nb ₂ O ₅	Elétrica	-	Rosário et al. (2006)

2.4. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

2.4.1. Difração de raios-X pelo método do pó

A difração de raios-X é uma técnica que fornece informações sobre a estrutura dos sólidos cristalinos. Ela pode ser aplicada tanto aos monocristais como em substâncias policristalinas. Os raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos dos sólidos. Em um difratômetro, os raios-X são gerados quando partículas carregadas com alta energia, isto é elétrons acelerados por 30 kV, colidem com um alvo metálico, muitas vezes cobre. Os

elétrons incidentes têm energia suficiente para ionizar alguns dos elétrons do cobre da camada K (1s). Um elétron de um outro orbital (2p ou 3p) imediatamente cai para ocupar a vacância do nível 1s e a liberação de energia na transição aparece como radiação X. As transições energéticas têm valores fixos e por esta razão resultam num espectro característico de raios-X. Os elétrons da camada L originam as linhas K_{α} e os elétrons da camada M originam as linhas K_{β} . Estas linhas são na verdade dubletes muito pouco espaçados e geralmente não resolvidos. Usualmente a linha K_{α} é selecionada e a linha K_{β} é filtrada usando um filtro feito com um metal de um elemento adjacente na tabela periódica do que esta produzindo os raios-X; logo o níquel filtra eficientemente a linha K_{β} do cobre.

A Figura 2.29 ilustra as condições de Bragg para reflexão de raios-X por um cristal. No diagrama, os pontos pretos representam uma secção através de um cristal e as linhas unindo os pontos marcam um conjunto de planos paralelos com índices de Miller hkl e distâncias interplanar d_{hkl} . Através de uma análise matemática da Figura 2.29 pode-se chegar a equação básica da difração, conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

O método do pó consiste no estudo da estrutura, composição e identificação de fases cristalinas de uma amostra pulverizada através de raios-X difratados. O princípio do método do pó é o seguinte: os raios-X atingem uma fina amostra do pó; para cada conjunto de planos, o feixe incidente faz um ângulo θ com a superfície da amostra, e em seguida ocorre a difração desses planos. Os raios-X que são difratados pelo material cristalino dependem de dois fatores: da estrutura atômica e cristalina; e da organização granulométrica da amostra (Smart, 1996; West, 1999).

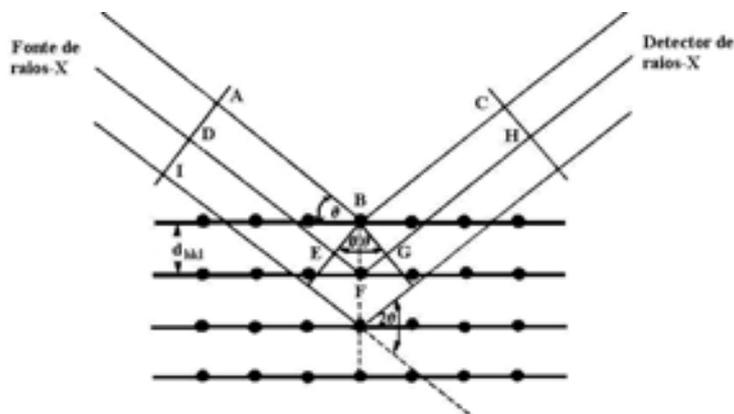


Figura 2.29. Reflexão de Bragg para um conjunto de planos de um cristal com distância d .

2.4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica baseada na capacidade de certos materiais em absorver energia na faixa do espectro eletromagnético entre 10^2 J e 1 kJ mol^{-1} . Para que haja absorção de radiação na região do infravermelho é necessário que o momento dipolar da molécula em estudo varie durante o ciclo vibracional dos seus grupos funcionais. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam de 0,78 a $1000 \mu\text{m}$ e números de onda variando de 13.000 a 10 cm^{-1} . Os diferentes modos de vibração de uma molécula dão origem ao espectro vibracional cujas bandas são características dos grupos funcionais da molécula. O espectro de absorção na região infravermelho é apresentado na forma de um gráfico bidimensional, tendo-se a absorbância ou transmitância (eixo y) em função do número de onda ou comprimento de onda (eixo x). Os espectros de absorção na região do infravermelho são bastante úteis, pois representam um método seguro para caracterizar vários materiais, visto que, com exceção dos isômeros, é pouco provável que dois materiais diferentes apresentem o mesmo espectro vibracional (West, 1999; Silverstein, 1991; Nakamoto, 1970).

2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia pode ser dividida em quatro tipos: (i) microscopia ótica (MO), (ii) microscopia eletrônica de varredura (MEV), (iii) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e (iv) microscopia de campo iônico (MCI). Essas técnicas são na maioria dos casos complementares e cada uma delas tem seu campo específico de atuação. O limite de resolução do MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor que a do microscópio óptico (MO) e um pouco mais que uma ordem de grandeza pior que a do microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto em MO a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes, com o MEV qualquer superfície boa condutora de elétrons e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. A microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise de superfícies irregulares, como superfícies de fratura. Os diversos tipos de elétrons refletidos e os elétrons absorvidos são utilizados no MEV.

2.4.4. Análise térmica

2.4.4.1. Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica em que a perda ou ganho de massa (m) de uma amostra é registrado em função da temperatura (T) ou do tempo (t) sob atmosfera controlada, $m = f(T)$ ou $m = f(t)$. Quando a variação da massa é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante, o método é classificado como isotérmico (estático). Quando a variação da massa for registrada em função da temperatura o método é classificado como não isotérmico (dinâmico). Neste caso, a amostra é aquecida linearmente. Esta é uma das técnicas mais aplicadas para tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra e dos compostos intermediários, sobre a composição do resíduo, como também na realização de estudos sobre desidratação, absorção, adsorção e desorção de materiais, corrosão de metais em atmosferas controladas e estudos cinéticos de reações. As curvas de variação de massa são obtidas através de termobalanças, as quais permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura a medida em que está sendo aquecida ou resfriada. Os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas termogravimétricas, pertencem a dois grandes grupos: fatores instrumentais e fatores ligados às características das amostras.

Na termogravimetria derivada (DTG) são registradas as curvas da derivada da massa em relação ao tempo, dm/dt , ou temperatura, dm/dT . Neste método são obtidas curvas que correspondem a derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais as alterações de massa sofridas pela amostra. A vantagem da curva DTG é que ela indica com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início, ao instante em que a velocidade é máxima e ao instante em que a reação chegou ao seu término, como também os picos agudos, permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG (Wendlandt, 1964; Skoog et al., 1992; Smart et al., 1996).

2.4.4.2. Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua da temperatura da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida

que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperaturas são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja,

$$\Delta T = T_a - T_r$$

em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento é sempre feito em razão linear ($dT/dt = \text{cte}$). Através desta técnica, pode-se acompanhar os efeitos do calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase, reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor (Wendlandt, 1964; Skoog et al., 1992; Smart et al., 1996).

As curvas DTA dependem de inúmeros parâmetros experimentais relacionados com a instrumentação utilizada e com determinadas características da amostra; as curvas de uma mesma amostra, obtidas em aparelhos diferentes, podem apresentar entre si diferenças mais ou menos acentuadas.

2.4.5. Adsorção de moléculas na superfície de sólidos

A adsorção é um fenômeno que descreve as interações entre as fases gás-sólido ou líquido-sólido os quais podem ocorrer de duas formas: através de uma fraca atração entre as moléculas (adsorção física ou fisissorção) ou através de uma forte interação entre essas moléculas o que pode ocasionar uma “reação química” (adsorção química ou quimissorção). As distinções entre os dois tipos de adsorção são bastante discutidas na literatura (Bond, 1987). A utilização de diferentes moléculas como adsorbato e de vários tipos de métodos podem ser utilizados para determinar as características morfológicas de um material (área superficial, volume do poro e distribuição do poro). A partir dessas técnicas e métodos se obtém as isotermas de adsorção do material e, conseqüentemente, se determinam as características morfológicas do material. As isotermas de adsorção expressam a relação (a temperatura constante) entre a quantidade de gás adsorvido (ou líquido) e a pressão que ele está em equilíbrio (Leofanti et al., 1998).

A adsorção de nitrogênio na sua temperatura de liquefação (77 K) representa a técnica mais utilizada para determinar a área superficial de catalisadores e para caracterizar sua textura de poro. De acordo com a classificação da IUPAC existem seis tipos de isotermas de adsorção de N_2 , mas apenas quatro são usualmente utilizados na caracterização de catalisadores: as isotermas do tipo I (que são características de sólidos

microporosos), as do tipo II (sólidos macroporosos), as do tipo IV (sólidos mesoporosos) e do tipo VI (que são características de sólidos uniformes com ultramicroporos). Essa classificação de sólidos é concordante com a faixa de tamanho dos poros. Sólidos microporosos são sólidos que apresentam diâmetro de poros menores que 2 nm, os mesoporosos tem diâmetro de poros na faixa de 2 a 50 nm, já os macroporosos tem diâmetros de poros maiores que 50 nm.

O método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Brunauer et al., 1938) é um dos mais difundidos para se determinar o volume da monocamada (V_m) de um adsorbato e, conseqüentemente, a área superficial do sólido (A_s), de acordo com a equação:

$$A_s = (V_m/22414)N_a\delta$$

Onde N_a é o número de Avogadro e δ é a área convertida por uma molécula de nitrogênio. O valor de δ geralmente aceito é de $0,162 \text{ nm}^2$. O volume da monocamada pode ser estimado pelos três parâmetros da equação de BET, assumindo que:

1. O calor de adsorção é constante em qualquer camada (a superfície é uniforme);
2. As interações laterais das moléculas adsorvidas são negligenciadas;
3. As moléculas adsorvidas podem atuar como uma nova superfície de adsorção e o processo repete-se por si mesmo;
4. O calor de adsorção é constante em todas as monocamadas, mas na primeira monocamada é igual ao calor de condensação.

O modelo BET tem sido muito criticado porque a superfície não segue o modelo assumido. Entretanto, na faixa de pressão relativa de 0,05 a $\pm 0,35$, o modelo torna-se capaz de interpolar os dados experimentais para muitos sólidos, dando valores de área superficial próximos do valor ideal (real). Atualmente, o método BET é o mais utilizado para determinar a área superficial de sólidos e, portanto pode ser considerado como um método de referência.

2.4.6. Redução a temperatura programada

A redução à temperatura programada é uma técnica bastante utilizada para caracterizar catalisadores metálicos suportados. Nesta análise, o óxido metálico (ou precursor metálico) é transformado no respectivo metal através de um tratamento térmico com fluxo de hidrogênio ou com uma mistura de hidrogênio e um gás inerte. A

redutibilidade de uma espécie suportada depende fundamentalmente do seu potencial de redução e de sua interação com o suporte (Pinna, 1998).

Experimentos de RTP são muito valiosos na caracterização de catalisadores metálicos suportados, pois dão informação acerca das condições de redução e passivação das partículas bem como seus diferentes estados de oxidação. No caso de catalisadores bimetálicos, esta técnica fornece, além disso, informação sobre o estado dos componentes metálicos a respeito da sua interação mútua com o suporte e a possível formação de ligas.

Os perfis de redução podem então ser obtidos através de detectores de condutividade térmica ou por espectroscopia de massa. Através de um equipamento de TG também é possível monitorar a redução, visto que a mudança nos estados de oxidação durante a transformação das espécies a serem reduzidas quase sempre vêm acompanhadas de variação de massa.

A técnica se baseia fundamentalmente no princípio que a velocidade de perda de calor de um corpo quente para as vizinhanças depende da natureza dos gases presentes nas vizinhanças. Espécies químicas de diferentes massas molares apresentam diferentes condutividades térmicas. Espécies de maior massa molecular tendem a ter menor condutividade e espécies de menor massa molecular tendem a ter maior condutividade. Estas características estão relacionadas com facilidade de mobilidade (difusão) dessas espécies químicas em entrar em contato com o corpo quente para que haja a transferência de calor e também das colisões efetivas dessas moléculas entre elas e o meio. O corpo quente utilizado nesses detectores é usualmente um filamento metálico inserido dentro de uma cavidade situada num bloco metálico. Quando as moléculas se chocam com o filamento quente, uma determinada quantidade de calor é transferida para o gás. O DCT é baseado na medição da condutividade térmica do gás em comparação com a de um gás de referência. Os DCT podem trabalhar com 2 ou 4 filamentos arranjados numa ponte de Wheatstone. No caso da RTP, metade dos filamentos é submetida a um gás de arraste puro (argônio) e a outra metade submetidos à mistura de hidrogênio diluído em argônio. À medida que ocorre a redução, o hidrogênio é gradativamente consumido e empobrecido na corrente gasosa da mistura. Dessa forma é gerado um desbalanceio na ponte de Wheatstone, visto que a taxa de transferência de calor dos filamentos da mistura irá variar em relação a referência. O resultado dessa diferença na resistência dos filamentos é então convertida em sinal elétrico e é registrado na forma da variação da milivoltagem em função do tempo e

temperatura, gerando assim o perfil da redução. Durante a realização de experimentos de RTP ocorre inevitavelmente liberação de água ou outros gases proveniente do processo de redução. Estas espécies, uma vez direcionadas ao detector, podem diminuir a sensibilidade analítica. Nesse caso o uso de um “trap” contendo nitrogênio líquido ou uma peneira molecular pode minimizar esse problema. Um experimento típico de RTP deverá apresentar um ou mais eventos de redução para cada diferente transformação no estado de oxidação da amostra. Durante os experimentos diversos fatores podem influenciar nos resultados como fluxo de gás, massa de amostra, diâmetro das partículas e taxa de aquecimento (Pinna, 1998).

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

3.1. Introdução

A utilização de óxidos do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ e Pt/MoO_x-ZrO₂ como catalisadores para isomerização de n-parafinas requer a presença de centros ácidos. Neste caso, a criação de centros ácidos está associada com as espécies WO_x e MoO_x adsorvidas na superfície do ZrO₂, e com o método de síntese. Vários fatores influenciam no tipo de espécie adsorvida na superfície do ZrO₂, tais como método de preparação, concentração do metal (tungstênio ou molibdênio), pH e temperatura de calcinação (Arata et al., 1990; Santiesteban et al., 1997; Gregório et al., 2004). No presente trabalho será descrito a síntese e caracterização de óxidos do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ e Pt/MoO_x-ZrO₂. Esses catalisadores foram preparados com diferentes concentrações de tungstênio ou molibdênio e foram calcinados a diferentes temperaturas. As concentrações de tungstênio ou molibdênio foram de 10, 15 e 20 %. Os reagentes e solventes utilizados durante os trabalhos realizados no laboratório estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Procedência e pureza dos reagentes utilizados.

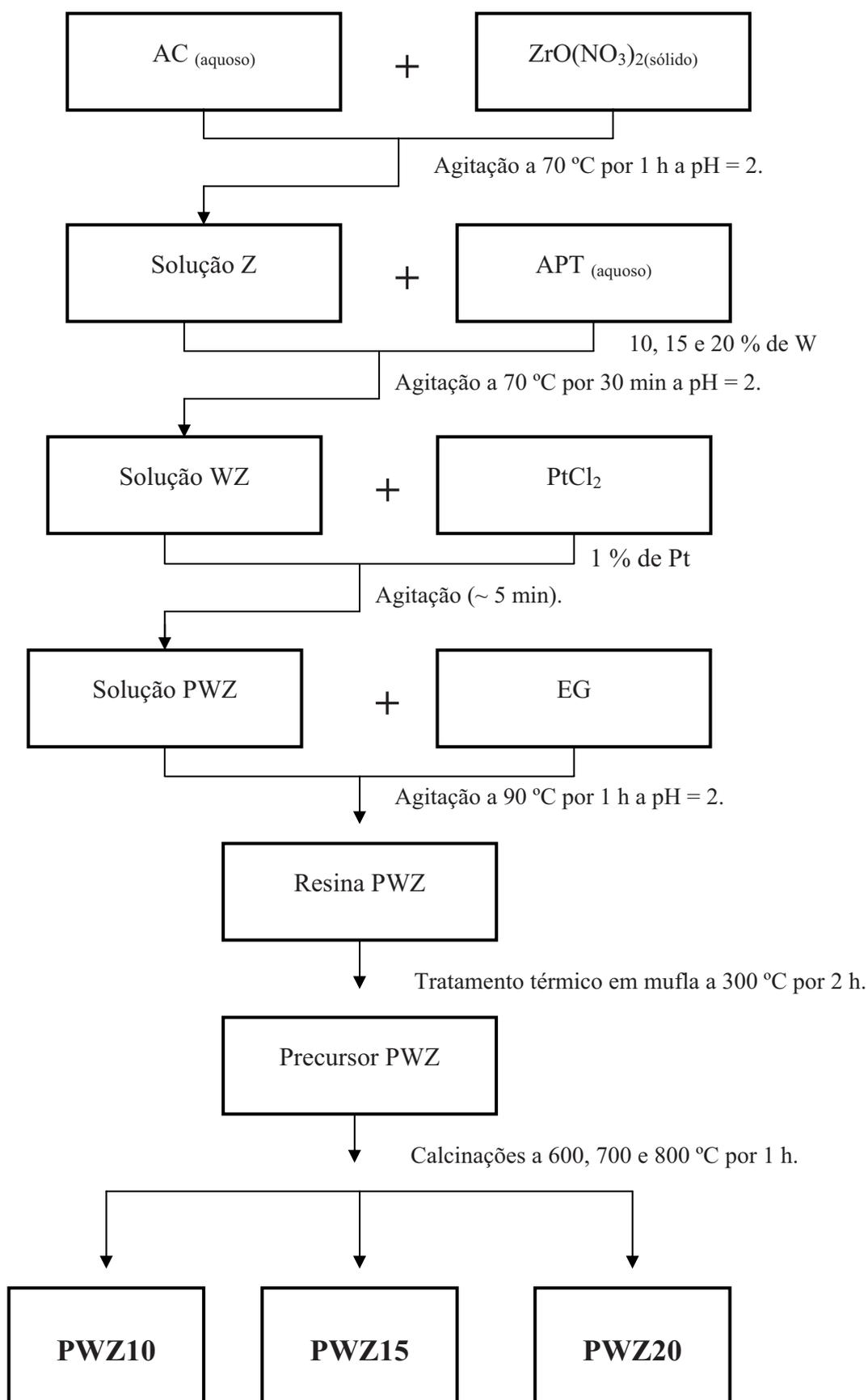
Reagente	Procedência	Pureza (%)
Paratungstato de amônio/ 5(NH ₄) ₂ O ₁₂ WO ₃ 5H ₂ O (APT)	Aldrich	99,99
Hetpamolibidato de amônio/ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O (HMA)	Aldrich	99,0
Hidróxido de zircônio/ Zr(OH) ₄	Aldrich	97,00
Nitrato de zirconila/ ZrO(NO ₃) ₂ x H ₂ O	Aldrich	NE
Cloreto de platina/ PtCl ₂	Aldrich	99,9+
Ácido cítrico/ C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O (AC)	Vetec	99,50
Etileno glicol/ C ₂ H ₆ O ₂ (EG)	Vetec	99,50

NE = não especificado

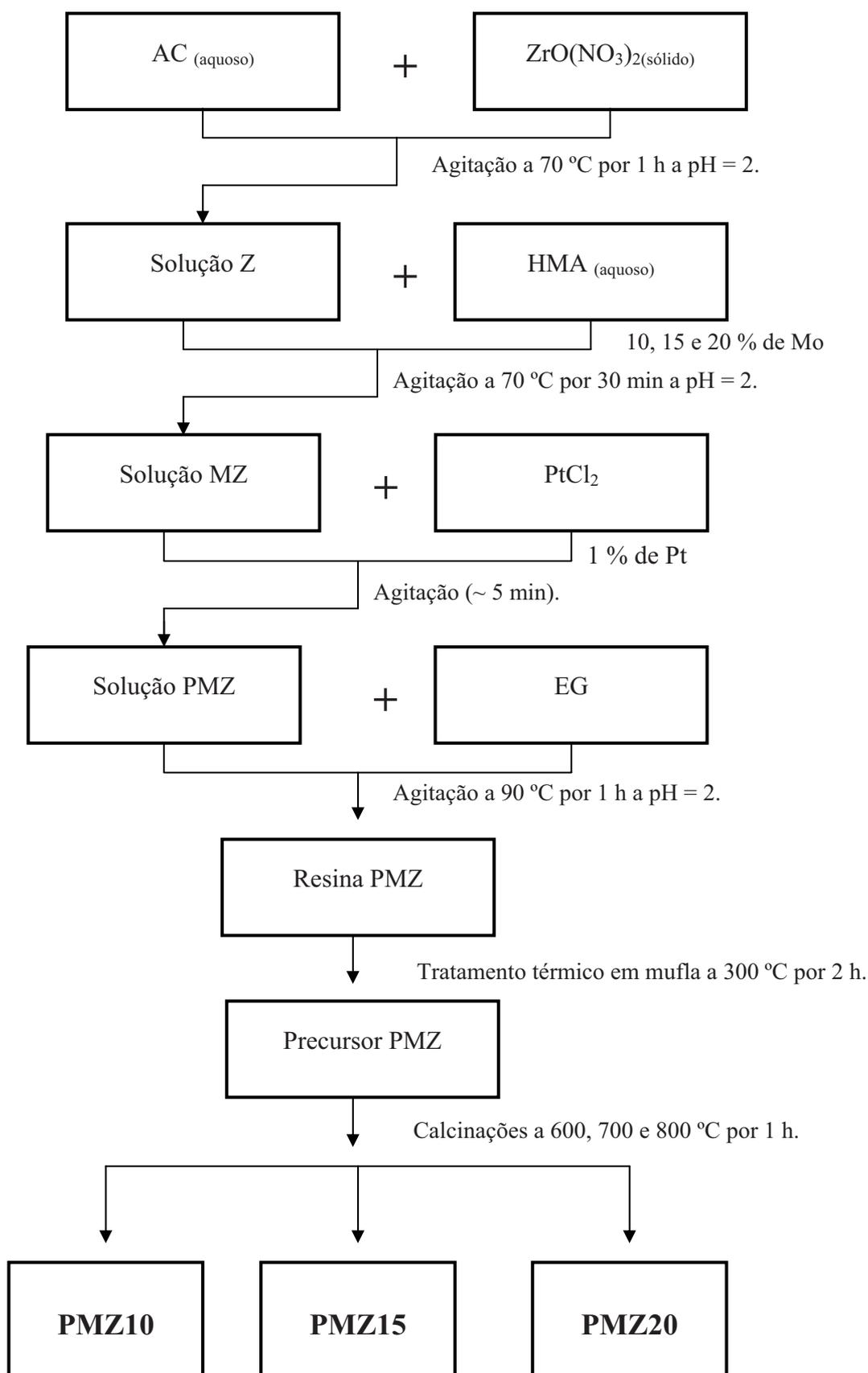
3.2. Síntese dos catalisadores

Os catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ e Pt/MoO_x-ZrO₂ foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Este método permite um considerável controle estequiométrico, reprodutibilidade e homogeneidade quando comparados aos métodos tradicionais. Estas características são relevantes no que diz respeito à determinação das propriedades catalíticas, eletrônicas e magnéticas destes materiais.

O procedimento consistiu em primeiramente preparar-se uma solução aquosa de APT e outra de HMA (precursores dos metais), as quais foram mantidas sob agitação a uma temperatura de 50-60 °C por 30 minutos. Paralelamente foi preparado uma solução de ácido cítrico a qual foi mantida sob agitação a uma temperatura de 60-70 °C por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se o nitrato de zirconila sólido a solução de ácido cítrico (proporção molar Zr-AC = 1:2) e manteve-se o sistema sob agitação a 60-70 °C por 1 hora a pH = 2. A este sistema adicionou-se a solução dos metais e manteve-se o sistema sob agitação a mesma temperatura por 30 minutos. O cloreto de platina (II) sólido foi adicionado ao sistema e mantido sob as mesmas condições por mais 5 minutos. Em seguida a temperatura foi elevada a 80-90 °C e o etilenoglicol foi adicionado na proporção de AC:EG de 60:40 (mássica). O sistema foi mantido nesta temperatura por 1 hora resultando na formação de um gel que foi submetido a tratamento térmico num forno mufla para obtenção dos pós precursores denominados de PWZ para os materiais contendo tungstênio e PMZ para os materiais contendo molibdênio. O tratamento térmico destas amostras foi realizado de acordo com a seguinte programação: (i) 30-100 °C, a 5 °C min⁻¹ e permaneceu a 100 °C por 1 h; (ii) de 100-300 °C, a 10 °C min⁻¹ e permaneceu a 300 °C por 2 h. Em seguida, o material foi resfriado até temperatura ambiente e em seguida foi desagregado e macerado. Após esses tratamentos, os materiais precursores PWZ e PMZ foram calcinados a 600, 700 e 800 °C por 1 hora. Os Fluxogramas 3.1 e 3.2 mostram as principais etapas de preparação das amostras PWZ e PMZ, respectivamente e a Figura 3.1 mostra as programações seguidas para obtenção dos pós precursores e dos catalisadores finais.



Fluxograma 3.1. Etapas para preparação das amostras PWZ pelo método dos precursores poliméricos.



Fluxograma 3.2. Etapas para preparação das amostras PMZ pelo método dos precursores poliméricos.

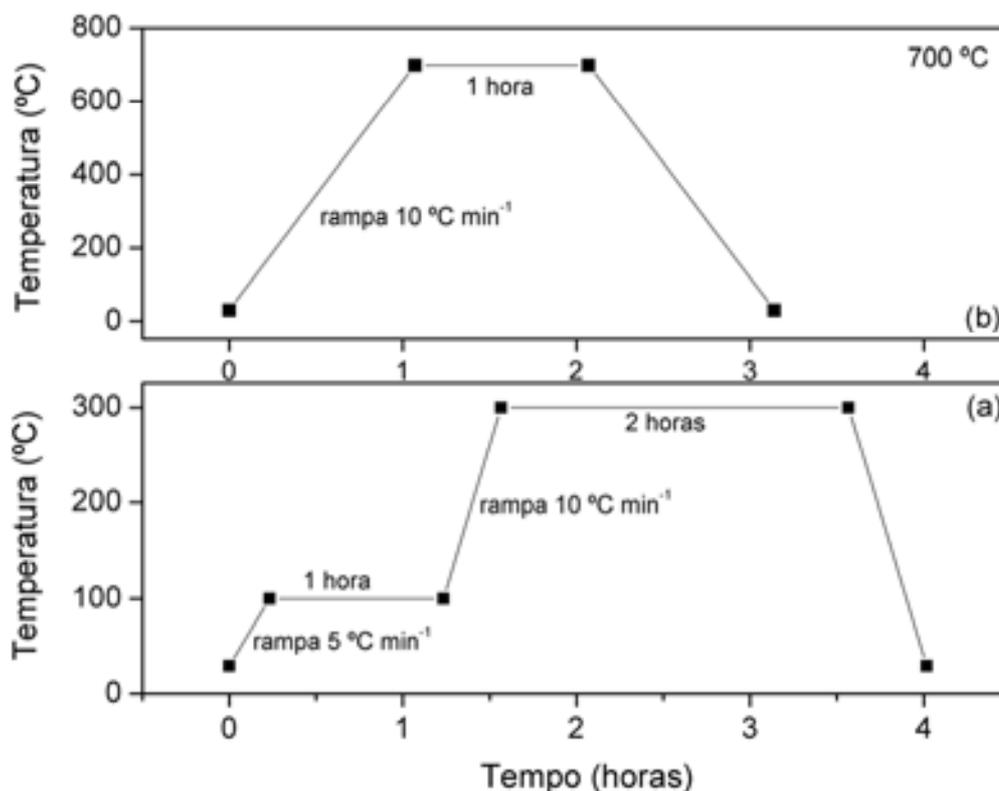
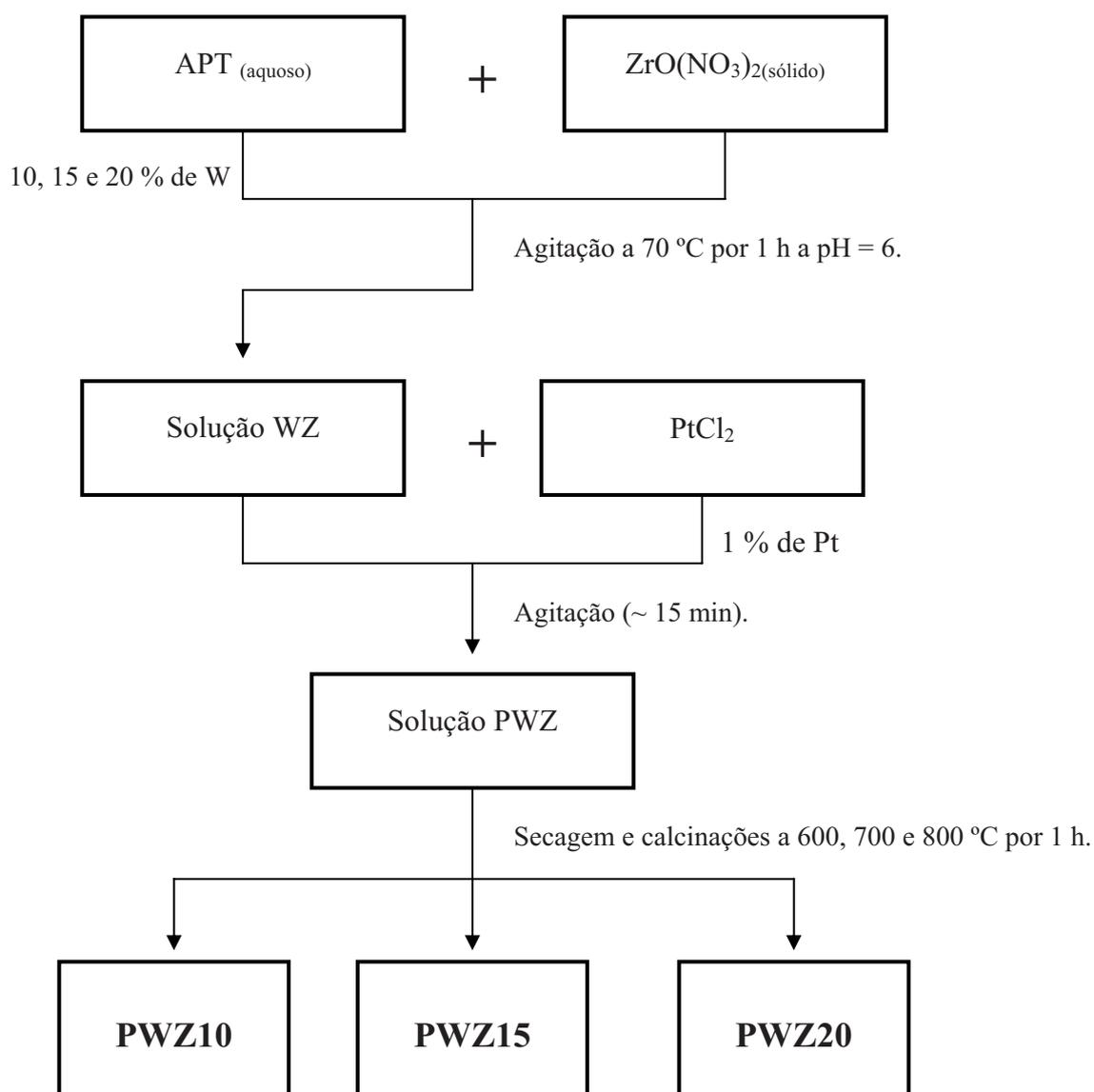


Figura 3.1. Programações para tratamento dos materiais como sintetizados (a) e um exemplo de calcinação das amostras precursoras (b).

Paralelamente ao método de síntese utilizado, os catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ também foram obtidos pelo método de impregnação. O procedimento detalhado pode ser visto no Fluxograma 3.3. Esse método de síntese teve como base a impregnação sucessiva dos precursores de tungstênio e platina sobre a fonte do precursor do suporte. Foram utilizados como precursores o paratungstato de amônio (APT), o nitrato de zirconila e o cloreto de platina. O procedimento consistiu em preparar soluções aquosa de APT com concentração de tungstênio de 10, 15 e 20 %, as quais foram posteriormente adicionadas ao precursor sólido de zircônio. O sistema foi mantido sob agitação a 70 °C por 1 hora a pH = 6. Em seguida, foi adicionado a uma suspensão aquosa contendo 1 % de Pt e subsequente secagem a 70 °C. Essas amostras precursoras foram calcinadas a 600, 700 e 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 1 hora. As amostras calcinadas contendo 10, 15 e 20 % de tungstênio foram classificadas como PWZ10, PWZ15 e PWZ20, respectivamente.



Fluxograma 3.3. Etapas para preparação das amostras PWZ pelo método de impregnação.

3.3. Caracterização dos catalisadores

3.3.1. Difração de raios-X pelo método do pó (DRX)

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras tratadas termicamente e nas amostras calcinadas foram realizadas através da análise de difração de raios-X pelo método do pó. Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu utilizando $\text{CuK}\alpha$ como fonte de radiação, filtro de níquel e 2θ na faixa de 10 a 90°. O percentual das fases tetragonal e monoclinica da zircônia foi determinado de acordo com o método proposto por Vaudagna e colaboradores (1997). Enquanto que a fração volumar da fase monoclinica foi estimada com base no método proposto por Toraya et. Al. (1984). Ambos os métodos utilizam-se das intensidades integradas dos picos (101) da zircônia tetragonal e (111) e (11-1) da zircônia monoclinica. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado de acordo com a equação de Scherre (Lanfredi et al., 2000). As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas usando o catálogo *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*.

3.3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras tratadas termicamente e das amostras calcinadas foram obtidos em um espectrofotômetro ABB BOMER modelo MB104, na região entre 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . O agente dispersante para preparação da mostra foi o KBr e a pastilha foi preparada numa concentração de 1-2 %.

3.3.3. Aálise Térmica (TG/DTA)

As curvas termogravimétricas das amostras tratadas termicamente e das amostras calcinadas foram obtidas em uma termobalança Shimadzu TGA-50, na faixa de 30 a 1000 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em atmosfera de ar, cadinho de platina e utilizando-se cerca de 3 mg de amostra. As curvas DTA das amostras tratadas termicamente e das amostras calcinadas foram obtidas em um

equipamento Perkin-Elmer DTA-1700, na faixa de 30 a 1000 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de ar, cadinho de alumina e utilizando-se cerca de 20 mg de amostra.

3.3.4. Adsorção de nitrogênio

A área superficial específica das amostras calcinadas foram determinadas em um analisador Quanta Chrome NOVA 2000. Antes das análises cerca de 100 mg de cada amostra foi tratada a 100 °C por 1 h sob vácuo. As análises foram realizadas utilizando nitrogênio a 77 K e faixa de p/p_0 de 0,1 a 0,89 com variação de 0,05. Para determinação da área total utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (1938).

3.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV)

A morfologia das amostras calcinadas foi observada através de um microscópio eletrônico de varredura da Philips modelo XL-30 ESEM. Antes das análises as amostras foram aderidas à porta amostra por meio de uma fita de carbono fina, e submetidas a um pré-tratamento que consistiu na deposição de uma nanocamada de ouro fina (espessura de 0,5 nm) para que elas tenham uma condutividade elétrica melhor e, conseqüentemente, uma melhor definição de imagem. As análises foram realizadas com ampliações de faixa de 400 a 40.000 vezes.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons de área selecionada foram realizadas em um equipamento modelo JEOL 2010 operando em 200 kV. A amostra foi preparada partindo de uma suspensão do pó do material em álcool isopropílico e submetida a ultrassom. Uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre com filme de carbono.

3.3.6. Redução a temperatura programada (RTP)

As amostras PWZ com diferentes teores de tungstênio e calcinadas foram caracterizadas pela técnica de redução a temperatura programada em uma termobalança da Mettler TGA/SDTA 851, utilizando-se cerca de 33 mg de amostra em um cadinho de alumina. O procedimento consistiu num prévio tratamento da amostra a 100 °C sob

atmosfera de nitrogênio por 30 minutos. A razão de aquecimento foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Em seguida, o nitrogênio foi substituído por uma mistura de $\text{H}_2\text{-Ar}$ (10 % de H_2) a esta mesma temperatura. O perfil de redução foi então obtido na faixa de 100 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As variações de massa obtidas a partir das curvas termogravimétricas foram relacionadas as diversas etapas de redução dos óxidos metálicos presentes nas amostras.

As amostras PMZ com diferentes teores de molibdênio e calcinadas também foram caracterizadas pela técnica de redução a temperatura programada. Nestes casos, os perfis RTP foram obtidos em unidade de redução a temperatura programada em um reator de quartzo. Primeiramente, a amostra passou por um prévio tratamento a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de helio por 30 minutos. As reduções foram conduzidas em uma unidade da Micromeritics modelo Autochem II 2920, sob fluxo de uma mistura gasosa $\text{H}_2\text{-Ar}$ (10 % H_2) a 30 mL min^{-1} . A taxa de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo o intervalo de temperatura de 100 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a quantidade de amostra utilizada para análise foi de aproximadamente 20 mg.

3.3.7. Determinação da acidez total dos catalisadores

A caracterização dos centros ácidos dos catalisadores PWZ e PMZ foi realizada pelo método de adsorção de uma base seguido de desorção por aumento progressivo da temperatura (Pedrosa, 2003; Pedrosa et al., 2005; Souza, 2001). A base utilizada foi a n-butilamina. Inicialmente, as amostras dos catalisadores foram ativadas em atmosfera de ar a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos; em seguida, a temperatura foi reduzida a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as amostras agora foram reduzidas sob fluxo de uma mistura gasosa $\text{H}_2\text{-Ar}$ (1,55 % H_2) a 30 mL min^{-1} por 2 horas. Ao passar esta etapa, a temperatura foi reduzida para $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de N_2 e, imediatamente após atingir essa temperatura, os vapores de n-butilamina foram arrastados até a amostra sob fluxo de N_2 durante 40 minutos. A determinação da quantidade de base retida em cada faixa de temperatura foi obtida pela análise termogravimétrica. A taxa de aquecimento utilizada foi de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sendo o intervalo de temperatura de 30 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio e vazão de 30 mL min^{-1} . A quantidade de amostra utilizada para análise foi de aproximadamente 10 mg. O sistema utilizado para a saturação das amostras com a n-butilamina é mostrado na Figura 3.2.

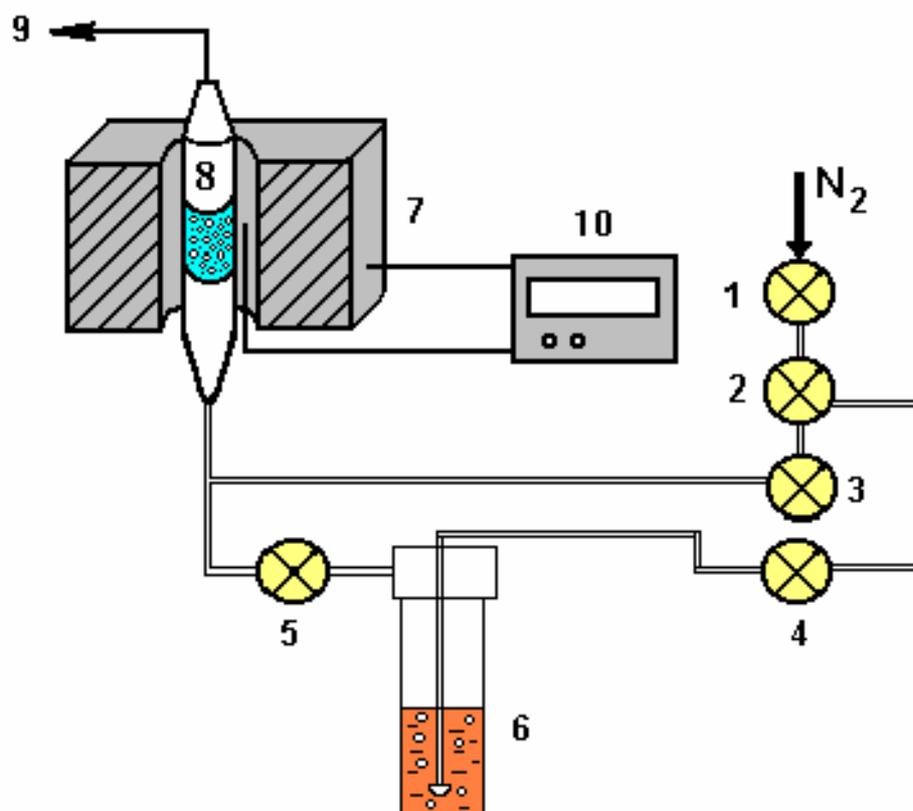


Figura 3.2. Sistema de adsorção de n-butilamina utilizado nas medidas de acidez, com 1 e 2 = válvula para ajuste da vazão de N_2 ; 3, 4 e 5 = válvulas on-off; 6 = saturador contendo n-butilamina, 7 = forno, 8 = reator contendo a amostra, 9 = escape para a capela e 10 = pirômetro.

3.4. Testes catalíticos

3.4.1. Testes de isomerização de n-parafinas

Os testes catalíticos de isomerização de n-parafinas foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica modelo TCAT-10 a pressão atmosférica. Como molécula sonda foi escolhido o n-heptano. Os testes foram conduzidos com todos os catalisadores na forma de pó. Para a realização dos testes cerca de 200 mg de amostra foi introduzida em reator em “U” de vidro pyrex e posteriormente as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 450 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 30 mL min⁻¹. Após atingir 450 °C a amostra permaneceu 30 minutos nessas condições e então foi resfriada até a temperatura reacional de 250 °C em atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 30 mL min⁻¹. Em seguida, a atmosfera de ar foi substituída por hidrogênio onde permaneceu nesta atmosfera por 30 minutos. O n-heptano foi arrastado de um saturador mantido a temperatura ambiente através de uma linha aquecida a 120 °C até o leito catalítico com fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂ até a amostra. Durante a reação o leito catalítico foi mantido a temperatura constante de 250 °C através de um controlador de temperatura COEL HW1500.

A Figura 3.3 mostra o conjunto de programações utilizado durante os testes catalíticos. Os produtos efluentes do reator foram sucessivamente injetados “on-line” por uma válvula de dez vias em um cromatógrafo a gás Varian CP3800 com detector de condutividade térmica em intervalos de 15 minutos até 105 minutos de reação. Os produtos foram separados e analisados numa coluna de sílica fundida de 60 m. A identificação dos produtos foi realizada através da comparação dos tempos de retenção dos analíticos de cada cromatograma com os tempos de retenção de padrões de n-heptano e gás natural, e levando em consideração as ordens de eluição das substâncias através da fase estacionária utilizada na coluna (separação baseada em pontos de ebulição) conforme previsto pelo fabricante. O gás de arraste utilizado foi o H₂. O injetor foi aquecido a 150 °C, o detector a 200 °C e a coluna foi submetida a uma programação linear de temperatura. A quantificação dos cromatogramas foi realizada pelo método de padrões externos analisados na faixa de linearidade do detector conforme recomendado para detectores de condutividade térmica (Lanças, 1993). As

áreas dos picos dos analítos nos cromatogramas foram corrigidas por um fator de correção relacionado ao detector utilizado. A Figura 3.4 mostra um esquema representativo da unidade de avaliação catalítica. A conversão do n-heptano foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$C = ((\sum C_i - C_7) / \sum C_7) \times 100 \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde:

C = Conversão

C_i = composição de determinado produto i na mistura

$\sum C_i$ = somatória de todas as composições dos analítos na mistura

C_7 = composição do n-heptano não convertido

A seletividade dos produtos foi calculada de acordo com a expressão mostrada na Equação 3.2:

$$S_i = \left(\frac{C_i}{\sum C_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde:

S_i = Seletividade ao produto i em %

C_i = composição de um determinado produto i na mistura

$\sum C$ = somatória de todas as composições de produtos

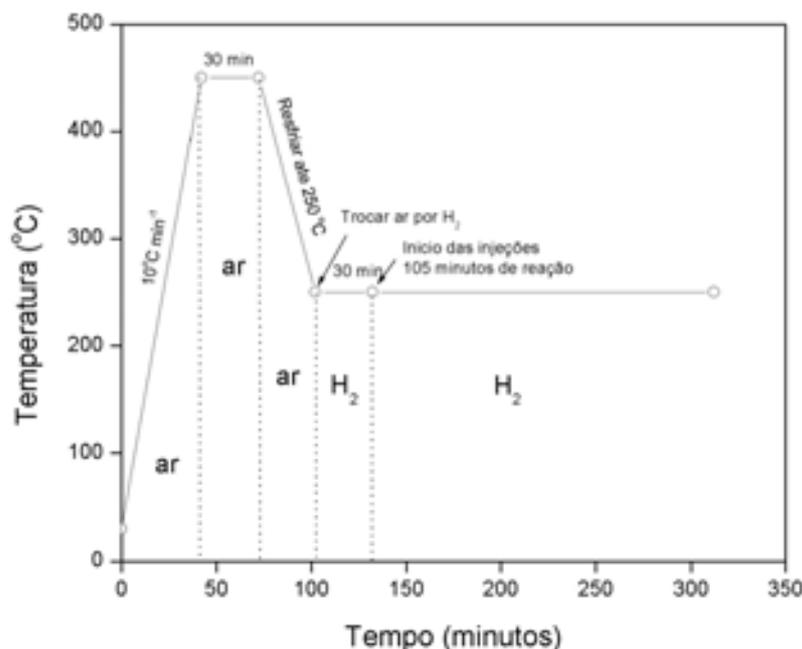
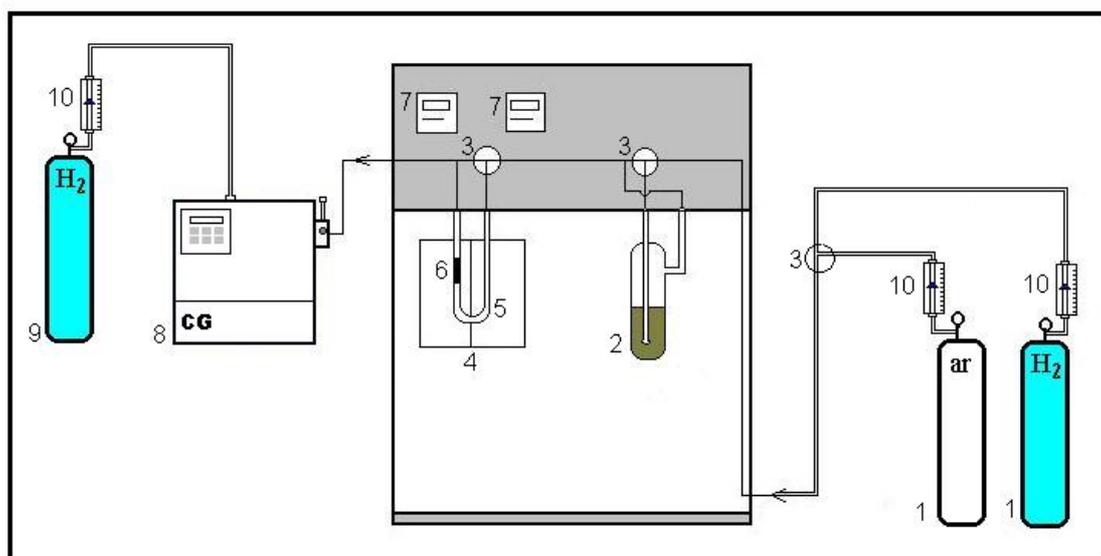


Figura 3.3. Ativação das amostras antes e durante os testes catalíticos.



Legenda

- | | | |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 Gases para o processo | 5 Reator | 8 Cromatógrafo |
| 2 Saturador contendo o n-heptano | 6 Leito catalítico | 9 Gás para o cromatógrafo |
| 3 Válvulas | 7 Medidor de temperatura | 10 Medidor de fluxo |
| 4 Forno | | |

Figura 3.4. Esquema da unidade de avaliação catalítica.

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

4.1. Caracterização dos materiais tratados termicamente a 300 °C

4.1.1. Análise Térmica

As curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial dos materiais precursores (materiais tratados termicamente a 300 °C) foram obtidas com o objetivo de se determinar a melhor faixa de temperatura de calcinação desses precursores a fim de se obter os catalisadores finais. Além das curvas TG e DTA também foram obtidos os espectros FTIR e os difratogramas de raios-X com o objetivo de evidenciar a decomposição dos precursores e a formação das fases cristalinas desejadas. As Figuras 4.1 a 4.6 mostram as curvas TG, DTG e DTA para os materiais tratados termicamente. Em geral, pode-se observar que todas as amostras da mesma série mostraram resultados similares. De acordo com os resultados das curvas TG/DTG dos materiais PWZ, a completa decomposição dos precursores utilizados durante a síntese (reagentes) ocorre na faixa de 30 a 600 °C seguida pela formação do Pt/WO_x-ZrO₂. Os materiais perdem cerca de 30 % de sua massa inicial nessa faixa de temperatura. Já no caso dos materiais PMZ, a completa decomposição só ocorre a aproximadamente 600 °C. Nestas amostras também foi observada uma segunda perda de massa na faixa de 790 a 900 °C, a qual esta relacionada com a sublimação do óxido de molibdênio. Segundo resultados previamente discutidos na literatura (Stecher, 1965), a sublimação de óxidos de molibdênio ocorre na faixa de 700-1100 °C.

A decomposição dos precursores das amostras PWZ foi evidenciada curvas DTA por um pico endotérmico largo e não muito bem definido a aproximadamente 270 °C o qual pode ser atribuído a decomposição dos precursores. Nas amostras PMZ esse pico foi observado a maiores temperaturas (300 °C). As curvas DTA das amostras PWZ e PMZ demonstraram uma mudança na linha de base sem picos a altas temperaturas (700-900 °C), a qual pode estar relacionada com mudanças no estado de oxidação do tungstênio e do molibdênio dentro da matrix (possivelmente de +5 para +6 no caso do tungstênio, e +4 para +6 no caso do molibdênio). De acordo com os resultados das curvas TG e DTA, pode-se concluir que no material não calcinado, a cristalização das fases dos óxidos de tungstênio, molibdênio e zircônio ocorre a temperaturas superiores a

550 °C. Como a completa decomposição dos precursores só ocorreu a temperaturas superiores a 550 °C, os materiais foram calcinados a 600, 700 e 800 °C.

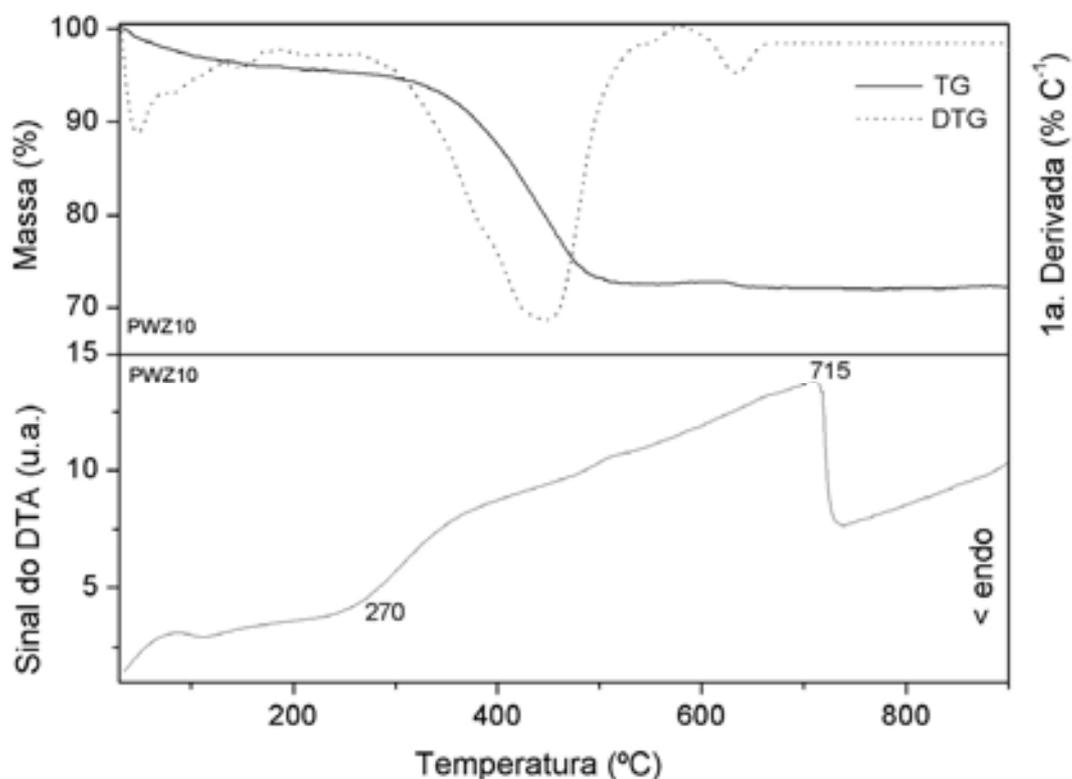


Figura 4.1. Curvas TG, DTG e DTA do material PWZ10 como sintetizado.

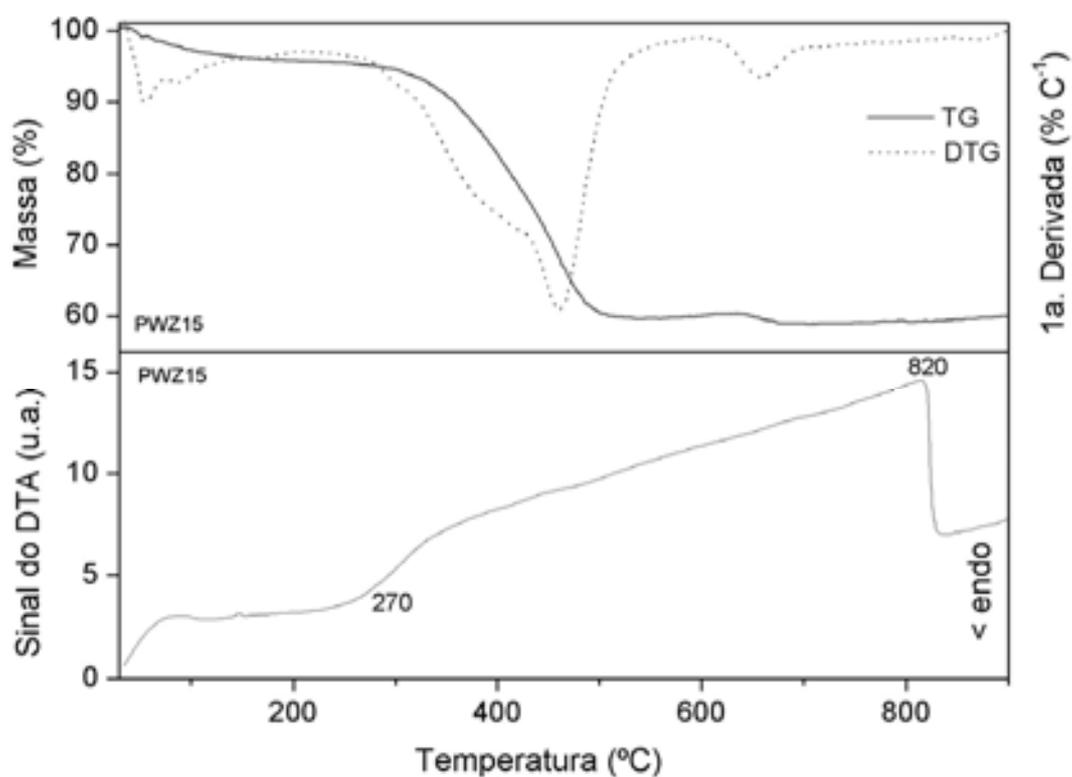


Figura 4.2. Curvas TG, DTG e DTA do material PWZ15 como sintetizado.

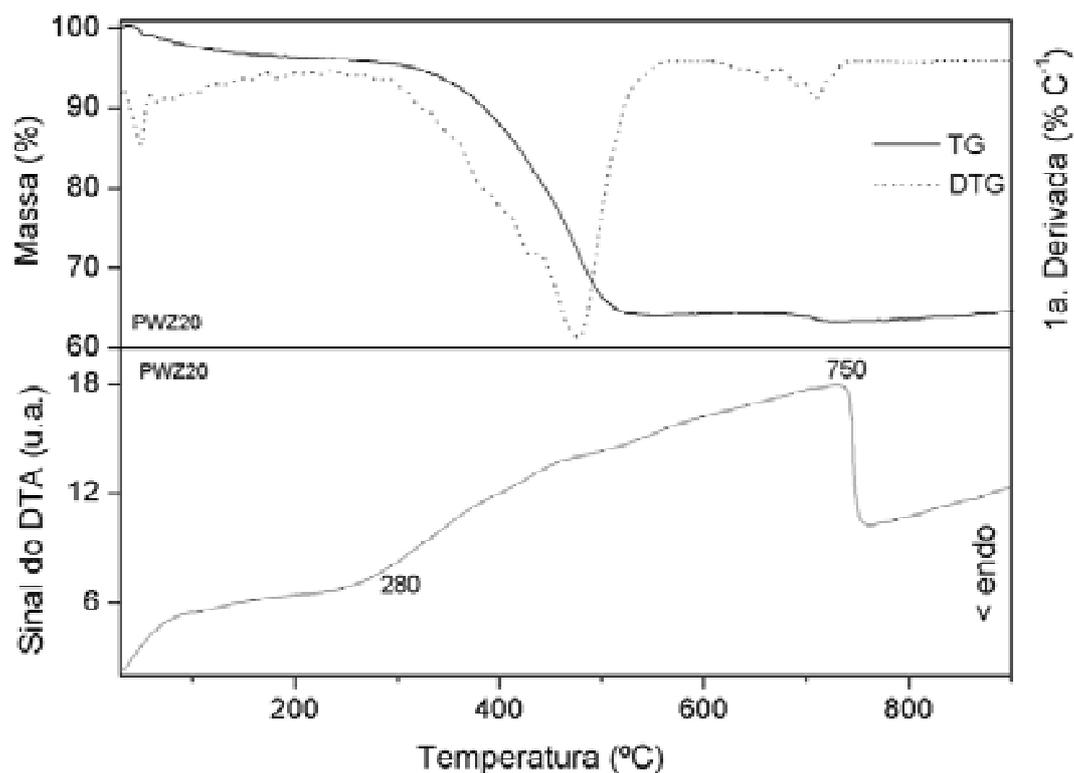


Figura 4.3. Curvas TG, DTG e DTA do material PWZ20 como sintetizado.

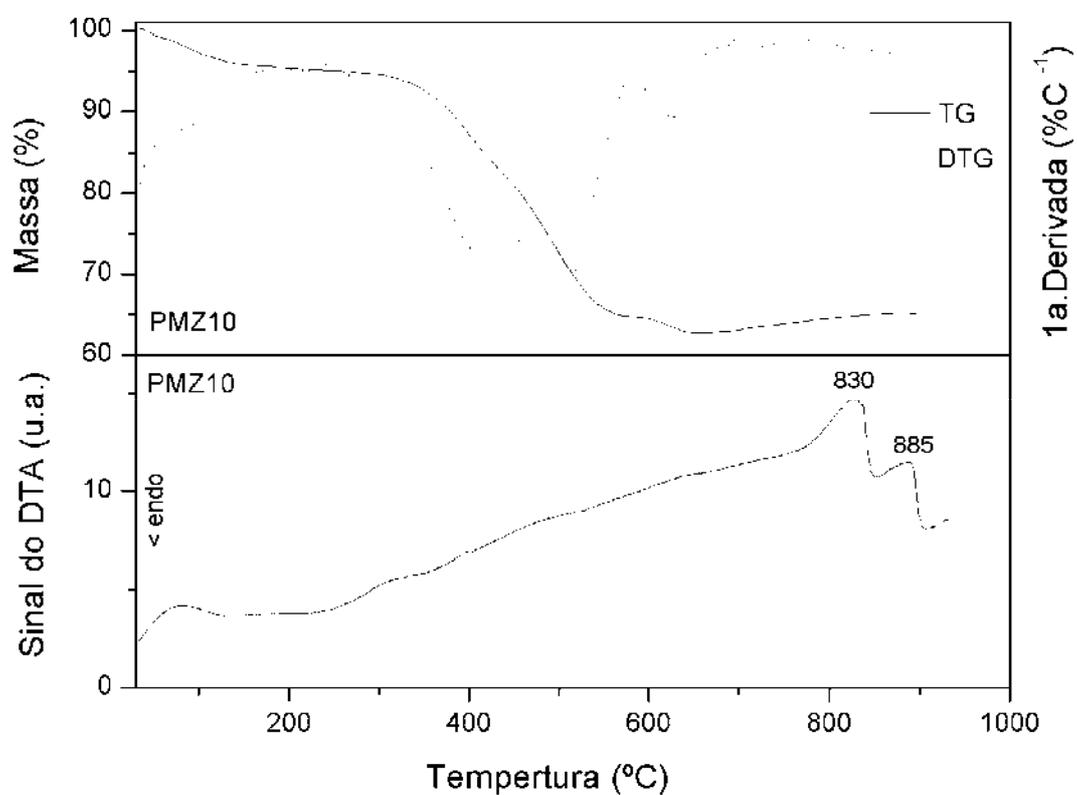


Figura 4.4. Curvas TG, DTG e DTA do material PMZ10 como sintetizado.

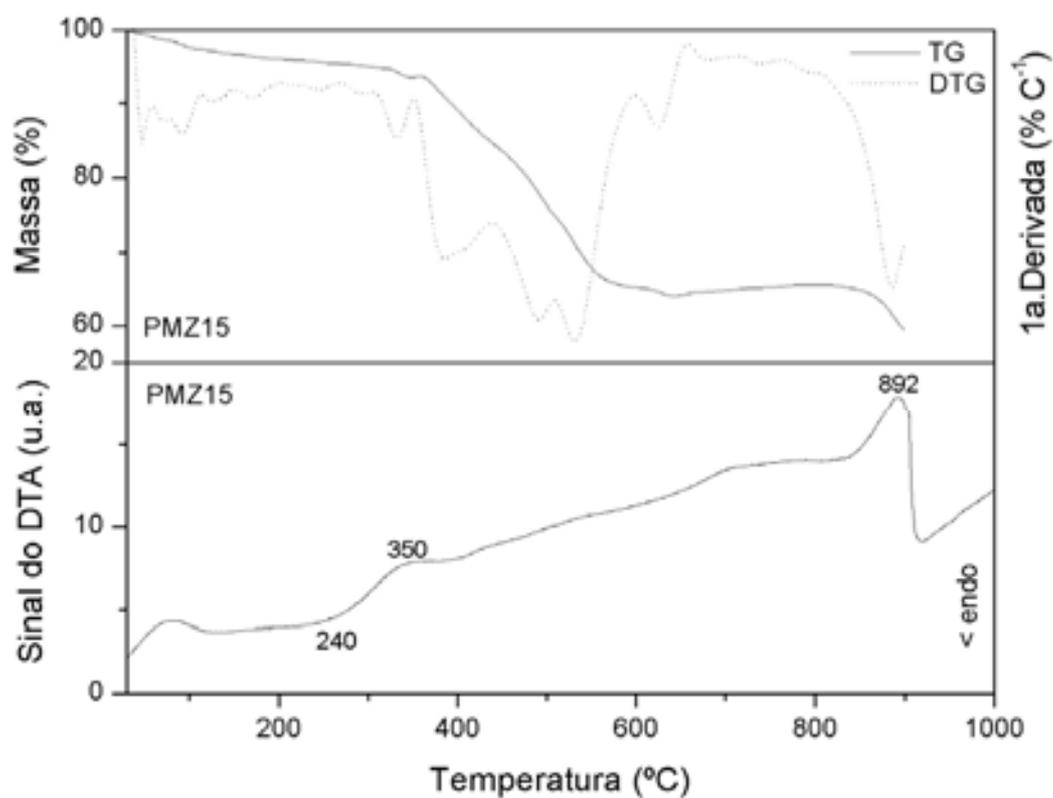


Figura 4.5. Curvas TG, DTG e DTA do material PMZ15 como sintetizado.

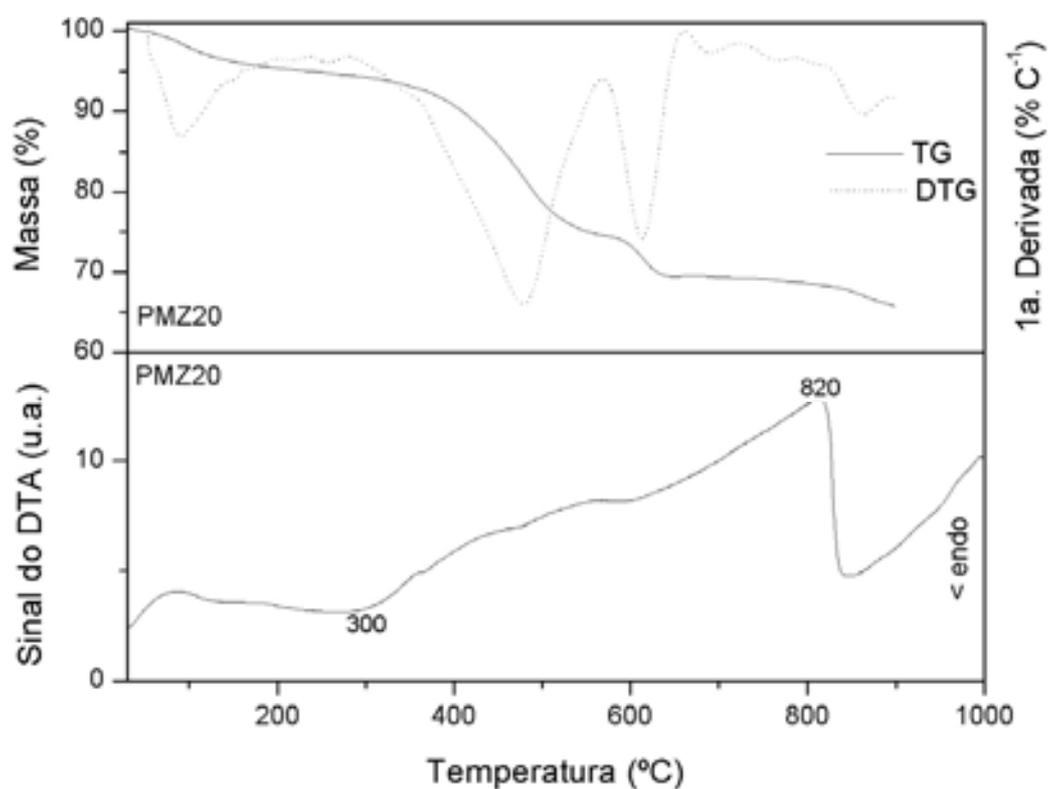


Figura 4.6. Curvas TG, DTG e DTA do material PMZ20 como sintetizado.

4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos precursores foram obtidos com o objetivo de realizar uma prévia caracterização destes precursores através das principais bandas de cada um deles. Através dos resultados dos espectros FTIR, também é possível sugerir se a temperatura de calcinação escolhida foi adequada ou não, pois após a calcinação deverá ocorrer a decomposição dos precursores e desaparecer as principais bandas relacionadas a eles. As Figuras 4.7 e 4.8 mostram os espectros de absorção na região do infravermelho para os materiais tratados termicamente. Todas as amostras exibiram espectros similares. Em todos os espectros foi observada uma banda muito larga em torno de 3300 cm^{-1} , a qual é atribuída a estiramento das ligações OH referentes a moléculas de águas coordenadas aos metais e/ou aos citratos coordenados aos metais. Outras duas bandas também foram observadas a 1406 e 1548 cm^{-1} . As bandas observadas a 1406 e 1548 cm^{-1} são atribuídas as vibrações do grupo carboxilato (COO^-) coordenado ao zircônio (Zr-O) e/ou ao tungstênio (W-O), no caso das amostras PWZ e/ou ao molibdênio (Mo-O), no caso das amostras PMZ (Nakamoto, 1978; Dyer, 1977). Estes grupos carboxilatos (COO^-) são provenientes do ácido cítrico usando durante a síntese dos precursores dos catalisadores bifuncionais. Os íons carboxilatos (COO^-) podem estar não coordenados, coordenados como ligantes monodentado, bidentados ou ainda em ponte entre dois átomos metálicos. A forma de coordenação depende tanto da natureza do íon metálico como também do pH do meio reacional. Uma das formas de determinar o modo de ligação metal-carboxilato presente em óxidos metálicos foi proposto por Nakamoto (1977) e estudado por Fernandes (2002) quando preparou óxidos mistos pelo mesmo método proposto neste trabalho. O método baseia-se na diferença entre as frequências de estiramento assimétrico e simétrico dos íons carboxilato ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$). O íon livre apresenta $\Delta\nu$ igual a 80 ($\Delta\nu = 80$); Quando $\Delta\nu > 80$ é um indicativo que o íon carboxilato está coordenado ao íon metálico de uma forma monodentada. Se $\Delta\nu < 80$, a coordenação é bidentada. Quando ocorre a formação de ponte, os valores de $\Delta\nu$ encontram-se próximos aos valores do íon livre. As bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato e as diferenças entre elas estão mostradas na Tabela 4.1. De acordo com estes resultados, pode-se sugerir que a coordenação dos grupos carboxilatos ocorre na forma monodentada.

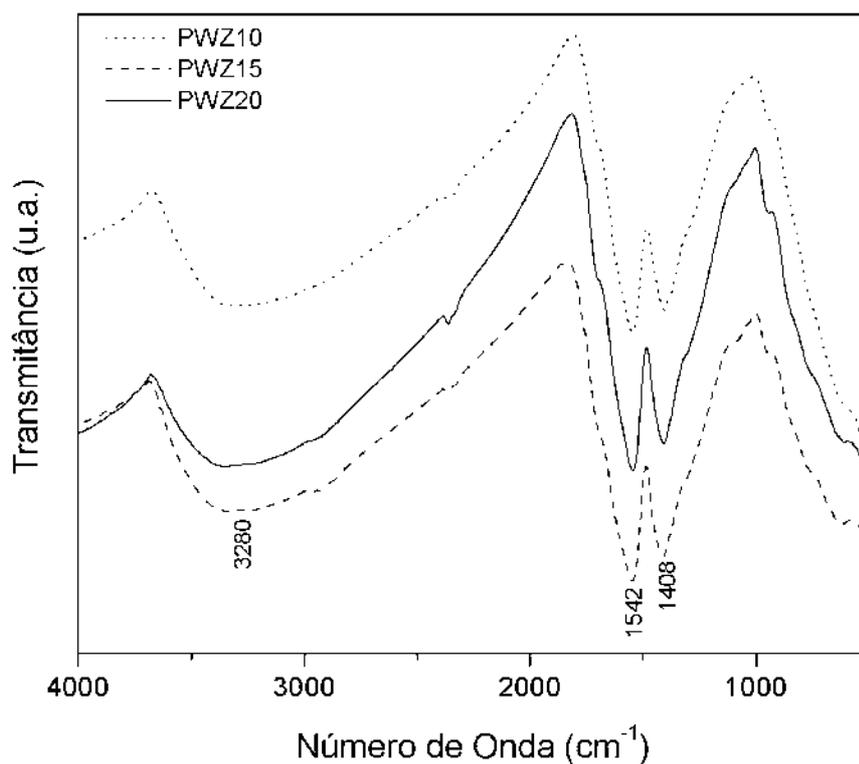


Figura 4.7. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais PWZ (W = 10, 15 e 20) como sintetizado.

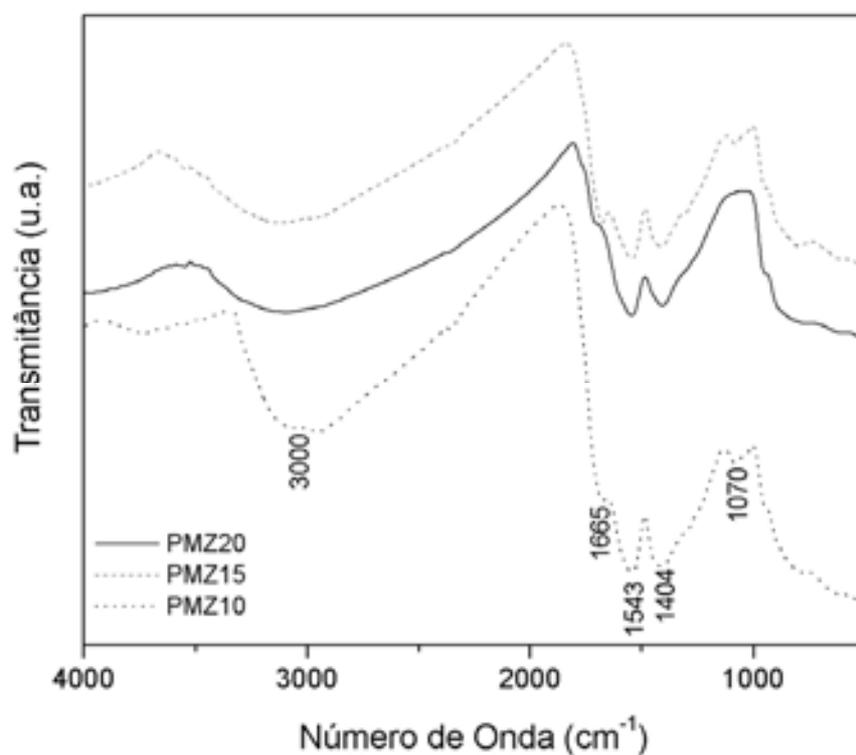


Figura 4.8. Espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais PMZ (Mo = 10, 15 e 20) como sintetizado.

Tabela 4.1. Atribuição das principais bandas de absorção dos materiais PWZ e PMZ (W ou Mo = 10, 15 e 20) tratados termicamente a 300 °C.

Amostra	vas(COO ⁻)	vs (COO ⁻)	$\Delta\nu$
PWZ10	1545	1402	143
PWZ15	1549	1408	141
PWZ20	1549	1406	143
PMZ10	1543	1404	139
PMZ15	1540	1403	137
PMZ20	1541	1415	126

4.1.3. Difração Raios-X pelo Método do Pó

Os difratogramas de raios-X dos materiais PWZ e PMZ tratados termicamente a 300 °C revelaram a presença de um material amorfo (Figura 4.9 a 4.10). De acordo com os resultados TG e DTA do material não calcinado, a cristalização das fases dos óxidos de tungstênio e zircônio (no caso das amostras PWZ) só ocorre a temperaturas superiores a 550 °C e das fases dos óxidos de molibdênio e zircônio (no caso das amostras PMZ) só ocorre a temperaturas superiores a 600 °C. Como a completa decomposição dos precursores só ocorreu a temperaturas superiores a 550 °C (no caso das amostras PWZ) e a 600 °C (no caso das amostras PMZ), os materiais foram calcinados acima destas temperaturas. Embora os difratogramas não tenham mostrado picos referentes as fases dos óxidos de tungstênio, molibdênio e zircônio, um pico de difração referente a fase de platina metálica já foi detectado a $2\theta = 39,8^\circ$, o que é um indicativo de que, durante o processo de síntese, já é obtido a platina metálica. Esse pico é bem mais intenso nas amostras PMZ do que nas amostras PWZ.

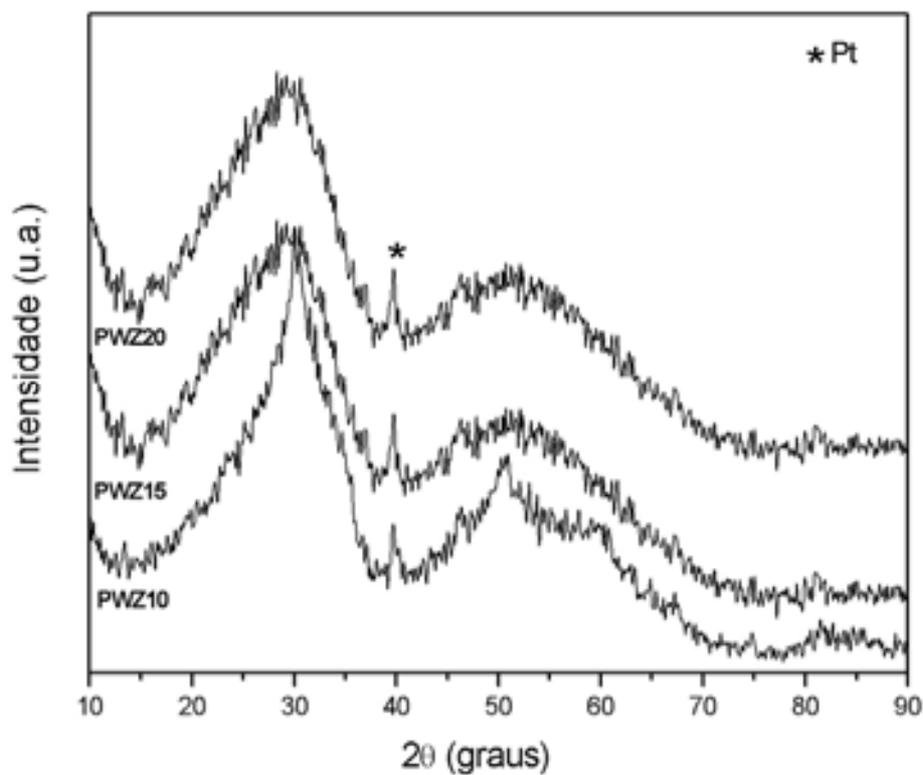


Figura 4.9. Difratomogramas de raios-X para as amostras PWZ (W =10, 15 e 20 %) tratadas termicamente a 300 °C.

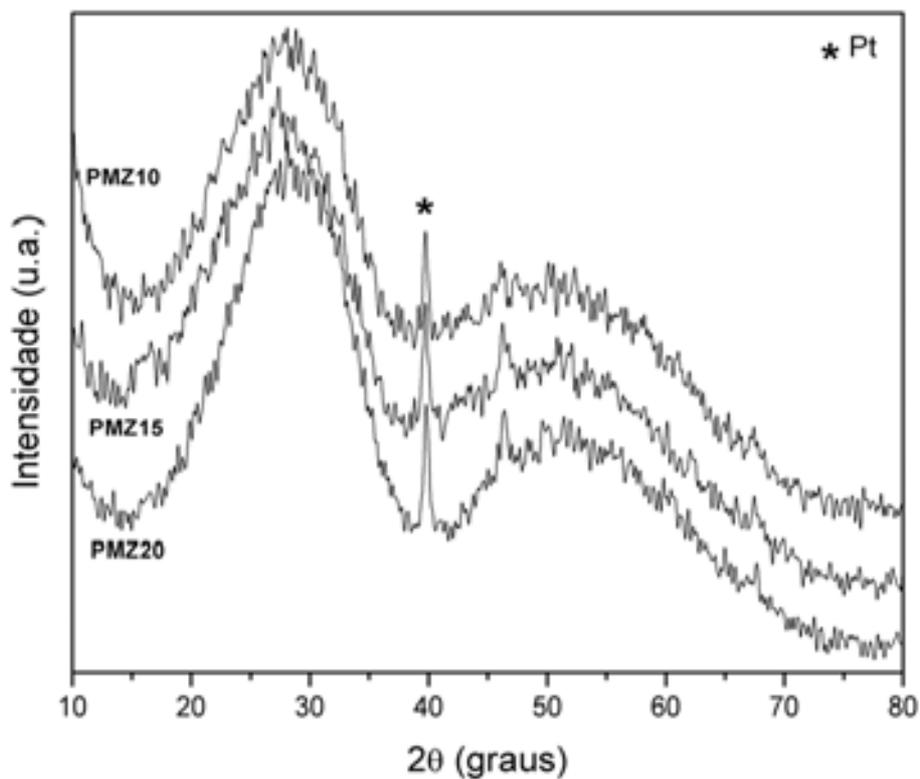


Figura 4.10. Difratomogramas de raios-X para as amostras PMZ (Mo =10, 15 e 20 %) tratadas termicamente a 300 °C.

4.2. Caracterização Estrutural dos Catalisadores

A caracterização estrutural dos catalisadores bifuncionais foi realizada por difração de raios-X pelo método do pó e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Primeiramente foram obtidos os difratogramas de raios-X do óxido de zircônio (ZrO_2), do óxido de tungstênio (WO_3) e do óxido de molibdênio (MoO_3), os quais foram obtidos sob as mesmas condições de calcinação dos catalisadores bifuncionais. Estes resultados encontram-se no Anexo (Capítulo 7) e serão usados como evidência do efeito dos óxidos de tungstênio e molibdênio em modificar a estrutura cristalográfica do suporte. Paralelamente ao método de síntese utilizado, os catalisadores bifuncionais PWZ também foram obtidos pela rota clássica de síntese (método de impregnação) e caracterizado por DRX, SSA e testes catalíticos com o objetivo de verificar o efeito do método de síntese na formação das diferentes fases cristalinas, na área superficial e, conseqüentemente, na atividade catalítica.

4.2.1. Difração de Raios-X pelo Método do Pó

Nas Figuras 4.11 a 4.13 podem ser vistos os difratogramas de raios-X dos catalisadores bifuncionais PWZ10, PWZ15 e PWZ20 preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 600, 700 e 800 °C. A formação de fases cristalinas foi observada em todos os catalisadores PWZ calcinados a diferentes temperaturas. Os difratogramas de raios-X dessas amostras PWZ exibiram os principais picos característicos da fase tetragonal (t) do ZrO_2 e algumas amostras mostraram picos referentes a fase monoclinica (m) do ZrO_2 e a fase monoclinica (m) do WO_3 . Os principais picos referentes a fase tetragonal do ZrO_2 foram evidenciados nas amostras pelos máximos de difração a $2\theta = 30,2^\circ$ (plano 101), $35,2^\circ$ (plano 110), $50,3^\circ$ (plano 112) e $60,1^\circ$ (plano 211); A fase monoclinica foi identificada pelos máximos de difração a $2\theta = 28,7^\circ$ (plano 11-1) e $55,9^\circ$ (plano 013). Todos os picos referentes a fase tetragonal e monoclinica do ZrO_2 foram indexados conforme cartas padrão nº 88-1007 e 83-0939 do banco de dados JCPDS. A amostra que exibiu um pequeno pico referente a fase monoclinica do ZrO_2 foi a amostra PWZ20 calcinada a 800 °C.

O óxido de zircônio (ZrO_2) pode ser encontrado em quatro formas diferentes: amorfo, monoclinico, tetragonal e cúbico. Essas formas cristalográficas podem sofrer

transformações entre si dependendo do método de preparação, da temperatura de calcinação e da presença de espécies que podem estabilizar uma destas fases. Segundo vários trabalhos relatados na literatura (Cerrato et al., 1997; Liang et al., 2003), a zircônia pode sofrer transformações entre as fases tetragonal e monoclinica na faixa de temperatura entre 300 e 1200 °C. No caso das amostras utilizadas neste trabalho, pode-se observar que há uma forte dependência da predominância de uma das fases quando se utilizam os óxidos de tungstênio. Quando simplesmente provoca-se a decomposição do precursor nas mesmas condições de calcinação, os difratogramas de raios-X indicam que ocorre predominantemente a formação da fase monoclinica (DRX mostrados no capítulo 7 - Anexo). Já quando o tungstênio entra no sistema, ocorre a estabilização da fase tetragonal.

A decomposição do paratungstato de amônio (precursor do tungstênio utilizado durante a síntese), no sistema em estudo pode gerar óxidos cristalinos de tungstênio, (onde as espécies mais estáveis são o WO_3 e WO_2), óxidos amorfos de tungstênio (WO_x) ou o tungstênio pode formar óxidos mistos com o suporte do tipo $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$. No caso das amostras PWZ utilizadas neste trabalho, a presença do WO_3 foi detectada na amostra PWZ20 calcinada a 700 °C e nas amostras PWZ15 e PWZ20 calcinadas a 800 °C. Nestas amostras a estrutura WO_3 foi caracterizada por picos com $2\theta = 23,2^\circ$ (plano 001), $23,6^\circ$ (plano 020), $24,3^\circ$ (plano 200), $26,5^\circ$ (plano 120) e $34,1^\circ$ (plano 201). A indexação das reflexões referentes ao óxido de tungstênio (WO_3) indicou a formação deste óxido com célula unitária monoclinica, conforme ficha padrão nº 75-2072 do banco de dados JCPDS. Neste caso, a formação dos cristalitos WO_3 sobre a zircônia só ocorre para altos teores de tungstênio ($\geq 15\%$) e para altas temperaturas de calcinação ($\geq 700^\circ\text{C}$). Este resultado sugere como o método de síntese influencia na formação das espécies WO_3 na superfície do ZrO_2 . Gregório e colaboradores (2004) estudaram a síntese de catalisadores do tipo $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ e concluíram que os cristalitos WO_3 apenas aparecem nas amostras quando o carregamento de tungstênio é maior do que o recobrimento da monocamada. Outros trabalhos (Boyse et al., 1997; Santiesteban et al., 1997; Signoreto et al., 1998; Vaudagna et al., 1997 e 1998;) relatam que o aparecimento dos cristalitos WO_3 não é função apenas do teor inicial de tungstênio, mas o aparecimento destes cristalitos também pode ser influenciado pelo método de síntese e pela temperatura de calcinação. Esse é o caso dos catalisadores bifuncionais PWZ preparados pelo método dos precursores poliméricos. Tanto o teor de tungstênio, quanto a temperatura de calcinação exerce uma influência na formação da fase WO_3 . Um outro

resultado interessante que temos observado na literatura é que nos catalisadores PWZ com diferentes teores de tungstênio e calcinada a diferentes temperaturas, após a síntese e calcinação não é obtido apenas cristaltos WO_3 suportado no óxido de zircônio, mas, após a síntese também é obtido óxidos WO_x amorfo suportado no óxido de zircônio. Essas espécies podem ser monoméricas ou poliméricas tetraedralmente e octaedralmente coordenadas. Portanto, nas amostras que não exibem picos referentes ao WO_3 , o tungstênio encontra-se como espécies WO_x . O que também reforça essa idéia é que nos difratogramas mostrados nas Figuras 4.11 a 4.13 não foram identificados picos referentes as fases WO_2 ou $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$.

A presença da fase de platina metálica suportada no óxido de zircônio modificado pelo óxido de tungstênio ($\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$) foi observada, embora a platina esteja em pequenas quantidades. Nestas amostras a fase cristalina da platina metálica foi identificada por dois principais picos com $2\theta = 39,9^\circ$ (plano 111) e $67,5^\circ$ (plano 220). Todas as reflexões foram indexadas conforme ficha padrão nº 87-0647 e foi atribuída a célula unitária cúbica. A presença de espécies de platina metálica também tem sido encontrada em outros trabalhos da literatura onde a platina foi adicionada antes da calcinação (Vaudagna et al., 1997). Estudos realizados por Comeli et al. (1997) concluíram que nestes casos o tungstênio provoca modificações eletrônicas e/ou estéricas nas partículas de platina nos materiais do tipo $\text{Pt/WO}_x\text{-ZrO}_2$. Durante a decomposição do precursor de platina em atmosfera oxidante é de se esperar que se formem óxidos de platina (PtO ou PtO_2). Nos difratogramas DRX mostrados nas Figuras 4.11 a 4.13 não foram observados picos referentes a fase cristalina de óxidos de platina (PtO ou PtO_2). Neste caso, isso pode ter ocorrido por vários motivos: (a) os óxidos podem ter sido formados, mas se encontram na forma amorfa (neste caso as análises DRX não são indicadas para identificação); (b) podem existir óxidos cristalinos, mas formaram-se pequenas partículas o que também dificulta sua identificação por DRX, já que nestes, casos os picos se confundiriam com a radiação de fundo; (c) os óxidos de platina formados podem ter sido decomposto durante a calcinação; (d) existe também a possibilidade de não ter sido formado óxidos de platina. Uma análise que será discutida mais adiante (RTP), sugere com mais proximidade a ocorrência ou não desta fase.

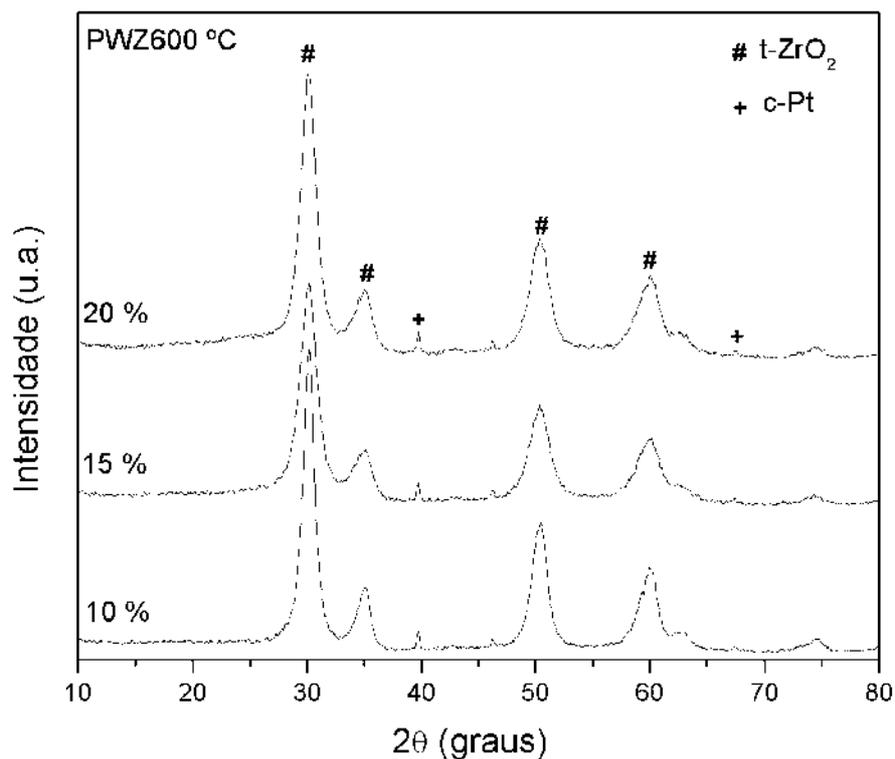


Figura 4.11. Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP).

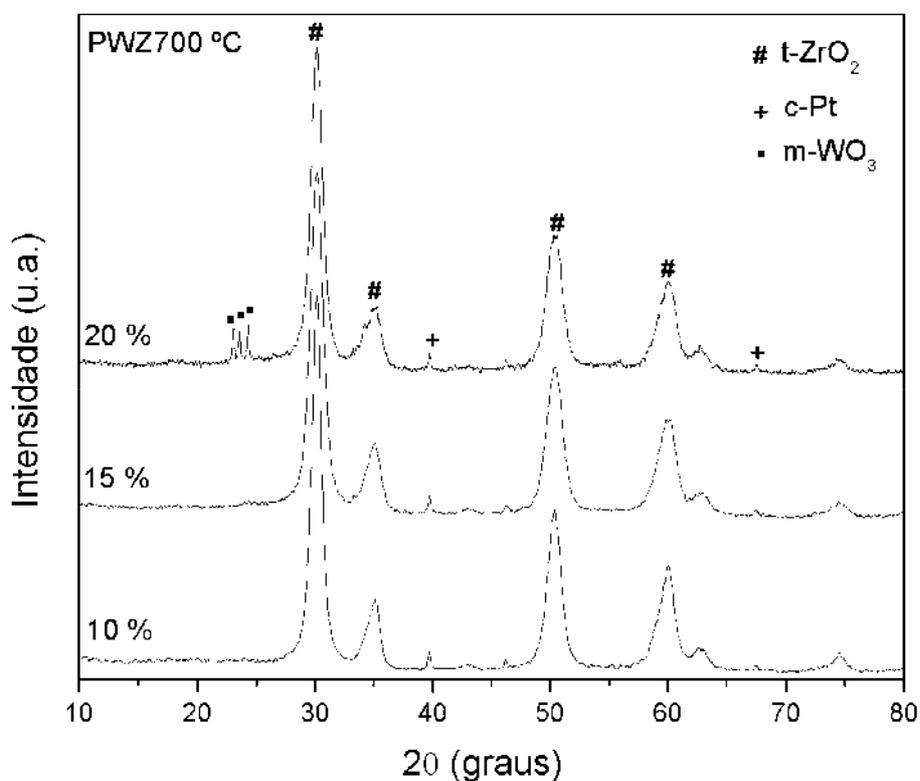


Figura 4.12. Difratogramas de raios-X para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP).

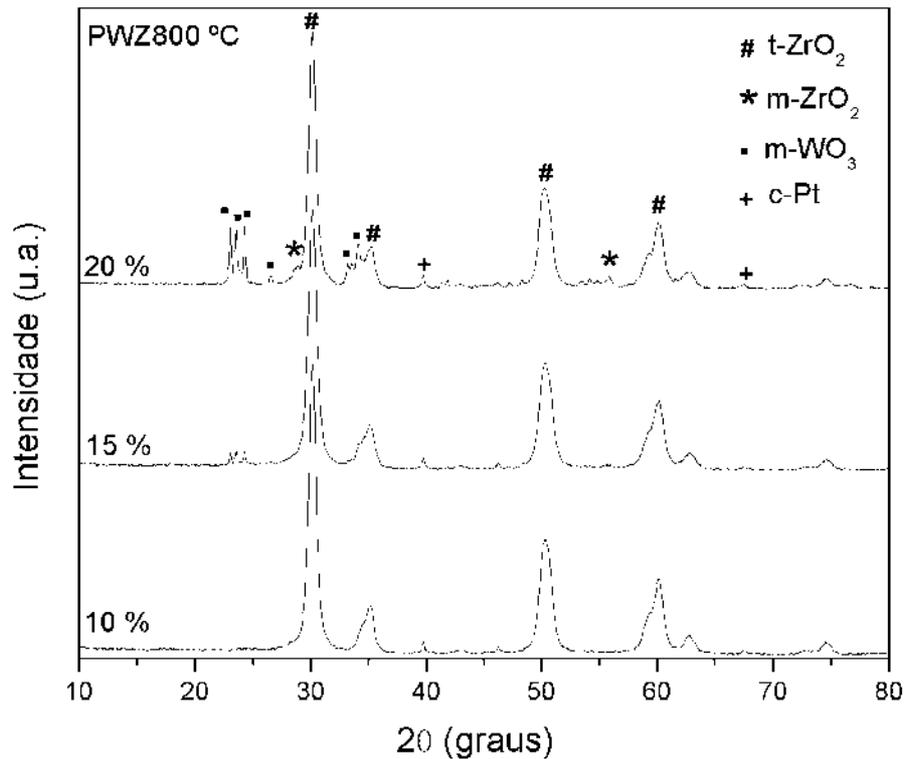


Figura 4.13. Difratomogramas de raios-X para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP).

O percentual da zircônia tetragonal (Zt) nas amostras PWZ com diferentes teores de tungstênio e calcinadas a diferentes temperaturas foi determinado de acordo com a seguinte expressão (Vaudagna et al., 1997 e 1998):

$$Zt (\%) = 100 \cdot \alpha \cdot It / (Im + \alpha \cdot It) \quad (4.1)$$

Onde: Zt = fração de zircônia tetragonal;

$$\alpha = 0,81;$$

It = Intensidade integrada do pico (101) da zircônia tetragonal;

Im = Soma das intensidades integradas dos picos (11-1) e (111) da zircônia monoclinica; O percentual da zircônia monoclinica (Zm) foi determinado de acordo com a seguinte expressão:

$$Zm (\%) = 100 - Zt. \quad (4.2)$$

Onde: Zm = fração de zircônia monoclinica;

Esses resultados podem ser vistos na Tabela 4.2. Embora a fase monoclinica seja mais estável do que as outras fases da zircônia nesta faixa de temperatura de estudo, há um grande interesse em obter altas concentrações da zircônia tetragonal. Neste caso, o óxido de tungstênio exerce um papel importante porque inibe as transformações de fase tetragonal-monoclinica da zircônia (Figueiras et al., 2004; Vaudagna et al., 1997; Gregório et al., 2004). Como foi discutido anteriormente, ao calcinar o precursor do óxido de zircônio, observa-se que ocorre a formação predominantemente de zircônia monoclinica (capítulo 7 – Anexos), porém ao adicionar o precursor de tungstênio durante a síntese e calcinação, observa-se que ocorre uma completa estabilização da fase tetragonal, exceto pela amostra com altos teores de tungstênio ($W = 20\%$) e calcinadas a elevadas temperaturas ($T_{\text{calc}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Isso está relacionado com o aumento do tamanho dos cristalitos WO_3 e das espécies poliméricas de tungstênio octaedralmente coordenadas (Gregório et al., 2004). Na Tabela 4.2 também podem ser vistos o diâmetro médio dos cristalitos (D_m) para as diferentes fases contidas nos catalisadores PWZ com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas. Os valores de D_m foram estimados utilizando-se a lei de Scherrer:

$$D = \lambda K / \beta \cos \theta \quad (4.3)$$

Onde: λ = comprimento de onda da radiação = 1,5418;

θ = ângulo de difração com base nos planos (101) da t- ZrO_2 , (001) do m- WO_3 e (111) da c-Pt;

K = constante de Scherrer = 0,89 e

β = largura da meia-altura do pico de difração. O valor de β foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\beta = (\beta_{\text{obs}}^2 - b^2)^{1/2} \quad (4.4)$$

Onde: β_{obs} = FWHM da amostra; b = FWHM do padrão interno ou externo.

De acordo com estes resultados, pode-se observar que o tamanho dos cristalitos é principalmente influenciado pela temperatura de calcinação, ou seja, quando se varia a temperatura de calcinação e se mantém o mesmo teor de tungstênio, o tamanho dos cristalitos referente as fases t- ZrO_2 , m- WO_3 e c-Pt tende a sofrer um pequeno acréscimo.

Já quando a variável é o teor de tungstênio, observamos que não há uma tendência linear como foi com a temperatura de calcinação, ou seja, ao variar o teor de tungstênio de 10 % para 15 % e manter a mesma temperatura de calcinação, observa-se que ocorre uma diminuição no tamanho dos cristaltos referente as fases t-ZrO₂ e c-Pt. Por outro lado, ao aumentar o teor de tungstênio de 15 % para 20 % e manter a mesma temperatura de calcinação observa-se que ocorre uma gradual diminuição no tamanho médio dos cristaltos. Estes valores de tamanhos de cristaltos são bem menores do que os encontrados por outros trabalhos na literatura para materiais contendo óxidos de tungstênio e zircônio (Tanabe, 1985; Vaudagna et al., 1997).

Tabela 4.2. Características dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (PWZ) com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas (método PP).

Catalisadores	T _{calc.}	Z _t (%)	Z _m (%)	D _m (nm)		
					t-ZrO ₂	m-WO ₃ c-Pt
PWZ10	600 °C	100,0	0,00	7,1	-	14,9
PWZ15		100,0	0,00	4,7	-	11,7
PWZ20		100,0	0,00	5,1	-	10,9
PWZ10	700 °C	100,0	0,00	8,4	-	16,7
PWZ15		100,0	0,00	6,4	-	12,4
PWZ20		100,0	0,00	6,8	11,2	12,9
PWZ10	800 °C	100,0	0,00	11,0	-	22,4
PWZ15		100,0	0,00	9,4	17,6	17,9
PWZ20		90,8	9,2	11,3	22,8	22,5

Nas Figuras 4.14 a 4.16 podem ser vistos os difratogramas de raios-X dos catalisadores bifuncionais PWZ10, PWZ15 e PWZ20 preparados pelo método de impregnação e calcinados a 600, 700 e 800 °C. A formação de fases cristalinas foi observada em todos os pós-calcinados, pois exibiram os principais picos característicos das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) do ZrO₂ com predomínio da fase monoclinica. Outras fases referentes a platina metálica e ao WO₃ monoclinico também foram observadas. A fase monoclinica da zircônia foi evidenciada nas amostras pelos máximos de difração a 2θ = 28,2° (plano 11-1), 31,4° (plano 111) e 55,6° (plano 013) e a fase tetragonal a 2θ = 30,2° (plano 101) e 35,2° (plano 110). Outros principais picos

referentes a ambas as fases também foram observados a $50,2^\circ$ e $60,1^\circ$, mas eles estão se sobrepondo. A presença do $m\text{-WO}_3$ somente foi detectada nas amostras contendo teores de tungstênio acima de 10 %. Resultados similares também foram observados por outros trabalhos em que catalisadores de óxido de zircônio modificado por óxido de tungstênio foram preparados pelo método de impregnação (Gregório et al., 2004; Punnose et al., 2001). Nas amostras PWZ15 e PWZ20 a estrutura $m\text{-WO}_3$ foi caracterizada pelos principais picos com $2\theta = 23,1^\circ$, $23,6^\circ$ e $24,3^\circ$. A indexação das reflexões referentes ao óxido de tungstênio (WO_3) indicou a formação deste óxido com célula unitária monoclinica conforme ficha padrão n° 75-2072 do banco de dados JCPDS. Nestas amostras também não foram identificados picos referentes as fases WO_2 , $\text{Zr}(\text{WO}_4)_2$ ou PtO . Já a presença da fase de platina metálica foi identificada nestas amostras pelos picos com $2\theta = 39,8^\circ$ e $65,6^\circ$ de acordo com ficha padrão n° 87-0647.

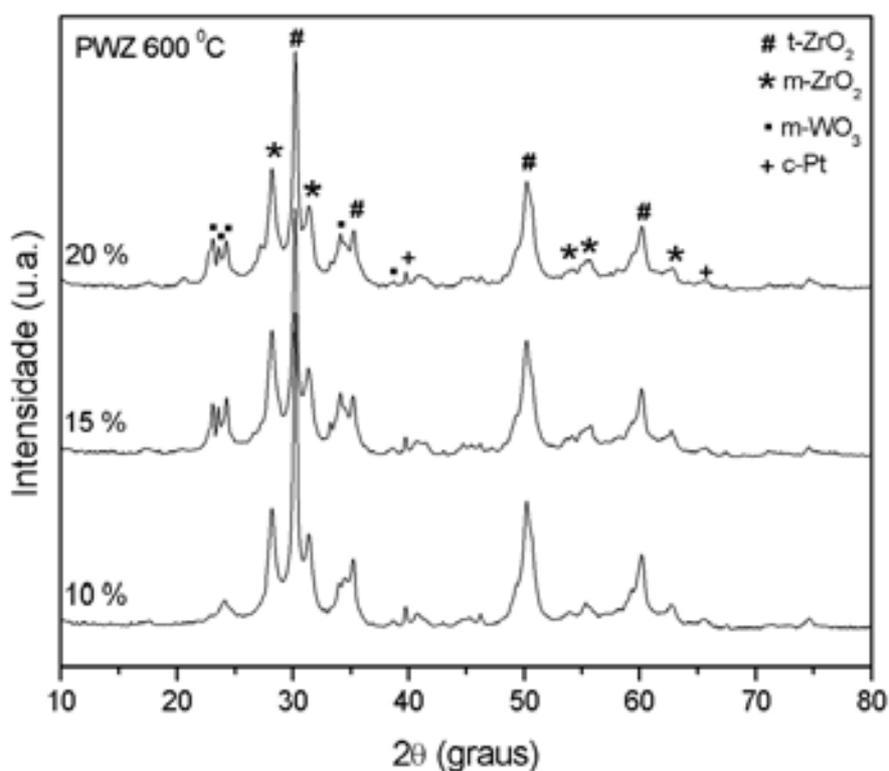


Figura 4.14. Difratomogramas de raios-X para as amostras $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ com vários carregamentos de tungstênio ($W = 10, 15$ e 20%) e calcinada a 600°C (método IM).

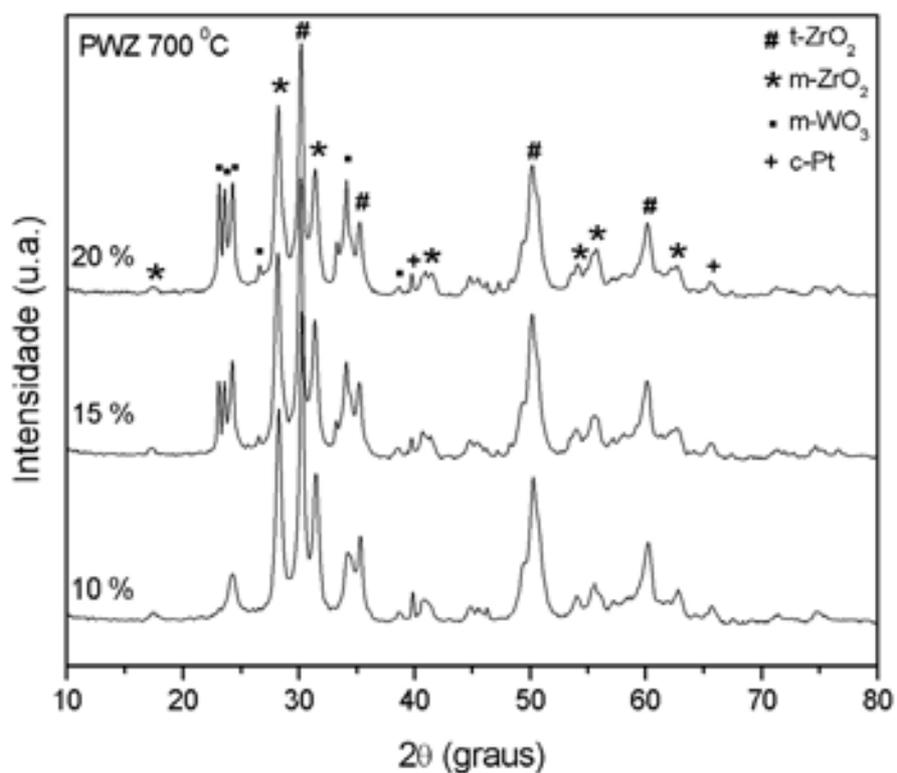


Figura 4.15. Difratomogramas de raios-X para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método IM).

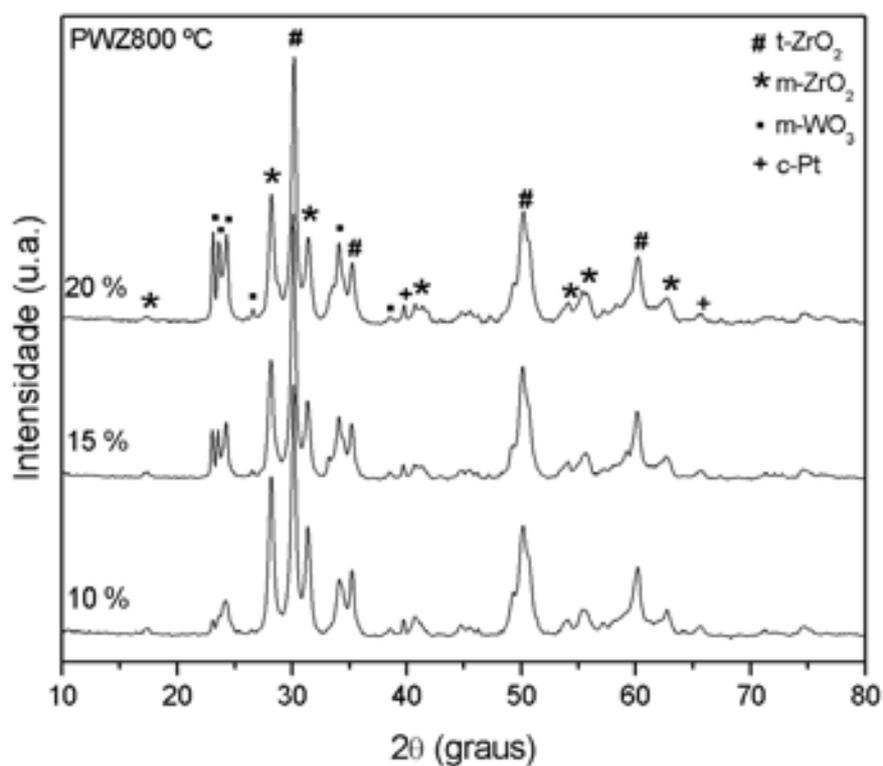


Figura 4.16. Difratomogramas de raios-X para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método IM).

O percentual de cada fase do ZrO_2 (tetragonal e monoclinica) das amostras PWZ com diferentes teores de tungstênio e calcinadas a diferentes temperaturas foi determinado de acordo com a equação 4.1 e os resultados podem ser vistos na Tabela 4.3. Todas as amostras apresentaram altas concentrações das fases tetragonal e monoclinica, mas em todos os casos ocorre uma predominância da fase monoclinica (> 50 %). De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.3, a estabilização da fase tetragonal é pouco influenciada pelo teor de tungstênio e pela temperatura de calcinação. Ao variar o teor de tungstênio e fixar a temperatura de calcinação em 700 ou 800 °C, pode-se observar que ocorre um gradual aumento na fração da zircônia tetragonal. Isso é um indicativo da influência do óxido de tungstênio em inibir as transformações tetragonal-monoclinica. Por outro lado, para as amostras calcinadas a 600 °C pode-se observar que ocorreu um comportamento inverso. Talvez este comportamento esteja ocorrendo devido a baixa dispersão das espécies de tungstênio no suporte, o qual é responsável pelas transformações tetragonal-monoclinica (Figueiras et al.,2004). Ao analisar os resultados mostrados na Tabela 4.3, também é possível observar o efeito da temperatura de calcinação na estabilização da fase tetragonal. Nas amostras contendo 10, 15 e 20 % de tungstênio observar-se que com o aumento da temperatura de calcinação de 600 para 700 °C ocorre uma diminuição na fração da fase tetragonal, enquanto que o percentual da fase monoclinica aumenta. Por outro lado, ao aumentar a temperatura de calcinação de 700 para 800 °C ocorre um comportamento inverso. Estudos realizados por Lajavardi e colaboradores (2000) sobre as transições de fases entre zircônia tetragonal e monoclinica em amostras calcinadas a diferentes temperaturas, concluíram que estas transições ocorrem devido a processos de nucleação e crescimento de grãos. Na Tabela 4.3 também pode ser visto o diâmetro médio dos cristalitos (D_m) para as diferentes fases contidas nos catalisadores PWZ com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas. Os valores de D_m foram estimados utilizando-se a equação 4.3. De acordo com esses resultados, nas amostras contendo 10, 15 e 20 % de tungstênio, com o aumento da temperatura de calcinação de 600 para 700 °C ocorre uma diminuição no tamanho dos cristalitos referente a fase t- ZrO_2 . No caso das fases m- ZrO_2 e c-Pt ocorrem um comportamento inverso. Já quando aumenta-se a temperatura de calcinação de 700 para 800 °C, o tamanho dos cristalitos referente as fases t- ZrO_2 , praticamente permanece constante e o tamanho dos cristalitos da m- ZrO_2 e c-Pt tende a aumentar. Quando se varia o teor de tungstênio e fixa-se a mesma temperatura de calcinação, também se observa uma tendência em manter

aproximados tamanhos de cristalitos referente as fases t-ZrO₂, m-ZrO₂ e c-Pt. A fração volumar (V_m) da fase monoclinica foi estimada a partir da seguinte expressão (Toraya et al., 1984):

$$V_m = 1,311 X_m / 1 + 0,311X_m \quad (4.5)$$

Onde:

$$X_m = 100 \times (I_m(111) + I_m(11-1) / I_m(111) + I_m(11-1) + I_t(101)) \quad (4.6)$$

Tabela 4.3. Características dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (PWZ) com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas (método IM).

Catalisadores	T _{calc.}	Z _t (%)	Z _m (%)	V _m	D _m (nm)			
					t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	m-WO ₃	c-Pt
PWZ10		47,63	52,37	47,52	21,3	7,10	-	14,9
PWZ15	600 °C	43,57	56,43	51,20	19,4	11,8	21,5	37,0
PWZ20		40,79	59,21	54,04	20,0	12,8	17,5	44,0
PWZ10		39,01	60,99	55,88	20,0	16,6	-	43,2
PWZ15	700 °C	39,01	60,99	55,88	19,2	16,3	20,9	38,3
PWZ20		38,02	61,98	56,90	18,4	14,9	20,9	42,2
PWZ10		41,50	58,50	53,31	19,9	18,2	-	45,8
PWZ15	800 °C	49,18	50,82	45,57	21,0	18,1	20,9	42,9
PWZ20		51,70	48,30	43,08	18,5	17,4	15,7	37,2

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores bifuncionais PMZ10, PMZ15 e PMZ20 preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 600, 700 e 800 °C podem ser vistos nas Figuras 4.17 a 4.19. Todos os difratogramas mostraram os principais picos característicos do ZrO₂ na forma cristalográfica tetragonal (t) e da platina metálica na forma cristalográfica cúbica (c-Pt). Picos de difração referentes a fase monoclinica (m) do ZrO₂ e de um óxido misto de molibdênio e zircônio também foram observados em algumas amostras. Os principais picos de acordo com o banco de dados JCPDS foram: t-ZrO₂ (30,2°; 35,2°; 50,3° e 60,1°), m-ZrO₂ (28,7°; 31,4° e 55,9°) e c-Pt (39,8° e 67,9°). Esses picos foram indexados conforme fichas padrão n° 88-1007, 83-0939 e 87-0647, respectivamente. Nestas amostras PMZ com diferentes teores de molibdênio e calcinadas a diferentes temperaturas, não foram identificados picos

referentes as fases MoO_3 , MoO_2 , PtO_2 ou PtO . A justificativa do aparecimento de picos característicos da platina metálica e a não identificação de picos de difração referentes ao PtO ou PtO_2 seguem a mesma explicação dos catalisadores bifuncionais preparados pelo método dos precursores polimérico contendo tungstênio ($\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$).

A decomposição do precursor de molibdênio utilizado durante a síntese pode gerar óxidos cristalinos do tipo MoO_3 , MoO_2 e Mo_4O_{11} , mas também pode produzir óxidos amorfos de molibdênio (MoO_x) ou ainda o molibdênio pode formar óxidos mistos com o suporte do tipo $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$. No caso das amostras PMZ utilizadas neste trabalho, detectamos a presença do $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ na amostra PMZ20 calcinada a 600 °C, nas amostras PMZ15 e PMZ20 calcinadas a 700 °C e em todas as amostras calcinadas a 800 °C. Nestas amostras, a estrutura $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ foi caracterizada por picos com $2\theta = 23,2^\circ$ (plano -1-12), $38,7^\circ$ (plano -2-22) e $47,3^\circ$ (plano -2-24). A indexação das reflexões referentes ao óxido misto $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ indicou a formação deste óxido com célula unitária hexagonal conforme ficha padrão n° 79-0576 do banco de dados JCPDS. Neste caso, a formação do óxido misto $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ sobre a zircônia depende da temperatura de calcinação. Nas amostras calcinadas a 600 °C os cristalitos $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ aparecem nas amostras com maior carregamento de molibdênio ($\text{Mo} = 20\%$); já no caso das amostras calcinadas a 700 °C, ocorre o aparecimento desta fase com carregamentos de molibdênio intermediário, ou seja 15 %, como também na amostra com maior carregamento de molibdênio ($\text{Mo} = 20\%$). Quando se aumenta a temperatura de calcinação para 800 °C, é possível visualizar que o aparecimento da fase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ ocorre independente do teor de molibdênio, ou seja, essa fase é apresentada nas amostras com baixos e altos teores de molibdênio. Este resultado sugere como o método de síntese influencia na formação das espécies $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ na superfície do ZrO_2 . Calafat e colaboradores (2000) estudaram a influência das condições de preparação na formação de fases nos óxidos do tipo $\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$ e evidenciaram a formação da fase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ em amostras calcinadas a 700 °C e com altos teores de molibdênio. Neste caso, as amostras foram preparadas pelo método de co-precipitação. Outros trabalhos (Chen et al., 2000;) relatam que o aparecimento dos cristalitos $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ depende tanto do teor de molibdênio como da temperatura de calcinação. Segundo estudos realizados por Chen e colaboradores (2000), para altos teores de molibdênio (maiores do que 15,5 átomo de Mo/nm^2), a fase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ já aparece mesmo que as amostras fossem calcinadas a baixas temperaturas como por exemplo 500 °C. Da mesma forma que nos catalisadores bifuncionais $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$, neste sistema em estudo ($\text{Pt}/\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$), após

a síntese e calcinação possivelmente também é obtido óxidos MoO_x amorfo suportado no óxido de zircônio.

Analisando ainda os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 4.18 e 4.19, podemos observar que com o aumento do teor de molibdênio ocorre um aumento significativo na intensidade e definição dos picos referentes a fase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Uma maior intensidade e definição de picos num difratograma são resultados de um maior número de planos cristalinos de uma mesma família satisfazendo a lei de Bragg, o que reflete numa maior taxa de difração do feixe de raios-X para um mesmo ângulo. Portanto, neste caso o aumento no teor de molibdênio produz um material com maior ordenamento a média e longa distância.

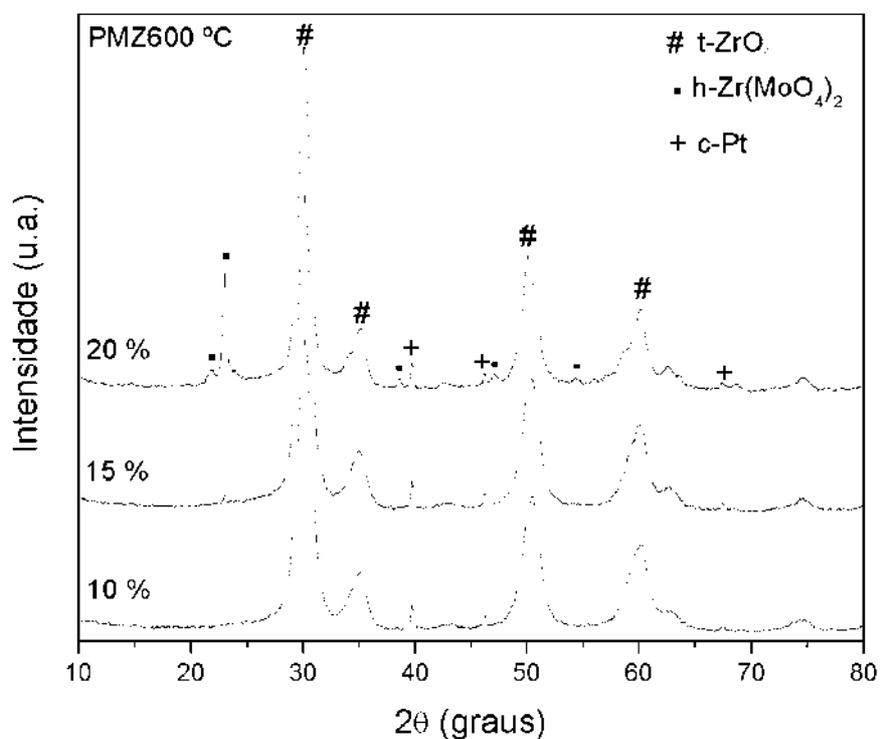


Figura 4.17. Difratogramas de raios-X para as amostras $\text{Pt}/\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$ com vários carregamentos de molibdênio ($\text{Mo} = 10, 15$ e 20%) e calcinada a 600 °C (método PP).

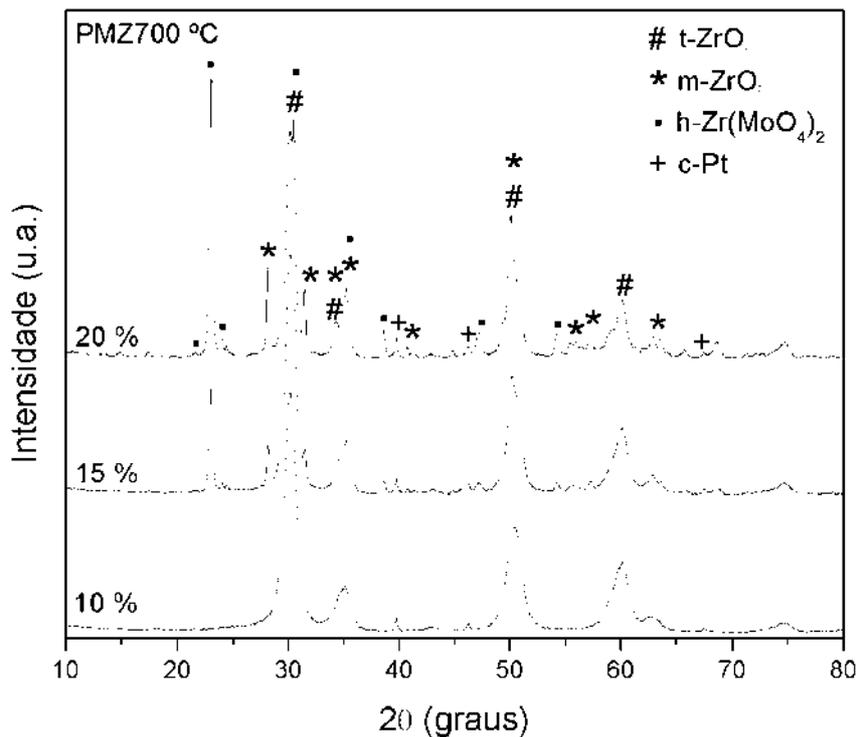


Figura 4.18. Difratomogramas de raios-X para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP).

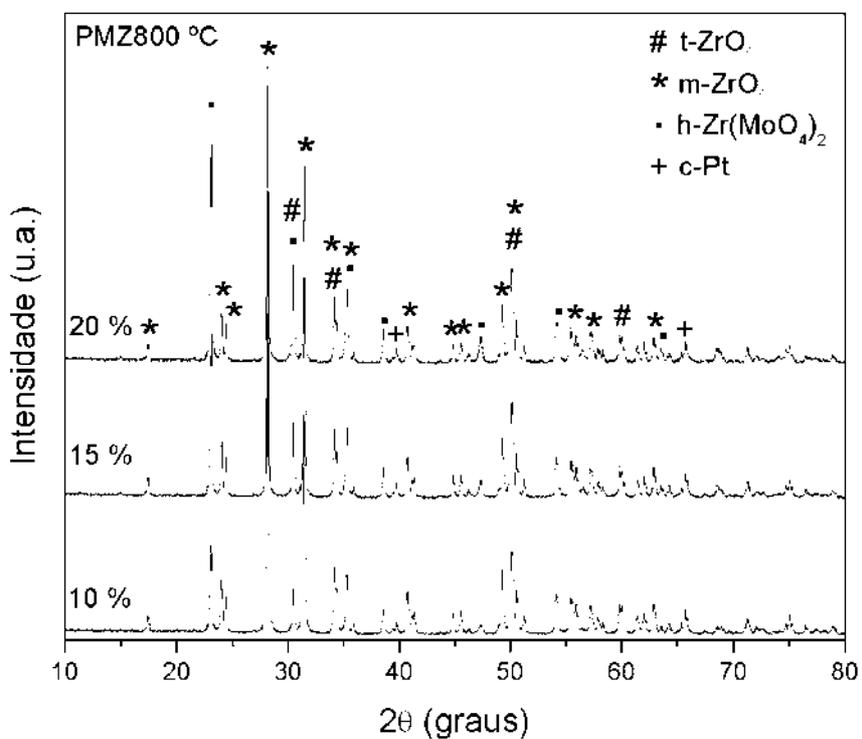


Figura 4.19. Difratomogramas de raios-X para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP).

A Tabela 4.4. mostra o percentual do ZrO_2 tetragonal (Zt) e monoclinica (Zm) das amostras PMZ com diferentes teores de molibdênio e calcinadas a diferentes temperaturas. Esses dados foram determinados de acordo com a equação 4.1. O percentual das fases tetragonal e monoclinica do ZrO_2 é principalmente influenciado pela temperatura de calcinação, e em menor extensão, pelo teor de molibdênio como pode ser observado na Tabela 4.4. No caso das amostras calcinadas a 600 °C é possível observar que os óxidos de molibdênio exercem um papel importante porque inibe as transformações da fase tetragonal para monoclinica do ZrO_2 . Analisando estes dados é possível observar que ocorre uma completa estabilização da fase tetragonal independente do teor de molibdênio. Para as amostras calcinadas a 700 °C, a estabilização da fase tetragonal também não é influenciada pelo teor de molibdênio, pelo contrário, neste caso, com o aumento do teor de molibdênio ocorreu um aumento da fase monoclinica. Por outro lado, as amostras calcinadas a 800 °C mostraram altas concentrações da fase monoclinica, porém esse percentual diminui com o teor de molibdênio. Talvez este comportamento esteja ocorrendo devido a baixa dispersão das espécies de molibdênio no suporte, o qual é responsável pelas transformações tetragonal-monoclinica. Ou seja, nas amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ não há uma correlação direta entre o teor de molibdênio e a estabilização da fase tetragonal do ZrO_2 . Ao analisar os resultados mostrados na Tabela 4.4 também se observa o efeito da temperatura de calcinação na estabilização da fase tetragonal. Nas amostras contendo 15 e 20 % de molibdênio, com o aumento da temperatura de calcinação de 600 para 700 °C e desta para 800 °C ocorre uma diminuição na fração da fase tetragonal enquanto que o percentual da fase monoclinica aumenta. Esses resultados estão diretamente correlacionados com o aparecimento da fase $Zr(MoO_4)_2$, a qual não é tão eficiente em inibir as transformações tetragonal- monoclinica quanto os óxidos MoO_x.

Na Tabela 4.4 também pode ser visto o diâmetro médio dos cristalitos (Dm) para as diferentes fases contidas nos catalisadores PMZ com diferentes teores de molibdênio e calcinados a diferentes temperaturas. Os valores de Dm foram estimados utilizando-se a equação 4.3. De acordo com esses resultados, fica evidente que nas amostras contendo 10, 15 e 20 % de molibdênio com o aumento da temperatura de calcinação de 600 para 700 °C ocorre um aumento no tamanho dos cristalitos referente a fase t-ZrO₂ c-Pt e h-Zr(MoO₄)₂. Já quando aumenta-se a temperatura de calcinação de 700 para 800 °C, o tamanho dos cristalitos referente a todas as fases aumentam muito chegando a estar fora do limite de tamanho dos cristalitos adequados para o cálculo usando a lei de Scherrer,

mesmo assim foi calculado e colocado os valores estimados em negrito. Esse grande aumento no tamanho dos cristalitos é consequência de uma extensa sinterização das partículas quando se aumenta a temperatura de calcinação de 700 para 800 °C.

Tabela 4.4. Características dos catalisadores Pt/MoOx-ZrO₂ (PMZ) com diferentes teores de molibdênio e calcinados a diferentes temperaturas (método PP).

Catalisadores	T _{calc.}	Z _t (%)	Z _m (%)	Dm (nm)			
				t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	h-Zr(MoO ₄) ₂	c-Pt
PMZ10		100,0	0,0	5,3	-	-	10,8
PMZ15	600 °C	100,0	0,0	5,8	-	-	12,8
PMZ20		100,0	0,0	7,1	-	12,4	14,3
PMZ10		100,0	0,0	6,5	-	-	13,4
PMZ15	700 °C	83,6	16,4	7,8	13,6	14,9	16,1
PMZ20		54,6	45,4	10,3	48,0	28,9	54,1
PMZ10		6,1	93,9	71,4	73,6	43,9	91,1
PMZ15	800 °C	10,7	89,3	106,1	79,1	52,4	112,8
PMZ20		15,3	84,7	101,7	115,5	65,0	157,9

4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As Figuras 4.20 a 4.22 mostram espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras PWZ calcinadas a 600, 700 e 800 °C. Todos os espectros exibiram duas bandas referentes as ligações OH: a primeira banda aparece a aproximadamente 3400 cm^{-1} e pode ser atribuída a estiramento das ligações OH, enquanto que a segunda banda que aparece a aproximadamente 1618 cm^{-1} , pode ser atribuída a deformações das ligações OH. O aparecimento destas bandas sugere que nos catalisadores em estudo existem moléculas de água coordenadas (Nakamoto, 1970; Guery et al., 1997). Essas moléculas de água podem estar coordenadas diretamente aos metais ou não. De acordo com estudos realizados por Guery e colaboradores (1997), vibrações na região do infravermelho correspondentes ao óxido de tungstênio são caracterizadas por três principais regiões: (i) $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, (ii) $400\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ e (iii) $<200\text{ cm}^{-1}$. Neste trabalho, os espectros FTIR foram obtidos na faixa espectral de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, portanto, o estudo limita-se a primeira região de caracterização dos óxidos de tungstênio. As bandas observadas em aproximadamente 839 e 660 cm^{-1} podem ser atribuídas a uma banda de estiramento das ligações O-W-O. Por outro lado, a intensa banda observada em torno de 972 cm^{-1} é um indicativo da presença de grupos W=O, os quais podem ser provenientes das espécies de tungstênio adsorvidas no óxido de zircônio (Nakamoto, 1970; Guery et al., 1997). Algumas bandas adicionais também foram observadas nos espectros das amostras em estudo. Todos os espectros exibiram uma banda larga em torno de 1987 cm^{-1} e uma banda estreita em torno de 1135 cm^{-1} . Nenhuma identificação foi encontrada na literatura para estas bandas, as quais podem estar relacionadas com vibrações referentes as ligações N-H. As amostras calcinadas a 700 e 800 °C também exibiram bandas em torno de 1379 e 1049 cm^{-1} , as quais podem estar relacionadas a compostos de platina formados durante a síntese, possivelmente do tipo $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ (Nakamoto, 1970).

Os espectros FTIR também foram obtidos para verificar a decomposição dos precursores utilizados durante a síntese. Em geral, pode-se observar que o método de calcinação foi eficaz para decomposição dos precursores, neste caso o APT (especialmente dos grupos NH_3 presentes), os nitratos provenientes do precursor de zircônio, e o AC (especialmente os grupos carboxilatos presentes, COO^-), pois não foram mais observadas bandas referentes a estes grupos nas amostras calcinadas.

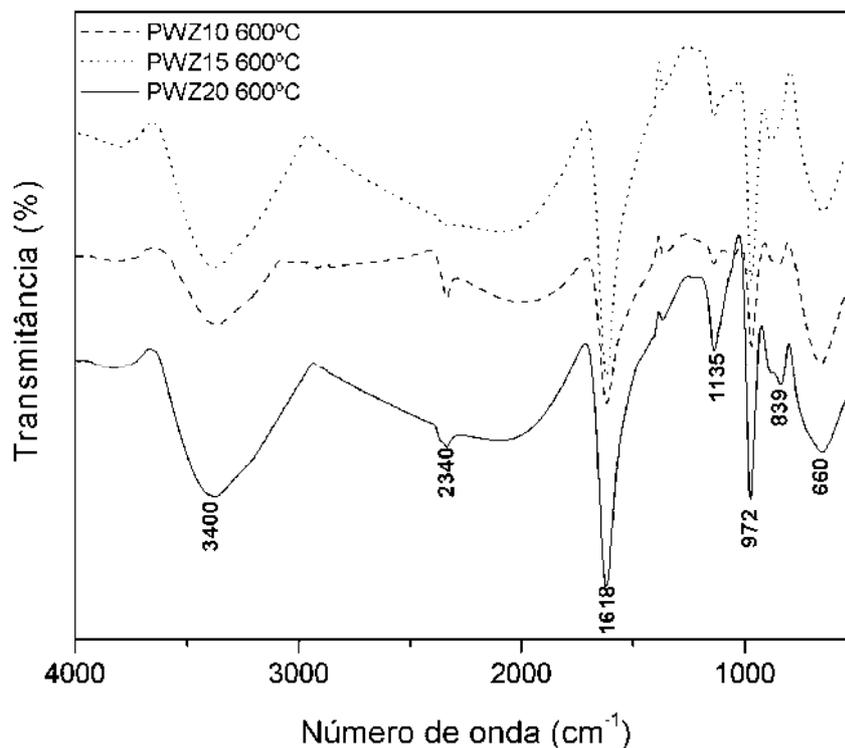


Figura 4.20. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada 600 °C (método PP).

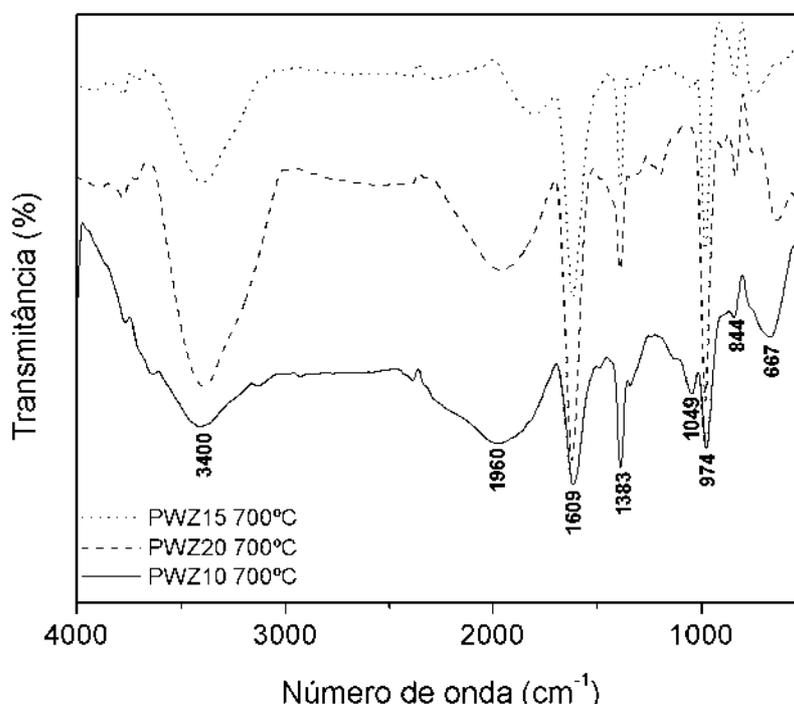


Figura 4.21. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada 700 °C (método PP).

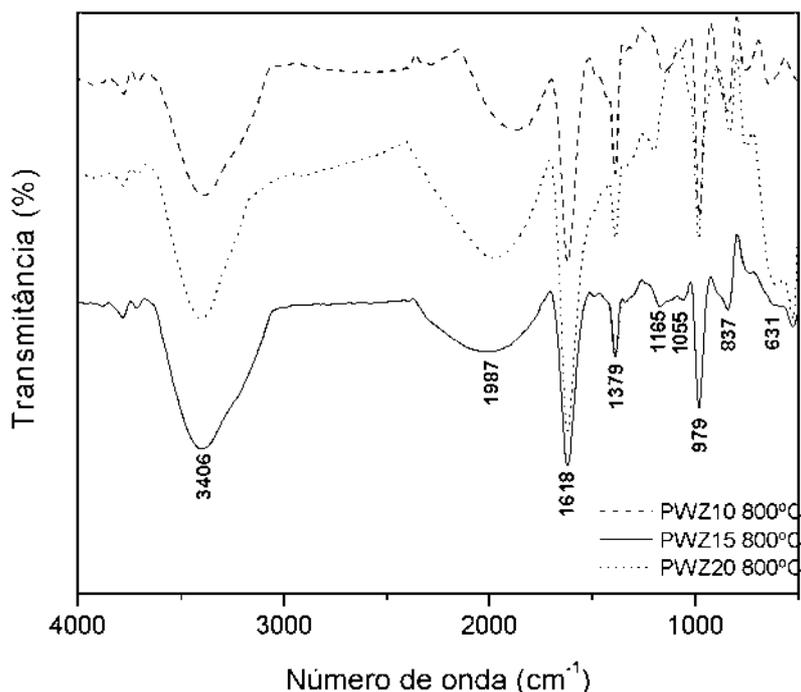


Figura 4.22. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada 800 °C (método PP).

Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras PMZ calcinadas a 600, 700 e 800 °C podem ser vistos nas Figuras 4.23 a 4.25. Bandas referentes as vibrações das ligações OH foram observadas nos catalisadores estudados. As vibrações mostradas em aproximadamente 3400 e 1617 cm⁻¹ em todos os espectros podem ser atribuídas como bandas de estiramento e deformação das ligações OH, respectivamente. O aparecimento destas bandas sugere que nos catalisadores em estudo existem moléculas de água coordenadas diretamente aos metais ou não coordenadas (Nakamoto, 1970). Uma intensa banda foi observada em torno de 967 cm⁻¹ que pode ser um indicativo da presença de grupos Mo=O, os quais podem ser provenientes das espécies de molibdênio adsorvidas no óxido de zircônio (Nakamoto, 1970) ou ainda pode ser atribuída a ligações Mo-O, onde o molibdênio pode ser hexa, penta ou tetravalente (Seguin et al, 1995; Dong et al., 2001; Lu et al., 2000). Vibrações em 815, 580, 541 e 518 cm⁻¹ podem ser relacionadas às vibrações do átomo de oxigênio no sistema Mo-O-Mo, onde o molibdênio encontra-se hexavalente (Seguin et al, 1995; Dong et al., 2001; Lu et al., 2000). Algumas amostras também exibiram bandas na região de 1038-1070 cm⁻¹, as quais podem estar relacionadas a compostos de platina

formados durante a síntese, possivelmente do tipo $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ (Nakamoto, 1970). As amostras PMZ20 600, PMZ15 700, PMZ20 700 e todas as amostras calcinadas a 800 °C exibiram uma banda intensa na região de 750-765 cm^{-1} . Nenhuma identificação foi encontrada na literatura para estas bandas, porém é possível sugerir que esta banda está relacionada com vibrações referentes as ligações da fase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$. Estas amostras exibiram picos nos difratogramas DRX referentes a esta fase.

Os espectros FTIR também foram obtidos para verificar a decomposição dos precursores utilizados durante a síntese. Em geral, pode-se observar que o método de calcinação foi eficaz para decomposição dos precursores, neste caso o HMA (especialmente dos grupos NH_3 presentes), os nitratos provenientes do precursor de zircônio, e o AC (especialmente os grupos carboxilatos presentes, COO^-), pois não foram mais observadas bandas referentes a estes grupos nas amostras calcinadas.

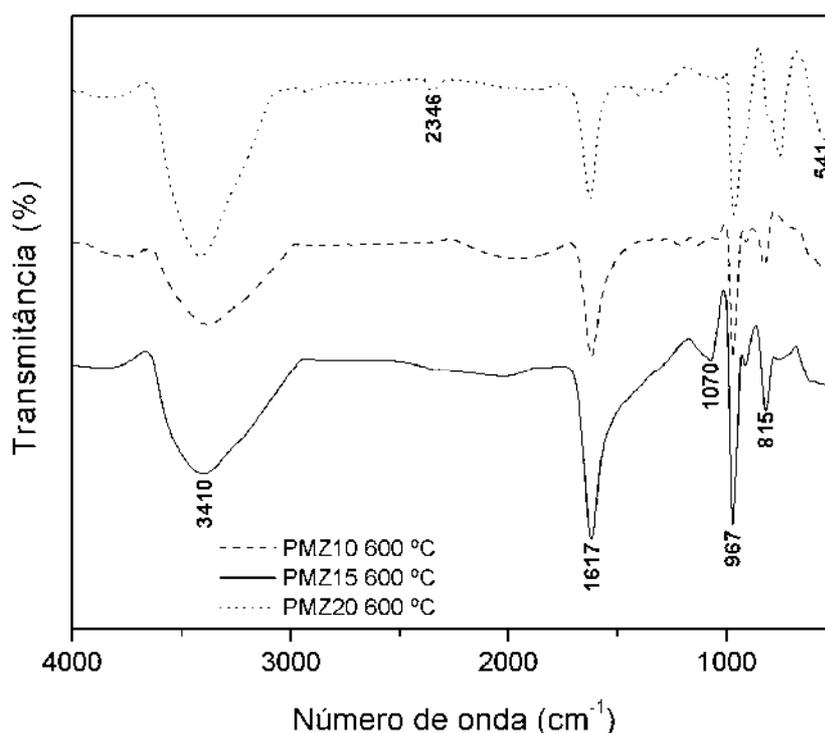


Figura 4.23. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP).

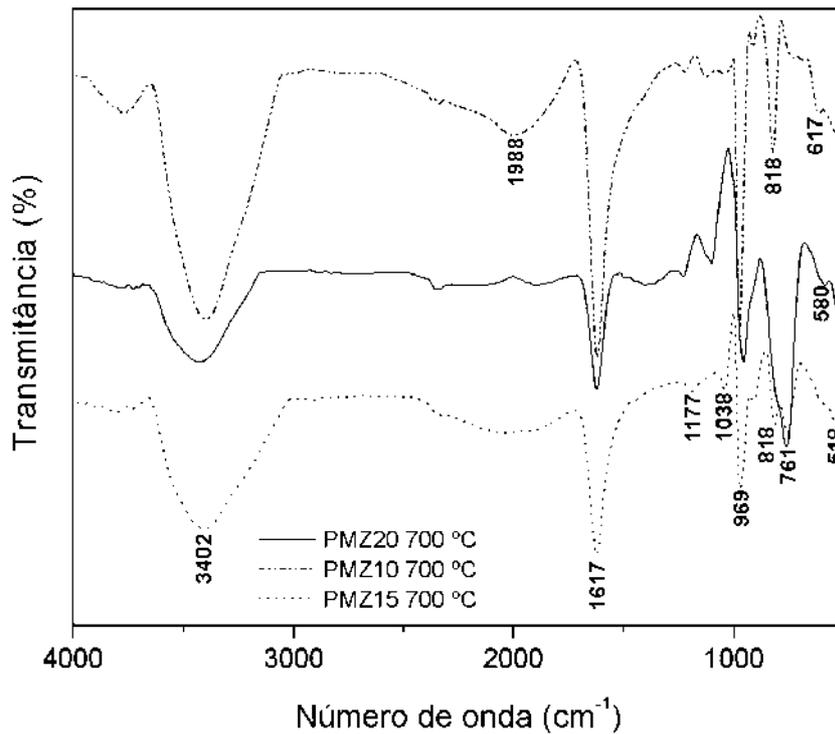


Figura 4.24. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP).

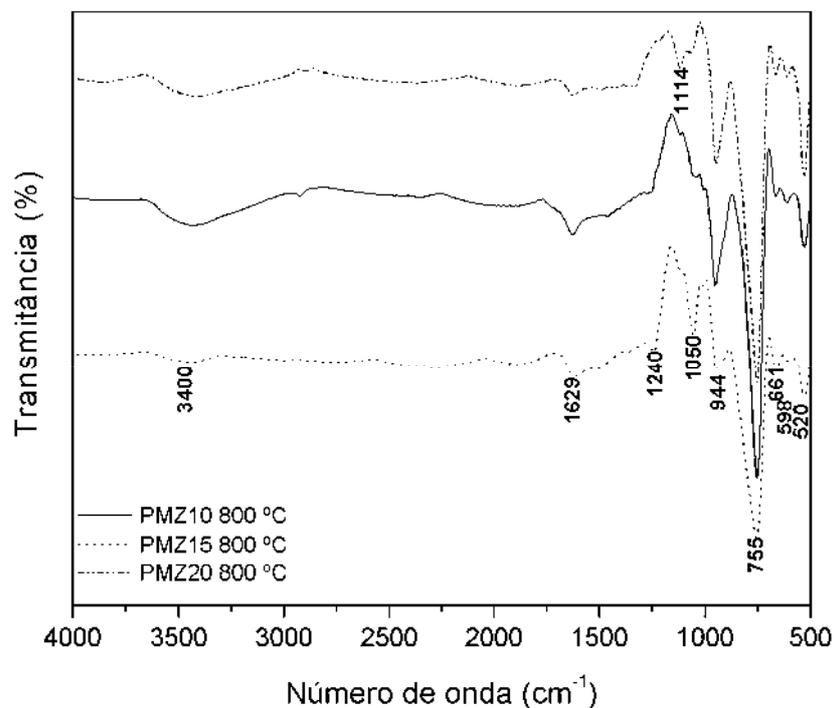


Figura 4.25. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP).

4.3. Morfologia dos Catalisadores

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores bifuncionais PWZ calcinados a 600, 700 e 800 °C são mostradas nas Figuras 4.26 a 4.29. Nas Figuras 4.26 (a) a (c) podem ser vistas as micrografias dos materiais WO_3 , ZrO_2 e $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ calcinados a 700 °C. Em todas as micrografias foi observada a formação de micropartículas definidas e não uniformes com tamanhos variando de 10 a 50 μm . A obtenção de materiais nessa faixa de tamanho de partículas pode ser atribuída ao método de preparação e a temperatura de calcinação utilizada. Analisando as micrografias é possível observar que o tratamento térmico na faixa de 600 a 800 °C resulta em substanciais fraturas nas partículas, as quais são típicas da decomposição de amônia do interior da partícula precursora (neste caso devido ao precursor utilizado: APT) (Silva, 2003). A decomposição do APT liberando amônia e água resulta numa contração interna e, conseqüentemente, em tensões internas, as quais são responsáveis pelo aparecimento destes efeitos nas partículas. O surgimento destas fraturas também pode ser atribuído a saída de água residual ou ainda devido a transformações cristalinas dentro do sistema. Analisando as micrografias também é possível observar a presença de mais de uma fase nos catalisadores estudados devido ao contraste nas cores, portanto as micrografias também evidenciam a formação de mais de uma fase cristalina nos materiais.

As Figuras 4.30 a 4.33 mostram as micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores bifuncionais PMZ calcinados a 600, 700 e 800 °C e nas Figuras 4.30 (a) a (c) podem ser vistas as micrografias dos materiais MoO_3 , ZrO_2 e $\text{MoO}_x\text{-ZrO}_2$ calcinados a 700 °C. As micrografias dos materiais PMZ não foram muito similares as dos materiais PWZ, indicando que as formas das partículas não são apenas influenciadas pelo método de síntese. Nestas micrografias foram observadas a formação de micropartículas com tamanhos variando de 1 a 10 μm . O tratamento térmico utilizado também provoca substanciais fraturas nas partículas, as quais ocorrem devido a decomposição de amônia do interior da partícula precursora. O aparecimento destas fraturas pode ser atribuído a decomposições do precursor de molibdênio utilizado, a saída de água residual ou ainda devido a transformações cristalinas dentro do sistema. A

presença de mais de uma fase também pode ser visualizado nas micrografias devido ao contraste nas cores.

Pode-se observar que após os tratamentos também não ocorreu mudanças significativas em relação a morfologia e tamanho das partículas.

Para aplicações catalíticas, tanto um decréscimo como um aumento no tamanho das partículas pode ser desejado. Na diminuição do tamanho da partícula, o caminho difusional dos reagentes e das moléculas dos produtos dentro dos poros tornam-se menores, e isto pode resultar em uma redução ou eliminação das indesejadas limitações difusionais da taxa de reação. Já um aumento no tamanho da partícula causa um alongamento no caminho difusional das moléculas dentro dos poros e, de certa forma, isto pode afetar a seletividade do catalisador.

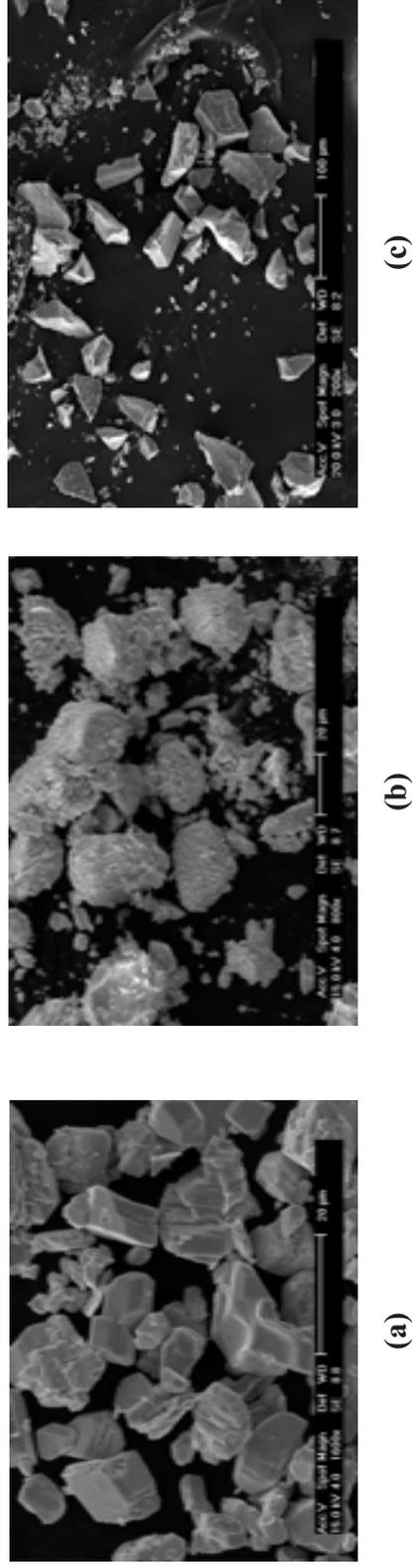


Figura 4.26. MEV para as amostras (a) WO_3 -700 °C, (b) ZrO_2 -700 °C, (c) WO_x - ZrO_2 -700 °C.

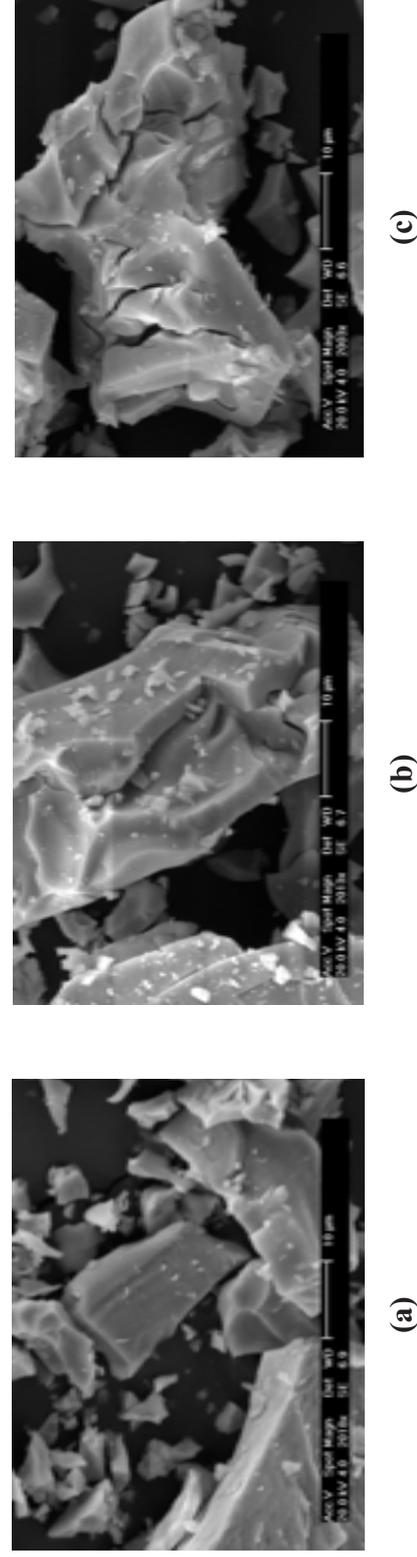


Figura 4.27. MEV para as amostras (a) PWZ10-600 °C, (b) PWZ15-600 °C, (c) PWZ20-600 °C.

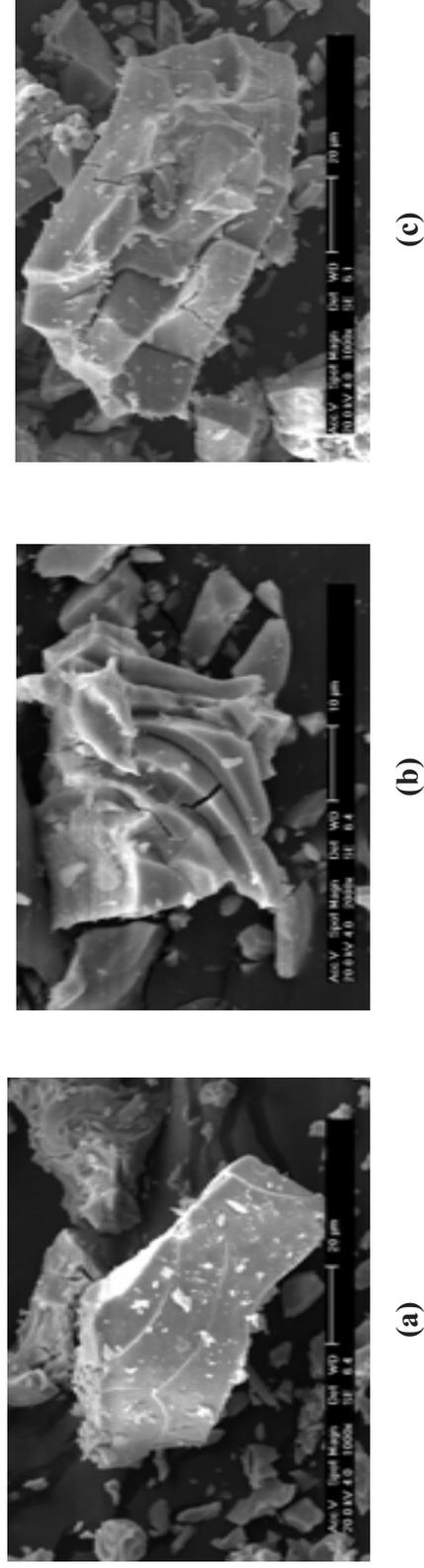


Figura 4.28. MEV para as amostras (a) PWZ10-700 °C, (b) PWZ15-700 °C, (c) PWZ20-700 °C.

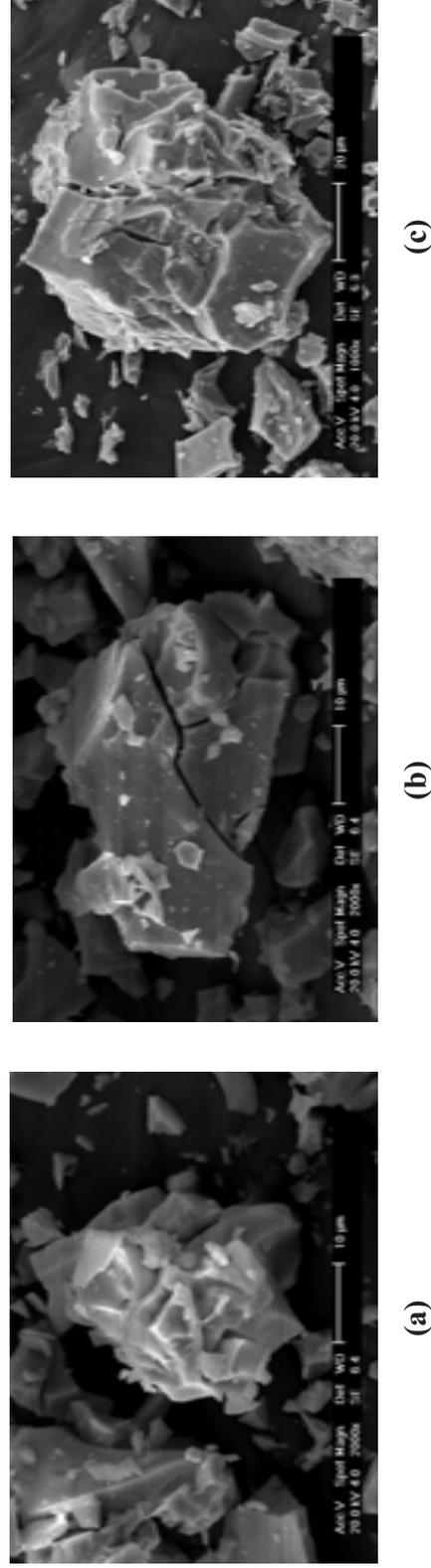
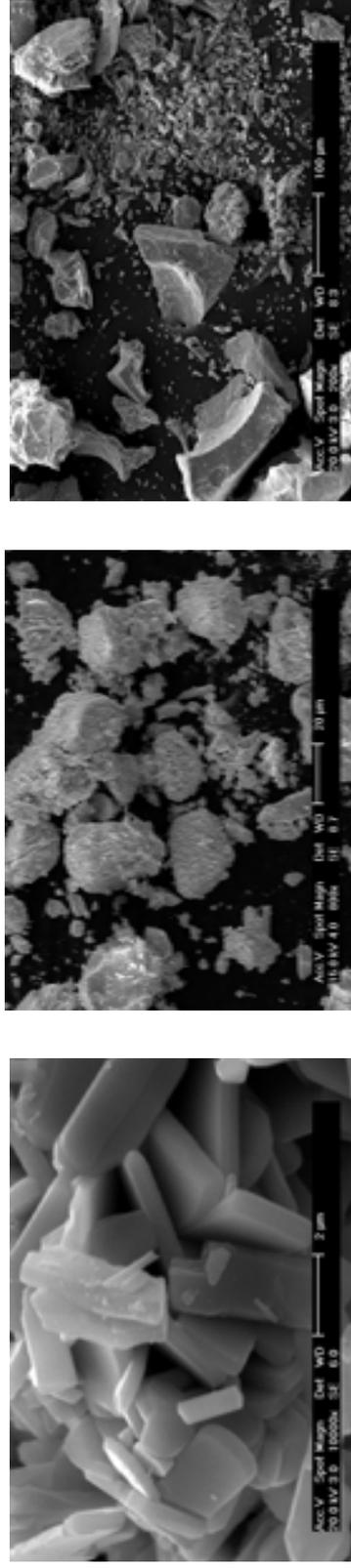
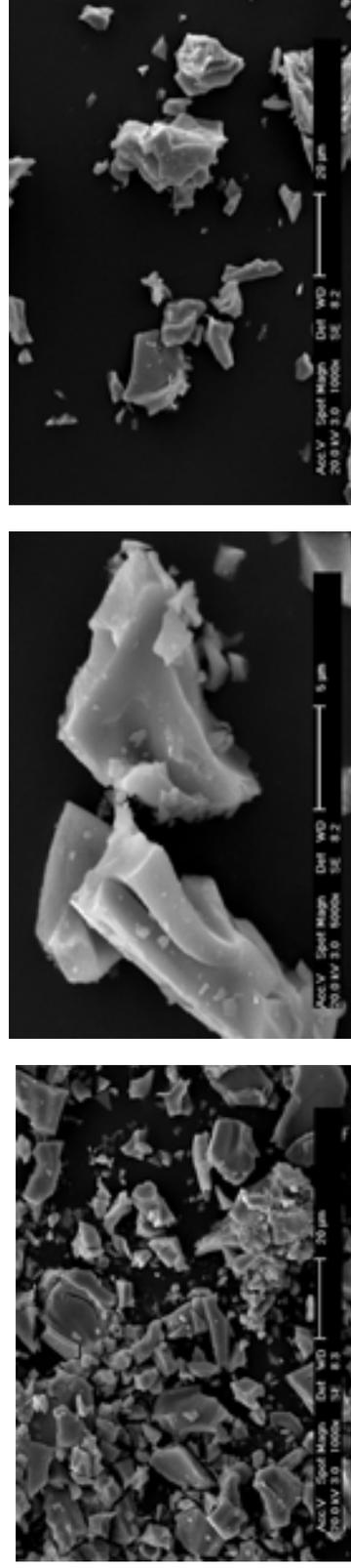


Figura 4.29. MEV para as amostras (a) PWZ10-800 °C, (b) PWZ15-800 °C e (c) PWZ20-800 °C.



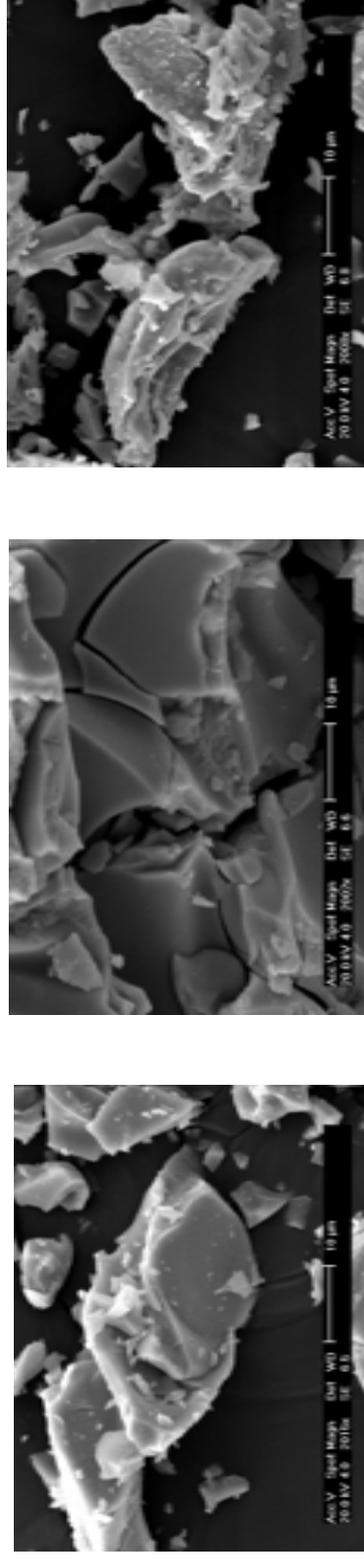
(a) (b) (c)

Figura 4.30. MEV para as amostras (a) MoO₃-700 °C, (b) ZrO₂-700 °C, (c) MoOx-ZrO₂-700 °C.



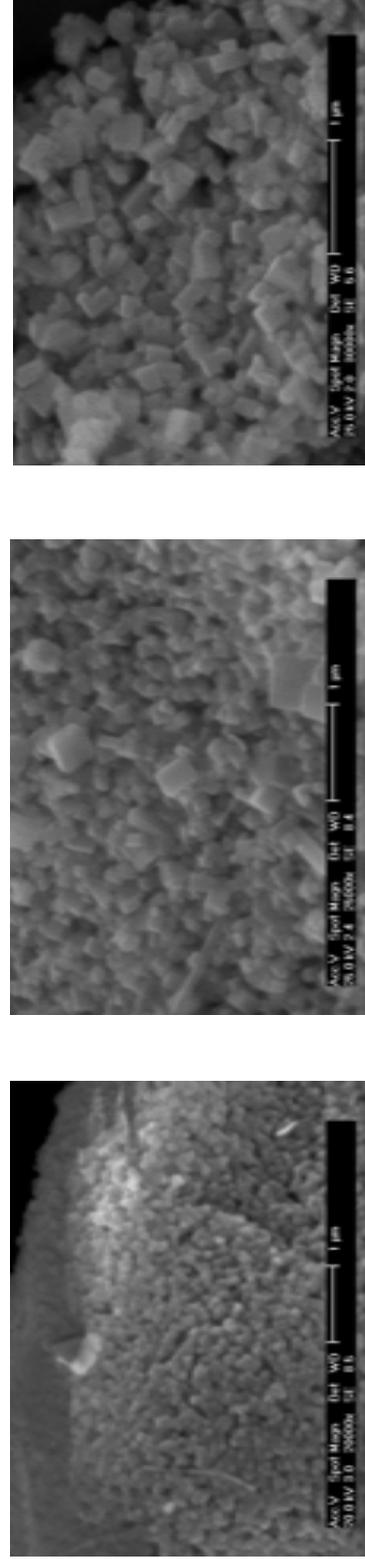
(a) (b) (c)

Figura 4.31. MEV para as amostras (a) PMZ10-600 °C, (b) PMZ15-600 °C, (c) PMZ20-600 °C.



(a) (b) (c)

Figura 4.32. MEV para as amostras (a) PMZ10-700 °C, (b) PMZ15-700 °C, (c) PMZ20-700 °C.



(a) (b) (c)

Figura 4.33. MEV para as amostras (a) PMZ10-800 °C, (b) PMZ15-800 °C, (c) PMZ20-800 °C.

4.3.2. Área Superficial Específica

As Figuras 4.34 e 4.35 mostram os resultados de área calculados pelo método BET como função da temperatura de calcinação e do teor de tungstênio para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ preparadas pelo método PP. A porosidade e a área específica de um material é principalmente determinada pelas condições de calcinação e pelo tipo de precursor utilizado e da sua resistência a sinterização. A calcinação do material precursor provoca várias mudanças no suporte e nas espécies dispersadas: o suporte perde água, sua superfície diminui e ele cristaliza. Por outro lado, as espécies suportadas difundem e são dispersas no suporte como MO_x (M = W ou Mo). Em geral quando se aumenta a temperatura de calcinação, aumenta-se a quantidade de material volátil eliminado e, conseqüentemente, a porosidade e área específica. No entanto, a partir de uma determinada temperatura inicia-se o processo de sinterização.

Ao analisar os resultados mostrados na Figura 4.34 pode-se observar que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição na área superficial para todas as amostras em estudo, sendo que a diminuição é mais pronunciada para as amostras com menores teores de tungstênio (W= 10%). Essa redução no valor da área superficial com aumento da temperatura de calcinação ocorre devido ao início do processo de sinterização, o que ocasiona uma diminuição no valor da área. Esses resultados estão concordantes com os valores de tamanho de cristalitos apresentados na Tabela 4.2. Os resultados mostrados nesta Tabela indicam que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre um aumento no tamanho dos cristalitos referentes a todas as fases contidas nas amostras Pt/WO_x-ZrO₂, confirmando assim o início do processo de sinterização. Resultados similares também foram observados por Melezhyk et al. (2001) e por Zhao e colaboradores (1996) quando estudaram o efeito da temperatura de calcinação na estabilização da área em materiais do tipo WO₃-ZrO₂. Analisando ainda os resultados mostrados na Figura 4.35, observa-se que a redução no valor da área tende a ser menor quando se aumenta o teor de tungstênio, ou seja, além da temperatura de calcinação, o teor de tungstênio também influencia no valor da área. Por exemplo, ao aumentar a temperatura de calcinação de 600 para 700 °C a queda no valor da área é de 36,3 m² g⁻¹ para as amostras com 10 % de tungstênio, enquanto que para as amostras com 15 % de tungstênio a queda nesta faixa de temperatura é de 1,9 m² g⁻¹. Esses resultados sugerem que a estabilidade da estrutura porosa do suporte (ZrO₂) pode ser modificada pelo óxido de tungstênio (WO_x). Portanto, a estabilidade da

estrutura porosa do material $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ com diferentes teores de tungstênio é alcançada no limite inferior de temperatura e no limite máximo do teor e tungstênio.

Na Figura 4.35 é possível visualizar melhor o efeito do teor de tungstênio na área superficial. De acordo com estes dados o valor da área aumenta com o teor de tungstênio, sendo que o aumento é mais pronunciado para as amostras calcinadas a maiores temperaturas ($T= 800^\circ\text{C}$). Neste caso, as partículas do óxido de tungstênio podem ser responsáveis em reduzir a taxa de sinterização do suporte. Gopalan et al. (1995) e outros trabalhos discutidos na literatura (Calafat et al, 2000; Mercera et al., 1991) relataram que óxidos metálicos reduzem a taxa de sinterização pela formação de uma camada bidimensional na superfície da partícula do óxido de zircônio, a qual reduz a mobilidade de defeitos na superfície do grão ou diminui a energia do grão de zircônia. Os valores de área superficial encontrados dos catalisadores estudados são bem maiores do que os encontrados por outros trabalhos na literatura para materiais do tipo $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas (Melezhyk et al., 2001; Zhao et al., 1996). Isto sugere que o método de síntese utilizado e que os precursores escolhidos são adequados para produção de catalisadores com área superficial alta.

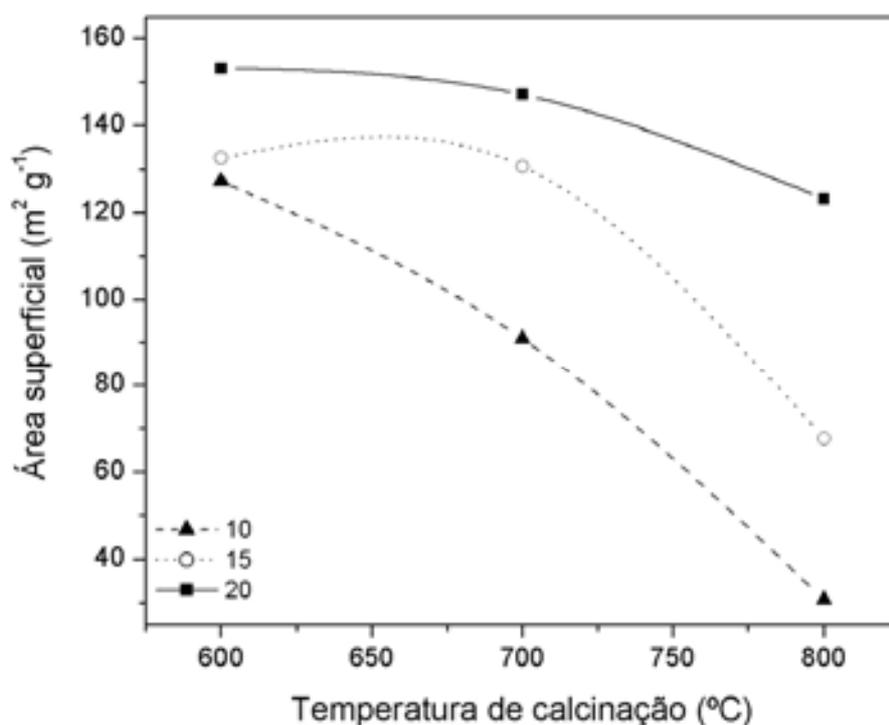


Figura 4.34. Resultados da área superficial como função da temperatura de calcinação para as amostras $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ ($W= 10, 15$ e 20%) (método PP).

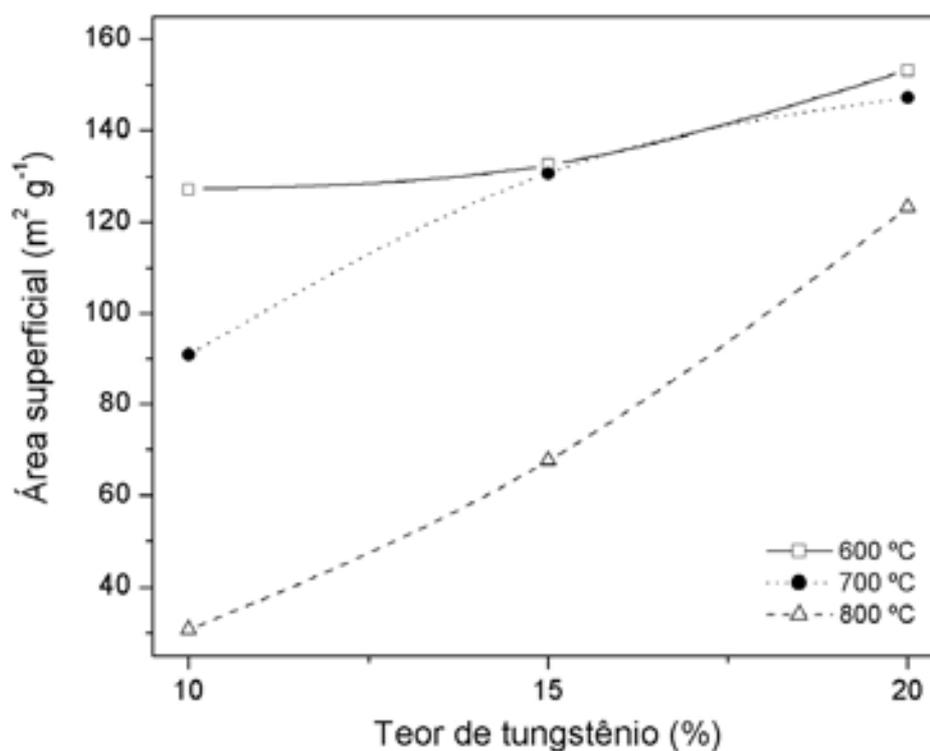


Figura 4.35. Resultados da área superficial como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ calcinadas a 600, 700 e 800 °C (método PP).

Na Tabela 4.5 podem ser vistos os resultados da área superficial calculados pelo método BET para as diferentes amostras Pt/WO_x-ZrO₂ preparadas pelo método de impregnação. Os resultados da área superficial indicaram que, em geral, com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição na área superficial. Neste caso, isto pode estar relacionado com a diminuição da fração da zircônia tetragonal (Melezhyk et al., 2001). Embora a concentração de tungstênio tenha uma menor influência na área superficial do que a temperatura de calcinação (Vaudagna et al., 1998), é possível observar que com o aumento do teor de tungstênio ocorre uma diminuição na área superficial. Estudos realizados por Zhao e colaboradores (1996) possibilitaram inferir sobre o efeito do carregamento de tungstênio e da temperatura de calcinação na área superficial de catalisadores do tipo WO_x/ZrO₂. Eles observaram que para baixas temperaturas de calcinação (~ 500 °C) a área superficial aumenta com o aumento do teor de tungstênio, já quando se aumenta a temperatura para 800 °C o que se observa é que as amostras apresentaram similares valores de área.

Tabela 4.5. Resultados da área superficial como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ calcinadas a 600, 700 e 800 °C (método IM).

Catalisadores	Temperatura de calcinação (°C)	Área superficial (m ² g ⁻¹)
PWZ10		76,6
PWZ15	600	70,4
PWZ20		67,6
PWZ10		179,7
PWZ15	700	50,6
PWZ20		47,3
PWZ10		51,7
PWZ15	800	42,3
PWZ20		46,9

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram os resultados de área calculados pelo método BET como função da temperatura de calcinação e do teor de molibdênio para as amostras Pt/MO_x-ZrO₂. Ao analisar os resultados mostrados na Figura 4.36, pode-se observar que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição na área para todas as amostras em estudo, sendo que a diminuição é mais pronunciada para as amostras com maiores teores de molibdênio (Mo= 20 %). Essa queda no valor da área com aumento da temperatura de calcinação ocorre devido ao início do processo de sinterização, o que provoca como consequência diminuição no valor da área. Esses resultados estão concordantes com os valores de tamanho de cristalitos apresentados na Tabela 4.4. Os resultados mostrados nesta Tabela indicam que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre um aumento no tamanho dos cristalitos referentes a todas as fases contidas nas amostras Pt/MoO_x-ZrO₂, confirmando assim o início do processo de sinterização. Resultados similares também foram observados por Calafat et al. (2000) e por Chen e colaboradores (2000). De acordo com os estudos realizados por Calafat e colaboradores (2000), o aumento na temperatura de calcinação provoca uma diminuição no valor da área superficial de catalisadores do tipo Pt/MoO_x-ZrO₂, pois os óxidos de molibdênio tornam-se menos efetivos em melhorar a estabilidade térmica do ZrO₂ devido ao aparecimento de fases cristalinas MoO₃ e/ou entre Mo-Zr. Analisando os resultados mostrados na Figura 4.36, observa-se que a queda no valor da área tende a

ser menor quando se diminui o teor de molibdênio, ou seja, além da temperatura de calcinação, o teor de molibdênio também influencia no valor da área. Por exemplo, ao aumentar a temperatura de calcinação de 600 para 700 °C a queda no valor da área é de 29,8 m² g⁻¹ para as amostras com 10 % de molibdênio, já para as amostras com 15 % de molibdênio a queda nesta faixa de temperatura é de 46,1 m² g⁻¹. Esses resultados sugerem como a estabilidade da estrutura porosa do suporte (ZrO₂) pode ser modificada pelo óxido de molibdênio (MoO_x). Portanto, a estabilidade da estrutura porosa do material Pt/MoO_x-ZrO₂ com diferentes teores de molibdênio é alcançada no limite inferior de temperatura e do teor de molibdênio.

Na Figura 4.37 é possível visualizar melhor o efeito do teor de molibdênio na área superficial. De acordo com estes dados, o valor da área superficial diminui com o aumento do teor de molibdênio, sendo que a diminuição é mais pronunciada para as amostras calcinadas a temperaturas maiores (T = 800 °C). Neste caso, as interações Mo-Zr podem ser responsáveis pela não estabilização da microestrutura do ZrO₂. Logo, a queda no valor da área com o aumento no teor de molibdênio é justificada pelo aparecimento da fase Zr(MoO₄)₂. De acordo com os dados de DRX discutidos previamente, com o aumento no teor de molibdênio ocorre o aparecimento desta fase. Os valores de área superficial encontrados são bem maiores do que os encontrados por outros trabalhos na literatura para materiais do tipo Pt/MoO_x-ZrO₂ com diferentes teores de molibdênio e calcinados a diferentes temperaturas (Calafat et al., 2000; Chen et al., 2000), portanto, conclui-se que tanto o método de síntese como precursores utilizados foram adequados para produção de catalisadores com área superficial alta.

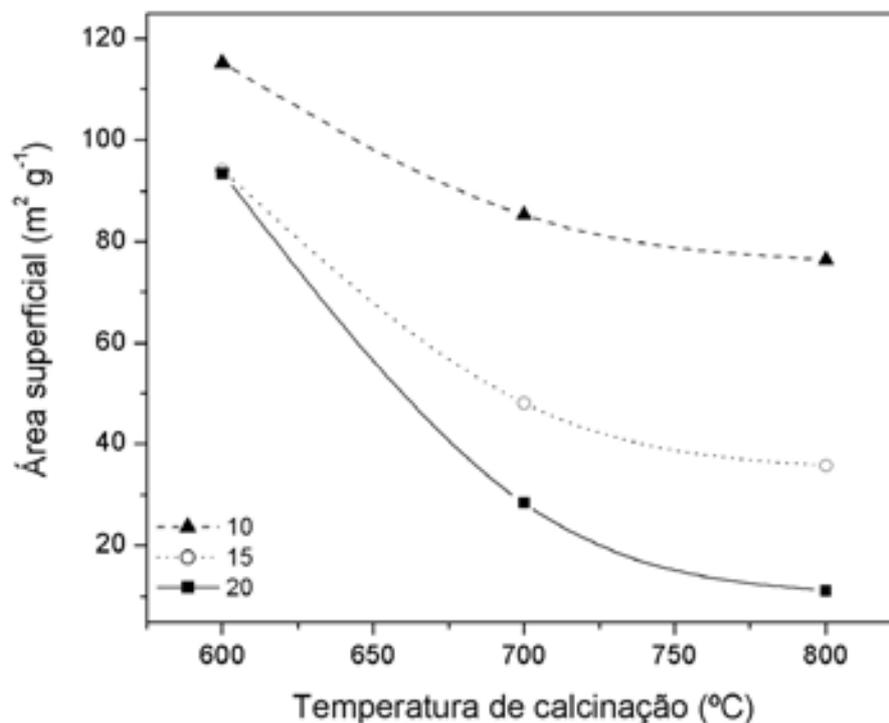


Figura 4.36. Resultados da área superficial como função da temperatura de calcinação para as amostras Pt/MO_x-ZrO₂ (Mo= 10, 15 e 20 %) (método PP).

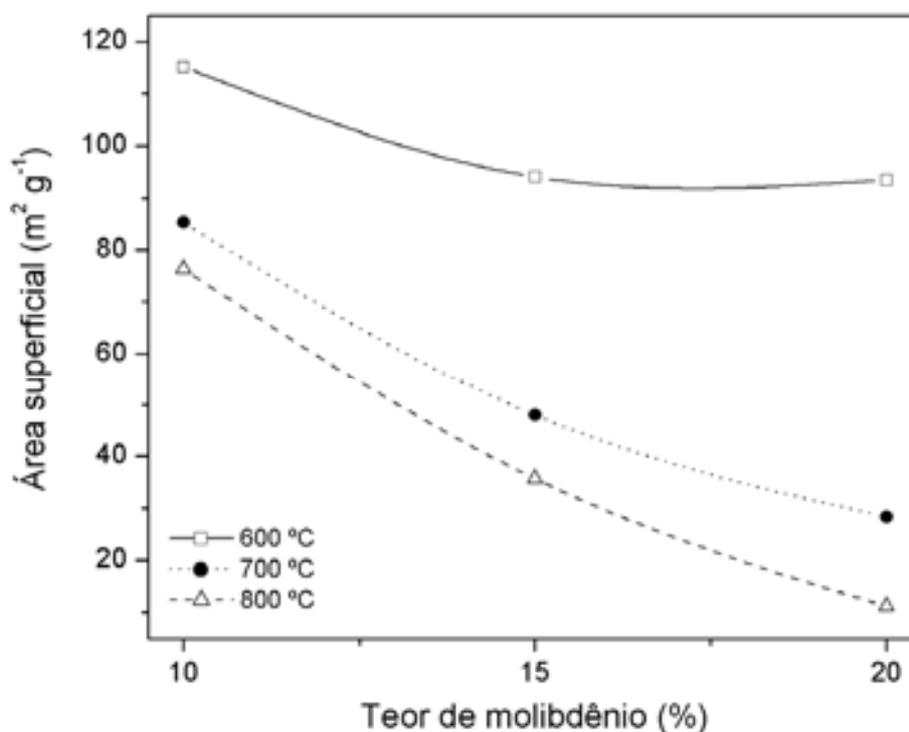


Figura 4.37. Resultados da área superficial como função do teor de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) para as amostras Pt/MO_x-ZrO₂ calcinadas a 600, 700 e 800 °C (método PP).

4.4. Estabilidade Térmica dos Catalisadores

4.4.1. Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial

A estabilidade térmica dos catalisadores bifuncionais foi avaliada através da termogravimetria e da análise térmica diferencial.

Nas Figuras 4.38 a 4.40 podem ser vistas curvas TG/DTA dos catalisadores bifuncionais PWZ calcinados a 600, 700 e 800 °C, respectivamente. Todas as curvas TG exibiram perfis similares. De acordo com as curvas TG, os pós-calcinados perdem cerca de 1,0 a 4,0 % de sua massa inicial na faixa de temperatura de 30-500 °C provavelmente devido a desidratação ou a perda de hidroxilas adsorvidas na superfície. Na faixa de temperatura de 500 a 900 °C, também foram observados ganhos de massa de aproximadamente 1,0 %. Nestes casos, estes ganhos de massa podem estar associados tanto a pequenas acomodações de oxigênio na estrutura do WO_x , como também a oxidações do tungstênio na matrix polimérica. Pode-se concluir que o método de calcinação foi eficaz para total remoção/decomposição dos precursores e obtenção dos catalisadores finais. Os materiais calcinados a diferentes temperaturas apresenta estabilidade térmica numa ampla faixa de temperatura, podendo perfeitamente ser avaliado suas propriedades catalíticas nesta faixa. O pico endotérmico mostrado nas curvas DTA de todas as amostras a aproximadamente 105 °C pode estar relacionado com desidratação ou perda de hidroxilas superficiais. As amostras PWZ15-600 e PWZ15-700 exibiram um pico exotérmico em aproximadamente 865 °C, o qual pode ser atribuído a modificações estruturais da zircônia. O pico endotérmico mostrado a 225 ° na amostra PWZ10-700 também pode estar relacionado com uma desidratação. Embora o DRX tenha indicado pequenas transformações de fases da zircônia tetragonal para monoclinica no material PWZ20 calcinado a 800 °C, a curva DTA desta amostra não exibiu picos referentes a estas transformações. Essa ausência de picos pode estar relacionado com a sensibilidade do equipamento, o qual não registrou a pequena variação de temperatura entre a referência e a amostra, conseqüentemente não gerando o sinal.

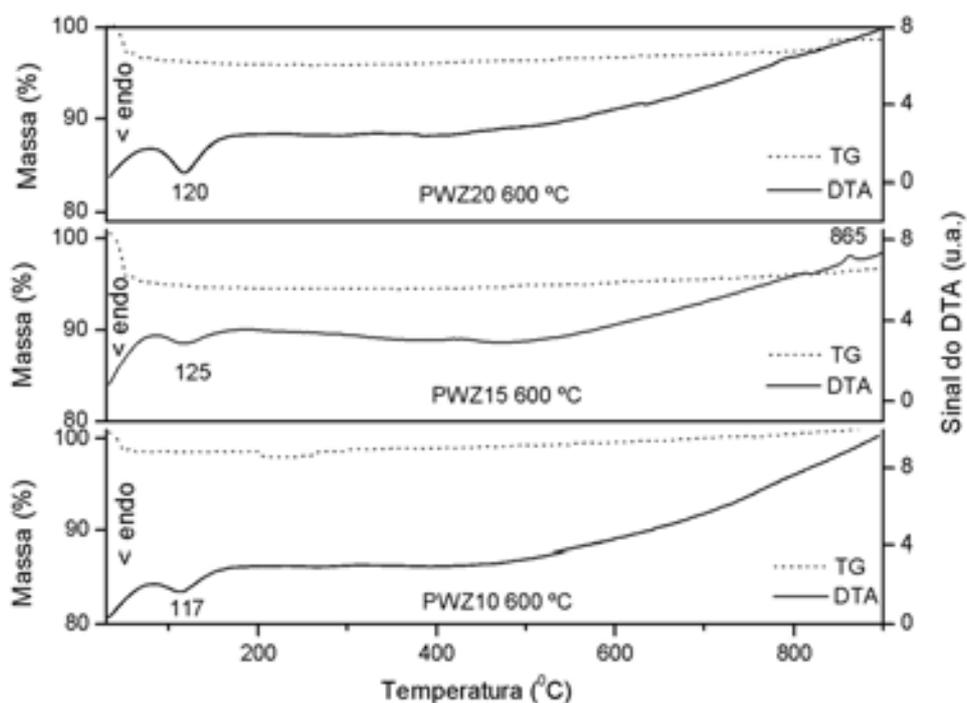


Figura 4.38. Curvas TG/DTA para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 600 °C (método PP).

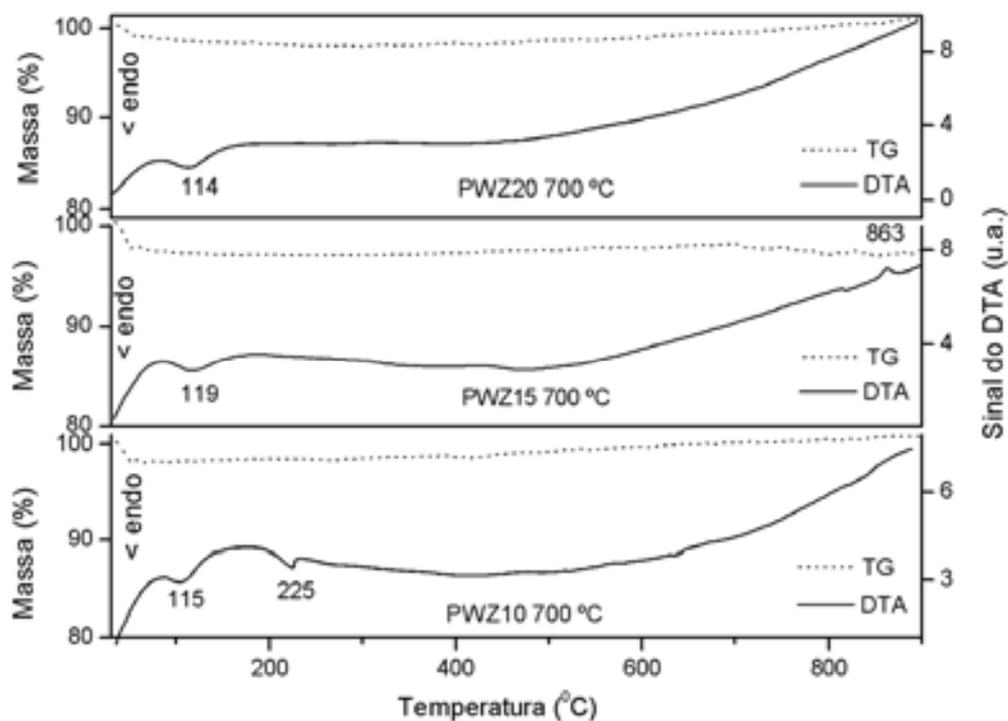


Figura 4.39. Curvas TG/DTA para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 700 °C (método PP).

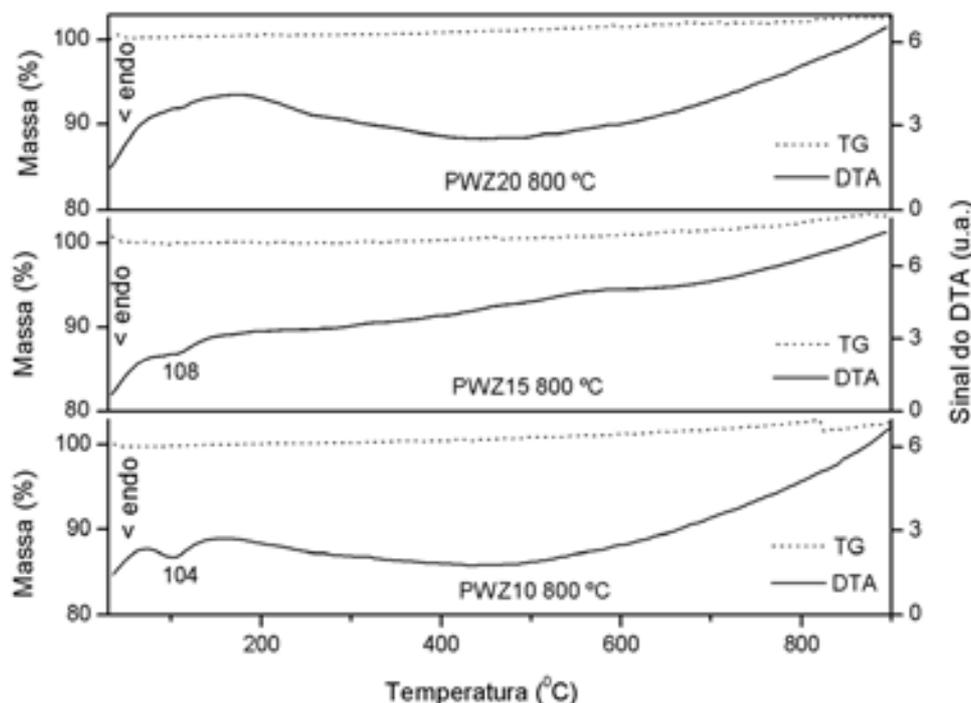


Figura 4.40. Curvas TG/DTA para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 800 °C (método PP).

Nas Figuras 4.41 a 4.43 podem ser vistas curvas TG dos catalisadores bifuncionais PMZ calcinados a 600, 700 e 800 °C, respectivamente. Os pós-calcinados a 600 e 700 °C perdem entre 0 e 9 % de sua massa inicial na faixa de temperatura de 30-600 °C provavelmente devido a desidratação ou a perda de hidroxilas adsorvidas na superfície. Na faixa de temperatura de 600-900 °C todas as amostras exibiram uma perda de massa brusca a qual pode ser atribuída a sublimação do óxido misto formado. No caso das amostras calcinadas a 800 °C, na faixa de temperatura de 30-600 °C não ocorre perda de massa, evidenciando assim que a superfície do catalisador provavelmente encontra-se livre de moléculas de água ou hidroxilas adsorvidas. Estas amostras exibiram fases cristalinas distinta das demais amostras calcinadas a 600 e 700 °C, como também apresentaram uma extensa sinterização das partículas. De acordo com estes resultados é possível conformar que o método de calcinação foi eficaz para total remoção/decomposição dos precursores e obtenção dos catalisadores finais. Os materiais calcinados a diferentes temperaturas apresentam estabilidade térmica numa ampla faixa de temperatura, podendo perfeitamente ser avaliada suas propriedades catalíticas nesta faixa.

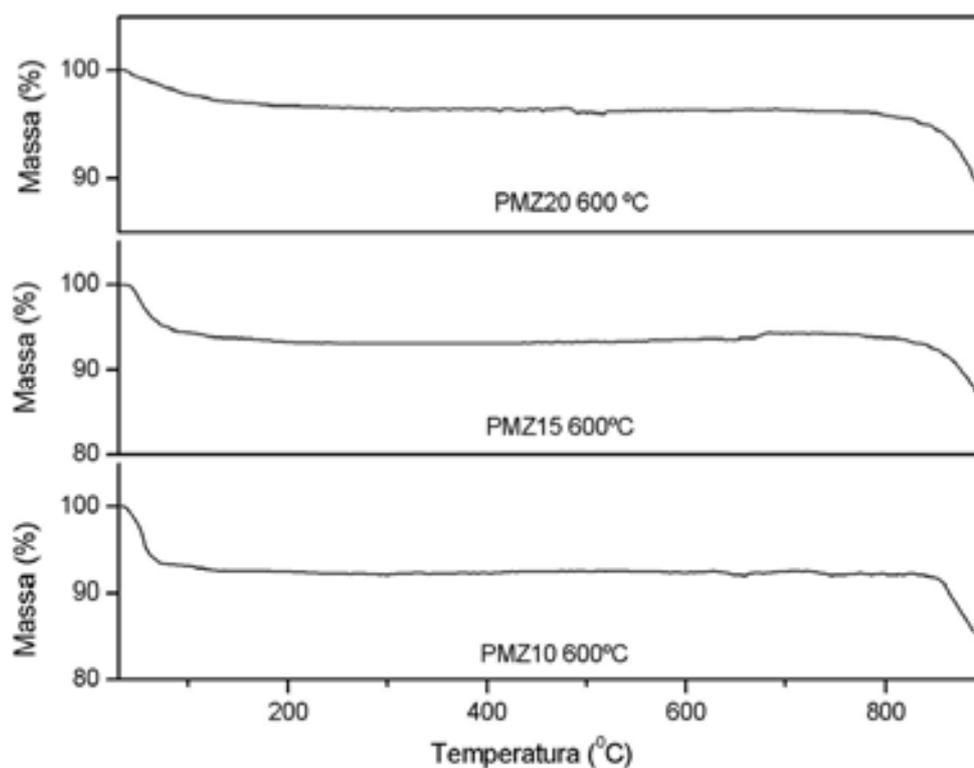


Figura 4.41. Curvas TG para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 600 °C (método PP).

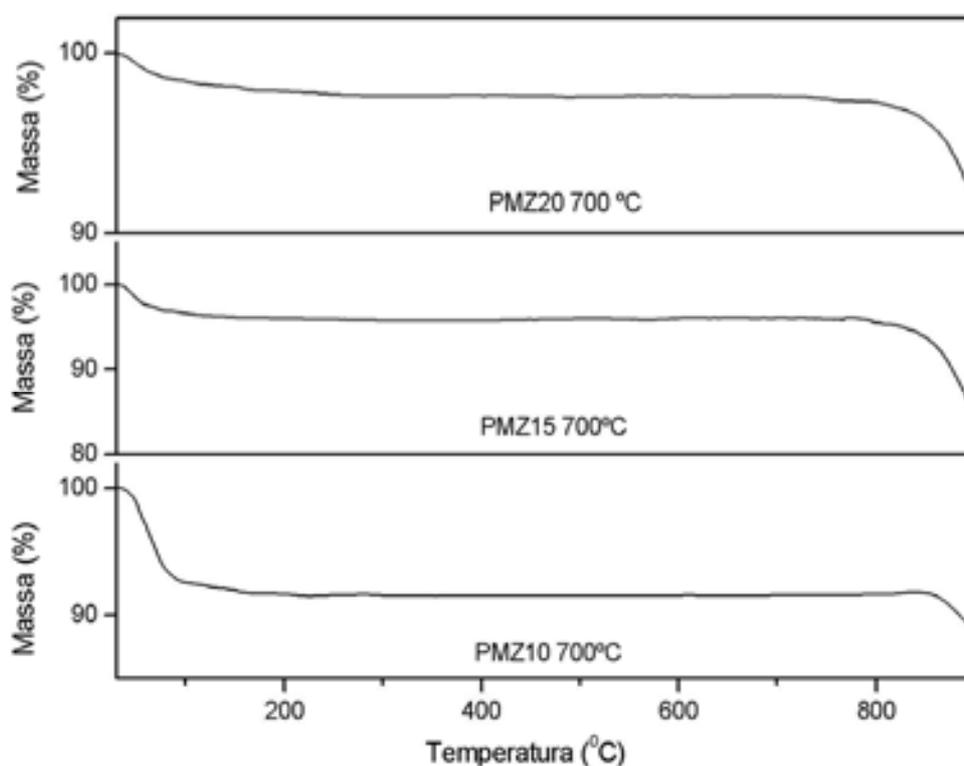


Figura 4.42. Curvas TG para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 700 °C (método PP).

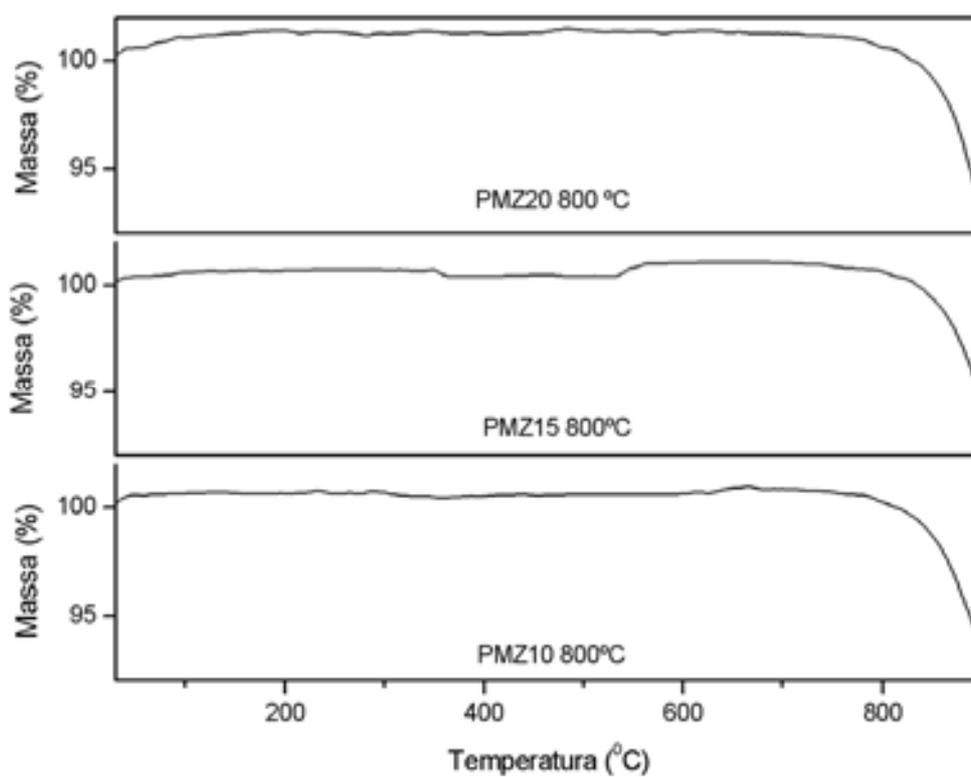
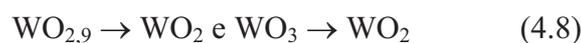


Figura 4.43. Curvas TG para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo = 10, 15 e 20 %) e calcinadas a 800 °C (método PP).

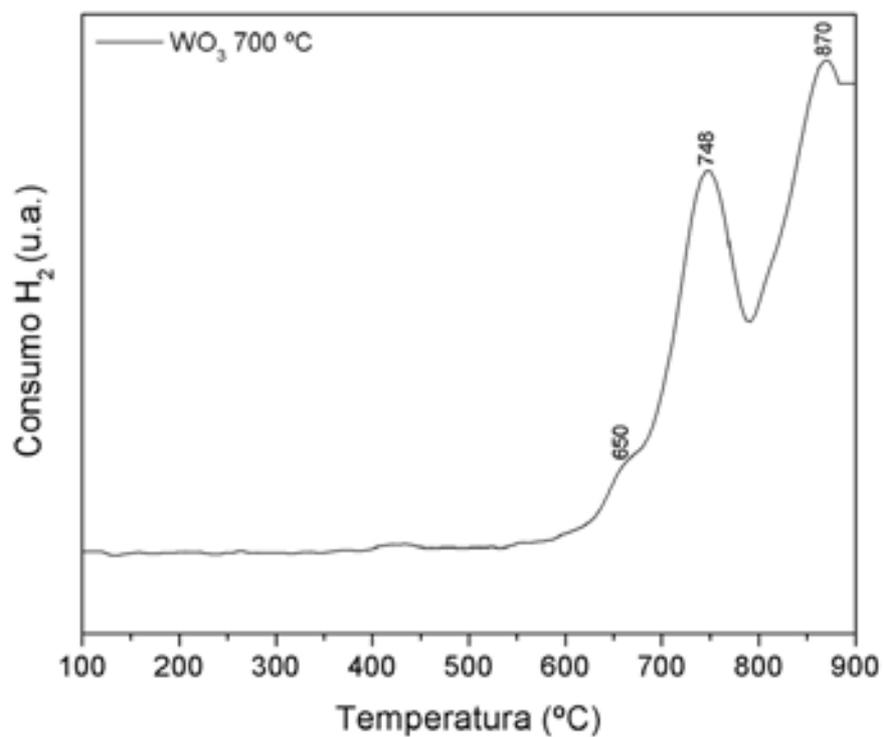
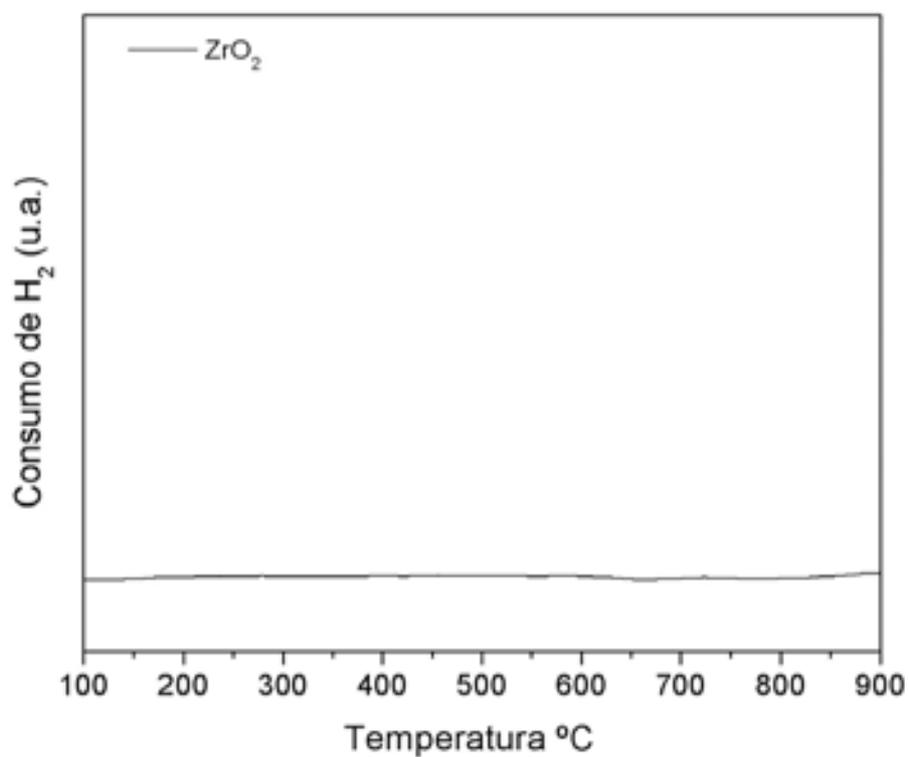
4.5. Perfil de Redução dos Catalisadores

A técnica de redução por temperatura programada (RTP) tem sido amplamente utilizada para caracterização da redutibilidade de metais suportados e desta forma caracterizar as diferentes espécies suportadas. A redução de diferentes metais suportados depende principalmente de dois fatores: do seu potencial de redução e de sua interação com o suporte. Dentre esses fatores, podemos observar que em catalisadores suportados de uma forma geral a redução de espécies ativas é principalmente influenciada pelas interações fase ativa - suporte. As Figuras 4.44 e 4.45 mostram os perfis de redução do WO_3 e ZrO_2 puros calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A curva RTP do WO_3 exibiu um ombro e dois picos de redução com máximos a 650 , 748 e $870\text{ }^\circ\text{C}$. Estes picos de redução estão relacionados com a redução do WO_3 e das espécies formadas a partir da sua redução, o qual ocorre de acordo com as seguintes reações simplificadas:

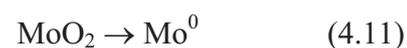


O primeiro estágio de redução (4.7) inicia-se a $630\text{ }^\circ\text{C}$ com a redução parcial do WO_3 formando um óxido de tungstênio intermediário não estequiométrico ($\text{WO}_{2,9}$); A $685\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a redução simultânea deste óxido não estequiométrico e do WO_3 remanescente segundo as reações mostradas em (4.8). A redução destes óxidos leva a formação do óxido de tungstênio +4 (WO_2). A redução do WO_2 inicia-se a $791\text{ }^\circ\text{C}$ formando tungstênio metálico (W^0). Este último estágio de redução não foi completado devido às condições experimentais. Resultados similares também foram observados por Vaudagna e colaboradores (1997), como também por Gregório et al.(2004).

O óxido de zircônio como esperado não apresentou nenhum pico de redução na faixa de temperatura estudada, indicando assim a alta estabilidade do suporte frente a atmosfera redutora.

Figura 4.44. Perfil RTP para o WO₃ calcinado a 700 °C.Figura 4.45 Perfil RTP para o ZrO₂ calcinado a 700 °C.

A Figura 4.46 mostra o perfil de redução do MoO_3 puro e calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$. A curva RTP do MoO_3 exibiu dois picos de redução com máximos a 765 e $990\text{ }^\circ\text{C}$. Estes picos de redução estão relacionados com a redução do MoO_3 e das espécies formadas a partir da sua redução, o qual ocorre de acordo com as seguintes reações simplificadas:



O primeiro estágio de redução (4.10) inicia-se a $765\text{ }^\circ\text{C}$ com a redução parcial do MoO_3 formando óxido de molibdênio +4 (MoO_2). A redução do MoO_2 inicia-se a $990\text{ }^\circ\text{C}$ formando molibdênio metálico (Mo^0). Este último estágio de redução não foi completado devido às condições experimentais. Resultados similares também foram observados por Chary e colaboradores (2004).

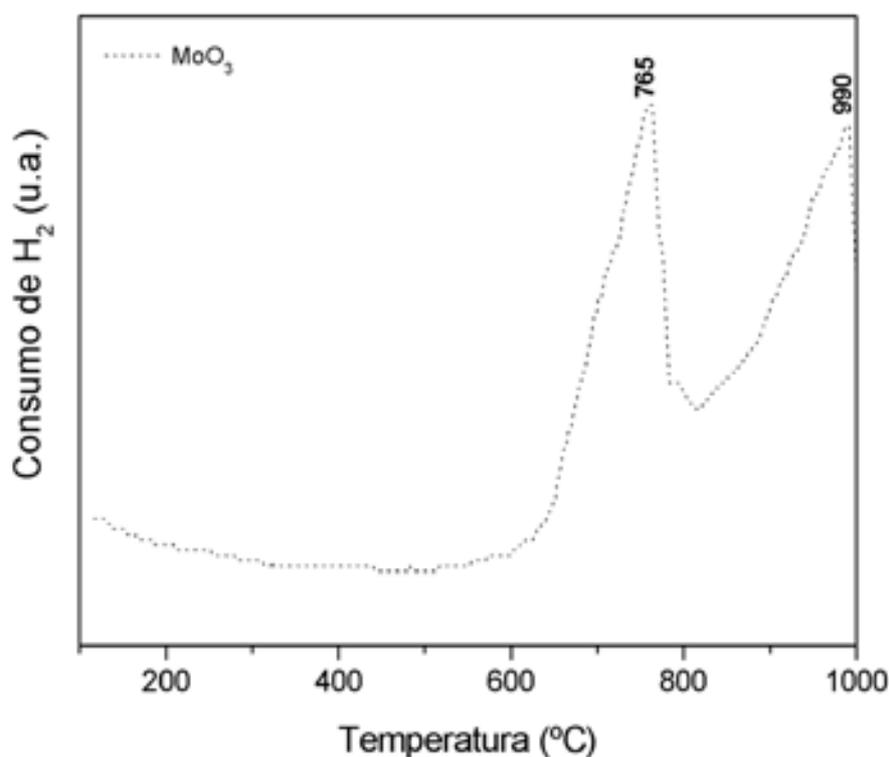


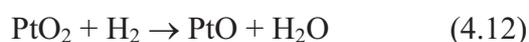
Figura 4.46. Perfil RTP para o MoO_3 calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

As Figuras 4.47 a 4.49 mostram o perfil de redução por temperatura programada para as amostras com diferentes teores de tungstênio e calcinadas a diferentes temperaturas. Estas curvas são denominadas de redução a temperatura programada por análise termogravimétrica. De acordo com a curva derivada (RTP-DTG), foram identificados entre três e quatro principais eventos de redução. A curva RTP do WO_3 (Figura 4.44) é totalmente diferente do perfil RTP das amostras, como pode ser visualizado nas Figuras 4.47 a 4.49. Isto sugere que as espécies de tungstênio suportadas não são principalmente compostas de espécies WO_3 . Essas curvas RTP exibiram um largo pico de redução a altas temperaturas com máximo na faixa de 760-860 °C, o qual está relacionado com a redução dos óxidos de tungstênio amorfos ancorados à zircônia. Neste caso, o tungstênio está em uma coordenação octaédrica e também tetraédrica e pode conter W^{6+} e W^{5+} . Parera et al. (1997) mostraram que para o sistema WO_3/ZrO_2 preparados pelo método co-precipitação, as espécies de tungstênio octaedralmente coordenadas requerem menor temperatura para ser reduzida do que as espécies de tungstênio tetraedralmente coordenadas. Resultados similares também foram observados por Gregório e colaboradores (2004) em estudos realizados com óxidos do tipo WO_3/ZrO_2 preparados pelo método de impregnação e com diferentes carregamentos de tungstênio. Embora a redução das espécies de tungstênio octaedralmente coordenadas ocorra a menores temperaturas do que as tetraedralmente coordenadas, no caso destas amostras (Figuras 4.47 a 4.49), devido ao alargamento do pico, devem estar ocorrendo várias reações simultâneas e paralelas cujos eventos de redução destas espécies estão sendo sobrepostos.

Além deste pico de redução a altas temperaturas, as amostras em estudo também exibiram dois picos de redução a baixas temperaturas. Estudos realizados por Arribas e colaboradores (2000) sobre o perfil de redução de catalisadores do tipo WO_x/ZrO_2 com e sem platina concluíram que quando sistema continha platina foi observado um pico de redução a 90 °C, onde o mesmo não foi observado na amostra que não continha platina. Esses autores relacionaram esse pico de redução como sendo devido a redução da Pt^{4+} . Vaudagna e colaboradores (1997) também observaram um pico de redução a 130 °C, o qual também foi correlacionado com a redução das espécies de platina suportada. Em ambos os estudos, os catalisadores do tipo $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ foram preparados pelo método de impregnação e a platina foi depositada após calcinação do sistema WO_x/ZrO_2 (o que não foi o caso deste trabalho). Neste mesmo trabalho, Vaudagna e colaboradores (2004) também observaram que quando a platina foi adicionada antes da calcinação não foi

detectado picos de redução referente as espécies de platina. Resultados similares também foram observados por Dicko et al. (1994) e Vaudagna et al (1998) quando estudaram o perfil de redução do Pt/ZrO₂, onde a platina foi adicionada antes da calcinação. Regalbuto et al. (1987), Benson et al. (1966) e Vaudagna et al. (1997) relataram que a platina depositada no suporte pode catalisar a parcial redução do tungstênio via spillover de hidrogênio para formar bronzes de tungstênio contendo hidrogênio (hydrogen tungsten bronzes). Esse seria o motivo pelo qual não aparecem picos de redução da platina nas amostras, nas quais a platina foi adicionada antes da calcinação. A formação dos bronzes requer a presença das espécies WO₃ cristalinas ou amorfas. Embora algumas amostras não tenha mostrado picos de difração de raios-X referentes a fase WO₃, é possível que todas as amostras contenham a espécie WO₃ mesmo que na forma amorfa.

De acordo com os resultados de difração de raios-X pelo método do pó, uma parte ou toda a platina inicialmente depositada no suporte durante o processo de síntese foi reduzida e após calcinações, foi obtida platina metálica depositada no suporte. Embora os difratogramas de raios-X não tenham mostrado picos de difração referente a óxidos de platina é possível que também tenham sido formados espécies de óxido de platina. De acordo com os espectros de absorção na região do infravermelho destas amostras (Figuras 4.20 a 4.22) após as calcinações entre 600 e 800 °C possivelmente foi formado hidróxido ou óxido de platina contendo Pt⁴⁺. Portanto, concluí-se que os dois picos de redução mostrados a aproximadamente 137 e 230 °C nas Figuras 4.47 a 4.49 possivelmente são devido a redução de espécies de platina. O primeiro pico pode ser atribuído a redução da Pt⁴⁺ para Pt²⁺ e o segundo pico, devido a redução da Pt²⁺ para Pt⁰. A reação total pode ser escrita como:



Picos referentes a redução dos cristalitos WO₃ não foi observado nas amostras que exibiram estas fases por DRX (PWZ20-700, PWZ15-800 e PWZ20-800). Este fato pode estar ocorrendo provavelmente porque a redução destes cristalitos estejam ocorrendo simultaneamente com a redução das espécies WO_x ou porque esteja ocorrendo reações catalíticas para formar os bronzes como discutido anteriormente.

A amostra PWZ10 calcinada a 800 °C exibiu um comportamento um pouco diferente das demais com mesmo carregamento de tungstênio, como pode ser observado na Figura 4.49. Neste caso, a amostra exibiu um desdobramento do pico a altas temperaturas, o que pode estar relacionado com uma melhor dispersão das espécies octaedralmente e tetraedralmente coordenadas. Ou seja, o primeiro pico de redução mostrado a 727 °C está relacionado com a redução das espécies octaedralmente coordenadas, enquanto que o segundo pico mostrado a 881 °C está relacionado com a redução das espécies tetraedralmente coordenadas. Adicionalmente, esta amostra também exibiu um pico de redução a 423 °C, o qual pode estar relacionado com a redução dos cristalitos WO₃.

Analisando ainda esses resultados, podemos observar o efeito do teor de tungstênio e da temperatura de calcinação no perfil das curvas RTP. Uma vez que é possível observar que ocorre um abaixamento na temperatura de redução das espécies WO_x quando aumenta-se o teor de tungstênio. Este fato pode ser relacionado com a diminuição das interações entre as espécies suportadas com o suporte o que diminui a temperatura de início de redução. Resultados similares também foram observados por Gregório et al. (2004) e por Barton et al. (2004).

O efeito da temperatura de calcinação no perfil de redução das espécies WO_x também pode ser observado nas Figuras 4.47 a 4.49 e na Tabela 4.6. Quando se aumenta a temperatura de calcinação o que se observa é uma diminuição na temperatura de início de redução das espécies WO_x. De uma forma geral, em alguns sistemas contendo óxidos binários, o aumento da temperatura de calcinação conduz a um aumento na quantidade de espécies cristalinas formadas e, possivelmente, na sua ordenação, como consequência ocorre um aumento na temperatura de redução destas espécies. No caso das amostras Pt/WO_x-ZrO₂, as espécies WO_x são amorfas, o aumento da temperatura de calcinação não provoca sua ordenação. Um efeito que pode ocorrer com o aumento da temperatura de calcinação é o aumento do tamanho das partículas destas espécies amorfas, o que diminui suas interações com o suporte, e consequentemente, a temperatura de início de redução.

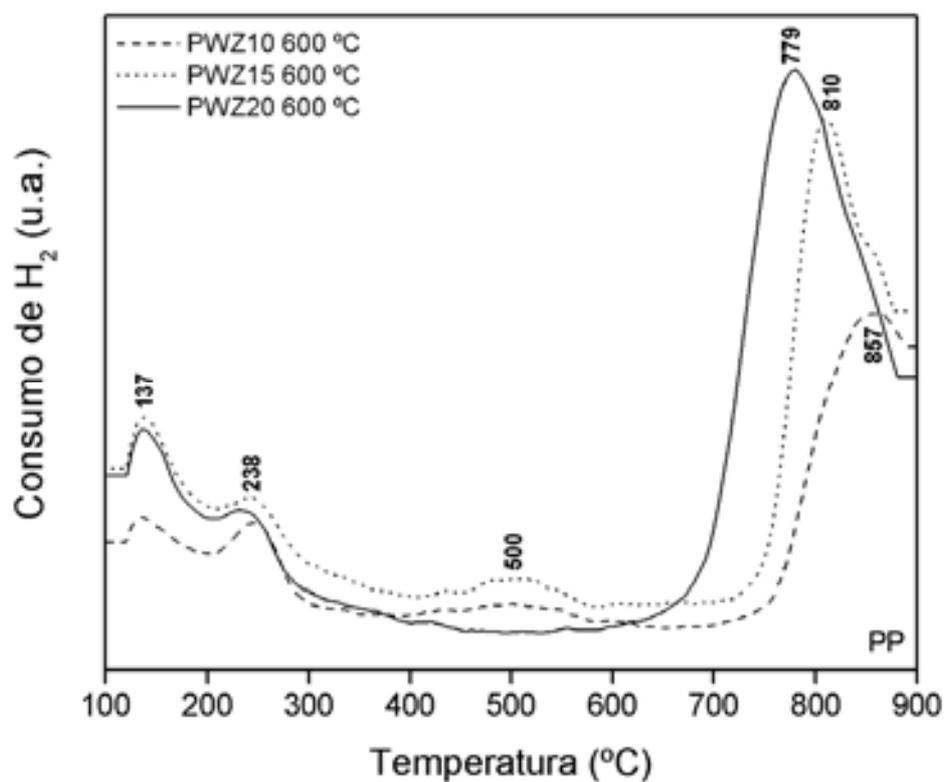


Figura 4.47. Perfil RTP para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP).

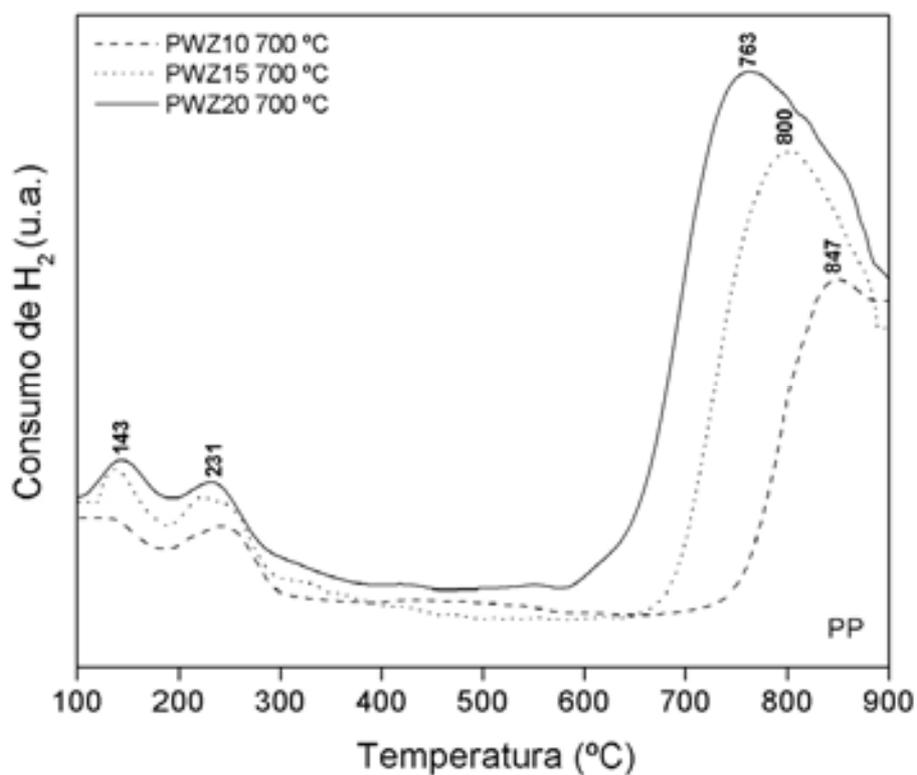


Figura 4.48. Perfil RTP para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP).

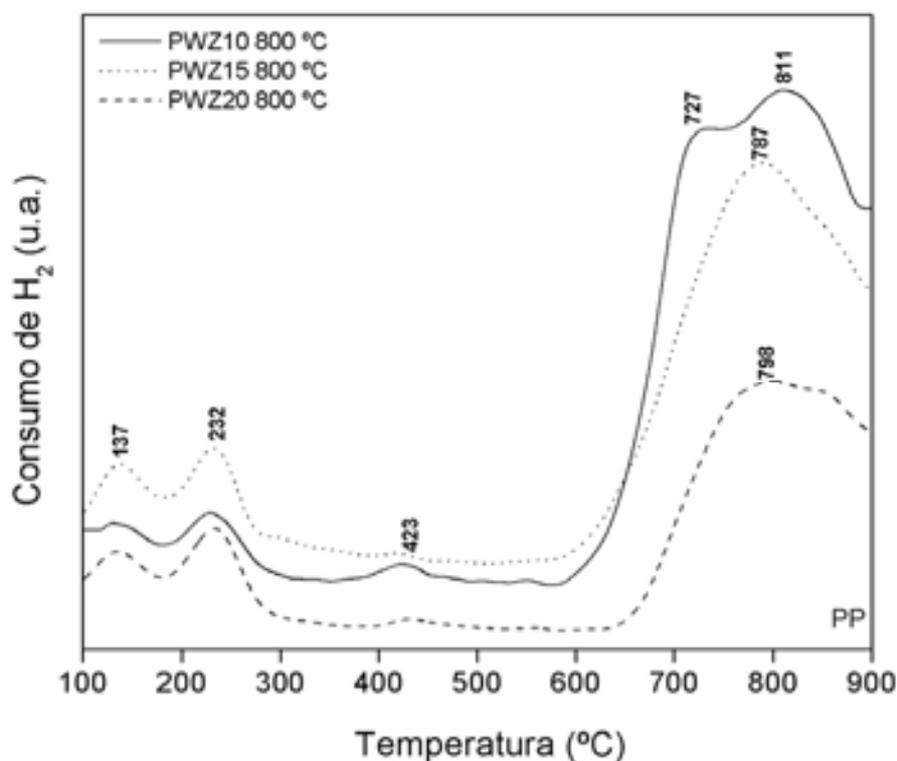
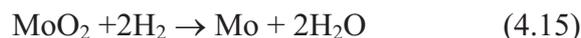
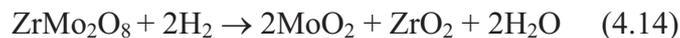


Figura 4.49. Perfil RTP para as amostras Pt/WO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP).

Tabela 4.6. Temperatura média de redução das espécies WO_x nas diferentes amostras Pt/WO_x-ZrO₂.

Teor de tungstênio (%)	Temperatura de calcinação (°C)	Temperatura do pico de redução das espécies WO _x (°C)
10	600	857
	700	847
	800	811
15	600	810
	700	800
	800	787
20	600	779
	700	763
	800	798

As Figuras 4.50 a 4.52 mostram o perfil de redução por temperatura programada para as amostras com diferentes teores de molibdênio e calcinadas a diferentes temperaturas. De acordo com os perfis RTP, foram identificados entre três e quatro eventos de redução. A curva RTP do MoO_3 (Figura 4.46) é diferente do perfil RTP das amostras como pode ser visualizado nas Figuras 4.50 a 4.52. Isto sugere que as espécies de molibdênio suportadas não são principalmente compostas de espécies MoO_3 . Analisando as curvas RTP das amostras calcinadas a 800 °C (Figura 4.52) com diferentes teores de molibdênio, pode-se observar a presença de dois principais picos de redução com máximos a aproximadamente 516 e 712 °C. Os difratogramas de raios-X para todas as amostras calcinadas a 800 °C apresentaram picos de difração referente ao ZrMo_2O_8 , o qual contém Mo^{6+} na sua estrutura. Essas amostras não apresentaram nenhum pico de difração referente ao MoO_3 ou ao MoO_2 , sugerindo assim, que o molibdênio encontra-se principalmente na forma de um óxido misto com o suporte. Com base nestes dados, é possível sugerir que esses dois picos de redução observados nas curvas RTP das amostras calcinadas a 800 °C podem ser atribuídos a redução do Mo^{6+} para o Mo^{4+} e do Mo^{4+} para o Mo^0 , respectivamente. Neste caso, durante o processo de redução, a estrutura ZrMo_2O_8 seria decomposta de acordo com as seguintes reações:



Analisando ainda a Figura 4.52 é possível observar que a amostra PMZ10 800 °C exibiu dois picos adicionais aos já discutidos. Os picos mostrados a aproximadamente 387 e 585 °C sugerem que, no caso da amostra com baixo teor de molibdênio, existe também a presença de molibdatos amorfos depositados no suporte. Neste caso, os dois picos de redução seriam atribuídos a redução destes molibdatos com diferentes interações com o suporte.

No caso das amostras PMZ com diferentes teores de molibdênio e calcinadas a 700 °C (Figura 4.51) nitidamente podemos observar uma mudança no perfil de redução da estrutura ZrMo_2O_8 . De acordo com os difratogramas de raios-X, as amostras calcinadas a 700 °C contendo 15 e 20 % de molibdênio apresentaram picos de difração referente ao ZrMo_2O_8 e também não apresentaram picos de difração referente ao MoO_3

ou ao MoO_2 . Nestas amostras (PMZ15 e PMZ20), o pico de redução referente a decomposição da estrutura ZrMo_2O_8 é abaixado para temperaturas menores, sendo neste caso, observado a aproximadamente 478 °C. Por outro lado, a redução do MoO_2 formado ocorre a temperaturas similares nas amostras calcinadas a 800 °C; A redução do MoO_2 é observada a 708 °C. Este resultado sugere que a temperatura de calcinação exerce uma influência na interação entre as espécies ZrMo_2O_8 e o suporte, ou seja, quanto menor a temperatura de calcinação, menor é a interação desta espécie com o suporte e consequentemente menor a temperatura de redução. Analisando ainda a Figura 4.51, observa-se que as amostras PMZ15 e PMZ20 apresentaram um pico adicional a 615 °C, o qual está relacionado com a redução de molibdatos amorfos presentes na composição global do catalisador.

A amostra PMZ10 calcinada a 700 °C exibiu um perfil de redução diferente das demais amostras calcinadas a 700 °C, o qual está diretamente relacionado com a estrutura do molibdênio. No caso desta amostra (10 % de molibdênio), os resultados de difração de raios-X não mostraram picos de difração referente ao óxido misto de molibdênio e zircônia, nem devido a outros óxidos de molibdênio, o que sugere que este catalisador apresenta óxidos de molibdênio amorfos ancorados ao suporte. O largo pico de redução a altas temperaturas, com máximo a aproximadamente 609 °C, está relacionado com a redução destes óxidos de molibdênio amorfos ancorados à zircônia.

As amostras PMZ10 e PMZ15 calcinadas a 600 °C (Figura 4.50) exibiram um perfil de redução similar a amostra PMZ10 calcinada a 700 °C. Este resultado já era esperado, visto que estas amostras PMZ10 e PMZ15 calcinadas a 600 °C apresentaram as mesmas fases que a amostra PMZ10 calcinadas a 700 °C. Analisando ainda a Figura 4.50, observar-se que para a amostra PMZ20 calcinada a 600 °C, a temperatura de redução da estrutura ZrMo_2O_8 é diminuída mais ainda. Neste caso, a temperatura de redução é observada a 286 °C. Isto sugere que a temperatura de calcinação dos catalisadores influencia na cristalinidade da fase ZrMo_2O_8 e consequentemente na sua interação com o suporte. Como já foi mencionado anteriormente, quanto menor a temperatura de calcinação, menor é cristalinidade desta fase e menor é a interação desta fase com o suporte e, consequentemente, menor a sua temperatura de redução. No caso desta amostra, o pico de redução referente aos óxidos de molibdênio amorfos ancorados à zircônia aparece a 632 °C. Este pico apresentou um maior consumo de hidrogênio do que o pico de redução do MoO_2 (mostrado a 696 °C, o qual é formado a partir da redução do ZrMo_2O_8). Isto é um indicativo de que no catalisador Pt/ MoO_x -ZrO₂ com 20

% de Mo e calcinado a 600 °C, o molibdênio encontra-se mais disperso como espécies MoO_x do que como ZrMo_2O_8 .

O efeito da temperatura de calcinação e do teor de molibdênio no perfil de redução das espécies ZrMo_2O_8 e MoO_x também pode ser observado nas Figuras 4.50 a 4.52 e na Tabela 4.7. Quando se aumenta a temperatura de calcinação, o que se observa é uma diminuição na temperatura de início de redução das espécies MoO_x . Por outro lado, um aumento na temperatura de calcinação provoca um aumento na temperatura média de redução das espécies ZrMo_2O_8 .

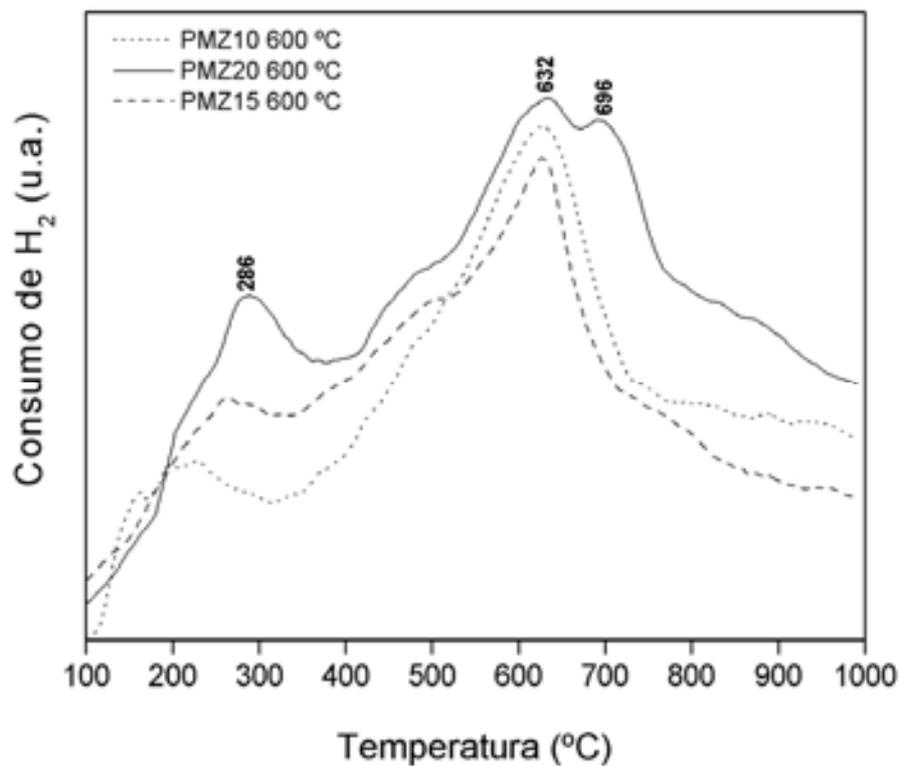


Figura 4.50. Perfil RTP para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 600 °C (método PP).

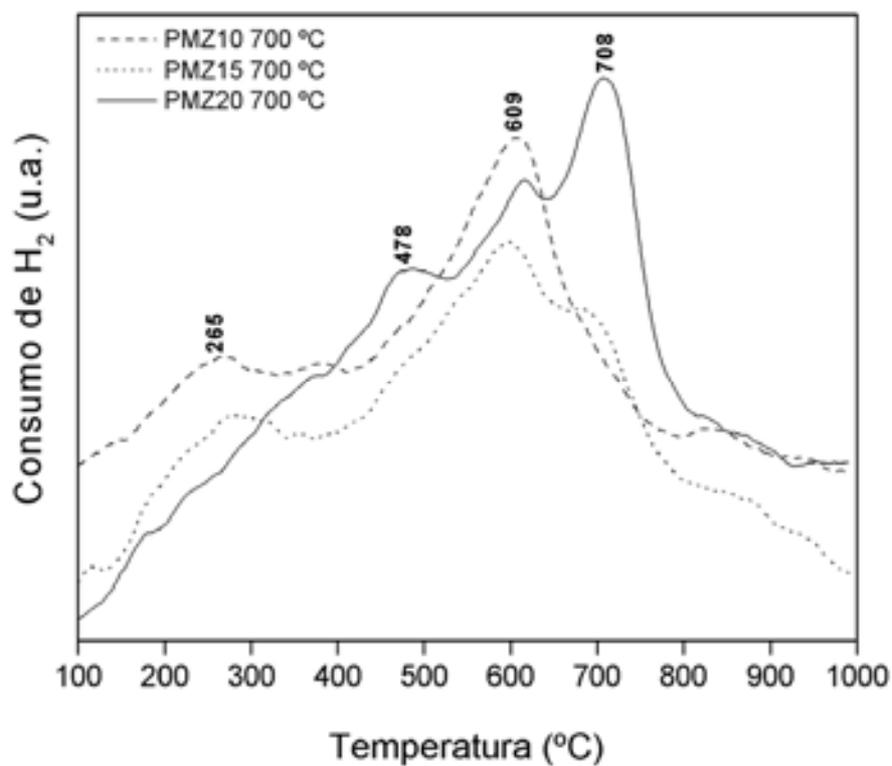


Figura 4.51. Perfil RTP para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 700 °C (método PP).

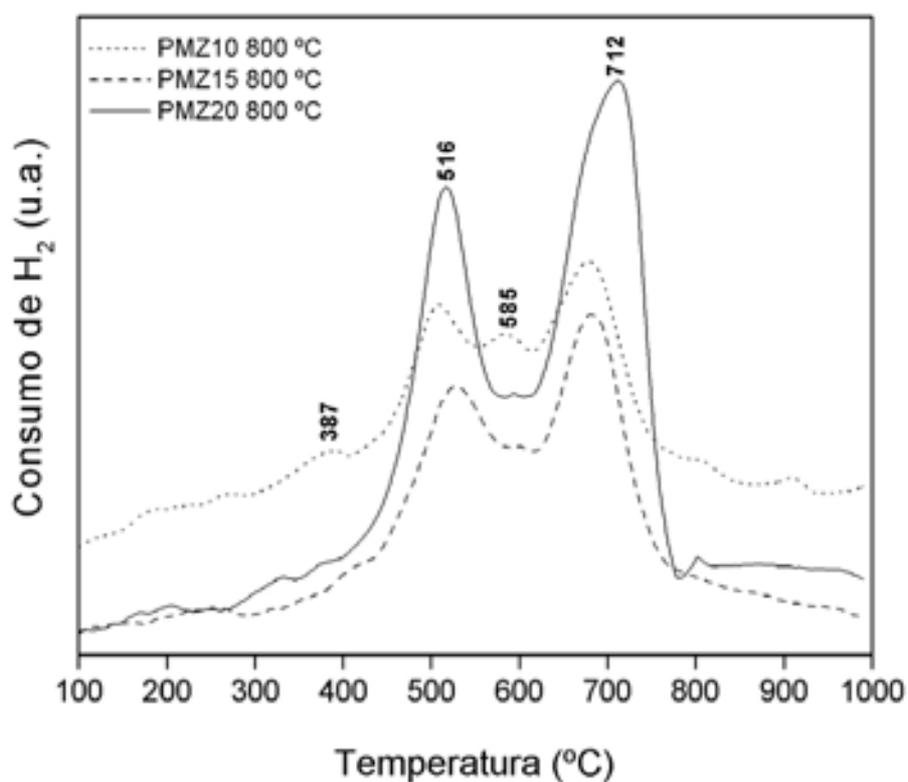


Figura 4.52. Perfil RTP para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com vários carregamentos de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %) e calcinada a 800 °C (método PP).

Tabela 4.7. Temperatura média de redução das espécies ZrMo₂O₈ e MoO_x nas diferentes amostras Pt/MoO_x-ZrO₂.

Teor de molibdênio (%)	Temperatura de calcinação (°C)	Temperatura do pico de redução das espécies	Temperatura do pico de redução das espécies
		ZrMo ₂ O ₈ (°C)	MoO _x (°C)
10	600	-	627
	700	-	609
	800	507	585
15	600	-	623
	700	598	686
	800	526	-
20	600	286	632
	700	478	615
	800	516	-

4.6. Medidas de Acidez Superficial dos Catalisadores

A determinação da acidez dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ com diferentes carregamentos de tungstênio, calcinadas a 700 °C e preparadas pelo método PP foram realizadas a partir da adsorção/dessorção da n-butilamina. Esse é um dos métodos mais utilizados para determinar a densidade dos centros ácidos de um catalisador (Souza, 2001; Araujo, 1992; Pedrosa, 2003; Silva, 2004). As Figuras 4.53 a 4.55 apresentam curvas TG/DTG da termodesorção da n-butilamina para estas amostras. Essas curvas termogravimétricas apresentam duas regiões de perda de massa, as quais estão relacionadas a dessorção da n-butilamina quimissorvida nos centros ácidos de força fraca e média + forte, respectivamente (Pedrosa, 2003; Souza, 2001; Silva, 2004). A Tabela 4.8 apresenta as perdas de massa e respectivas faixas de temperaturas relativas a dessorção da amina. Esses dados foram utilizados para o cálculo da acidez dos catalisadores. De acordo com esses dados, pode-se observar que quanto maior o teor de tungstênio, maior foi a acidez da amostra. Esse é um resultado esperado, visto que, os óxidos WO_x são responsáveis pelo centros ácidos do catalisador, e quanto maior o teor de tungstênio, maior será a densidade de espécies WO_x.

Estudos realizados por Takahashi et al. (1976) sobre a adsorção de aminas indicaram que quando as molécula de amina estão fisissorvidas no catalisador, sua desorção ocorre sem quebra da molécula. Entretanto, quando a amina é retida nos centros ácidos de Bronsted, ocorre uma protonação da amina pelo sítio ácido do catalisador, e em seguida sua desorção provoca uma decomposição da amina.

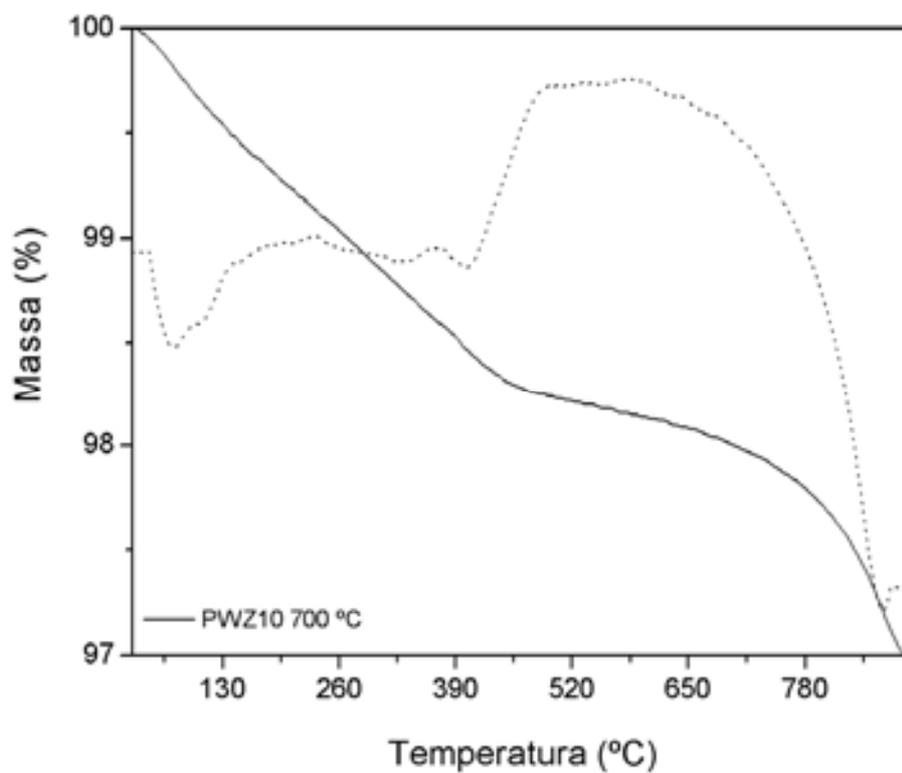


Figura 4.53. Curva TG/DTG de desorção de n-butilamina para a amostra Pt/WO_x-ZrO₂ com 10 % de tungstênio e calcinada a 700 °C.

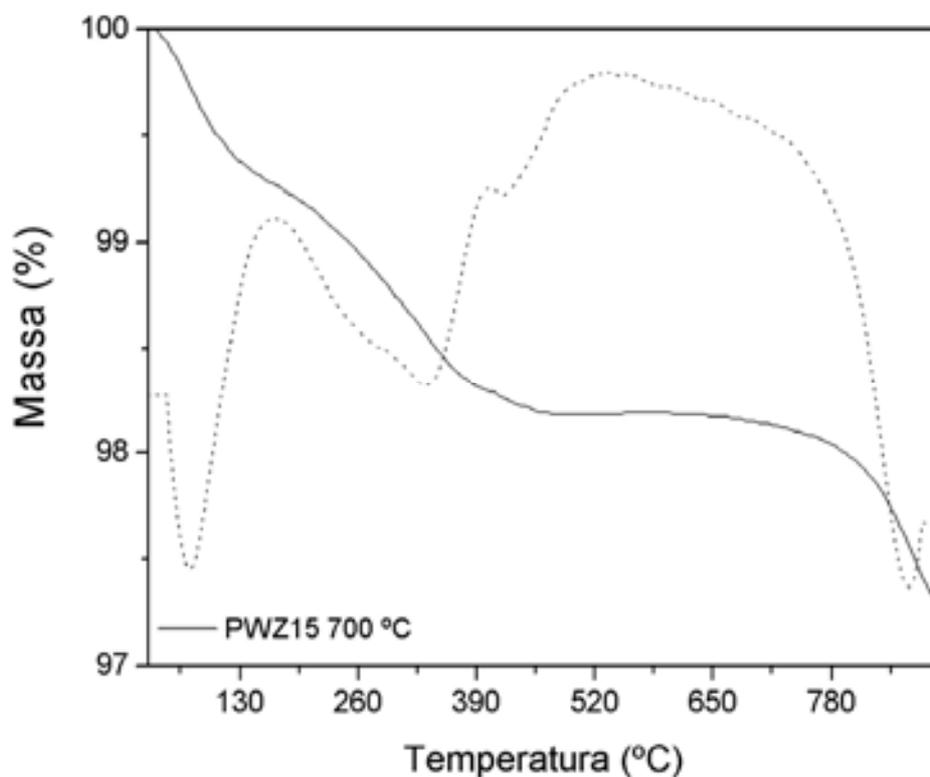


Figura 4.54. Curva TG/DTG de desorção de n-butilamina para a amostra Pt/WO_x-ZrO₂ com 15 % de tungstênio e calcinada a 700 °C.

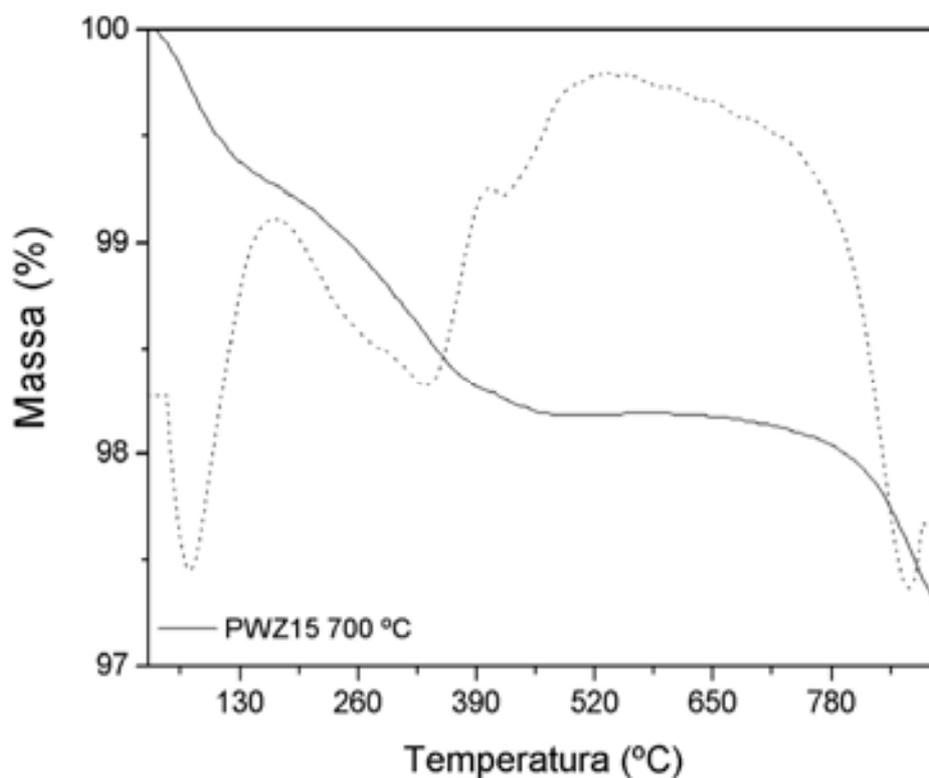


Figura 4.55. Curva TG/DTG de desorção de n-butilamina para a amostra Pt/WO_x-ZrO₂ com 20 % de tungstênio e calcinada a 700 °C.

Tabela 4.8. Dados relativos as propriedades acidas para as amostras PWZ, onde ΔT = faixa de temperatura e δ = acidez.

Amostras	sitos fracos		sítios médios + fortes		δ_{total} (mmol/g _{cat})
	ΔT (°C)	δ (mmol/g _{cat})	ΔT (°C)	δ (mmol/g _{cat})	
PWZ10-700	30-241	0,173	241-890	0,408	0,581
PWZ15-700	30-170	0,376	170-892	0,993	1,370
PWZ20-700	30-161	0,580	161-890	1,064	1,644

A Figura 4.56 mostra curvas TG/DTG da termodessorção da n-butilamina para as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com 10, 15 e 20 % de molibdênio, calcinadas a 700 °C e preparadas pelo método PP. De uma forma geral, as curvas TG/DTG foram diferentes das curvas de desorção das amostras Pt/WO_x-ZrO₂. Embora as curvas tenham exibido algumas diferenças, as regiões de perda de massa também foram correlacionadas a dessorção da n-butilamina quimissorvida nos centros ácidos de força fraca+média. A Tabela 4.9 apresenta as perdas de massa e respectivas faixas de temperaturas relativas a dessorção da amina. Esses dados foram utilizados para o cálculo da acidez dos catalisadores. De acordo com esses dados, pode-se observar que quanto maior o teor de molibdênio, menor foi a acidez da amostra. Esse é um resultado esperado, visto que, os óxidos MoO_x são responsáveis pelo centros ácidos do catalisador, e quanto maior o teor de molibdênio, mais foi evidenciado a formação da fase ZrMo₂O₈ e como consequência, uma menor quantidade de espécies MoO_x foi formada.

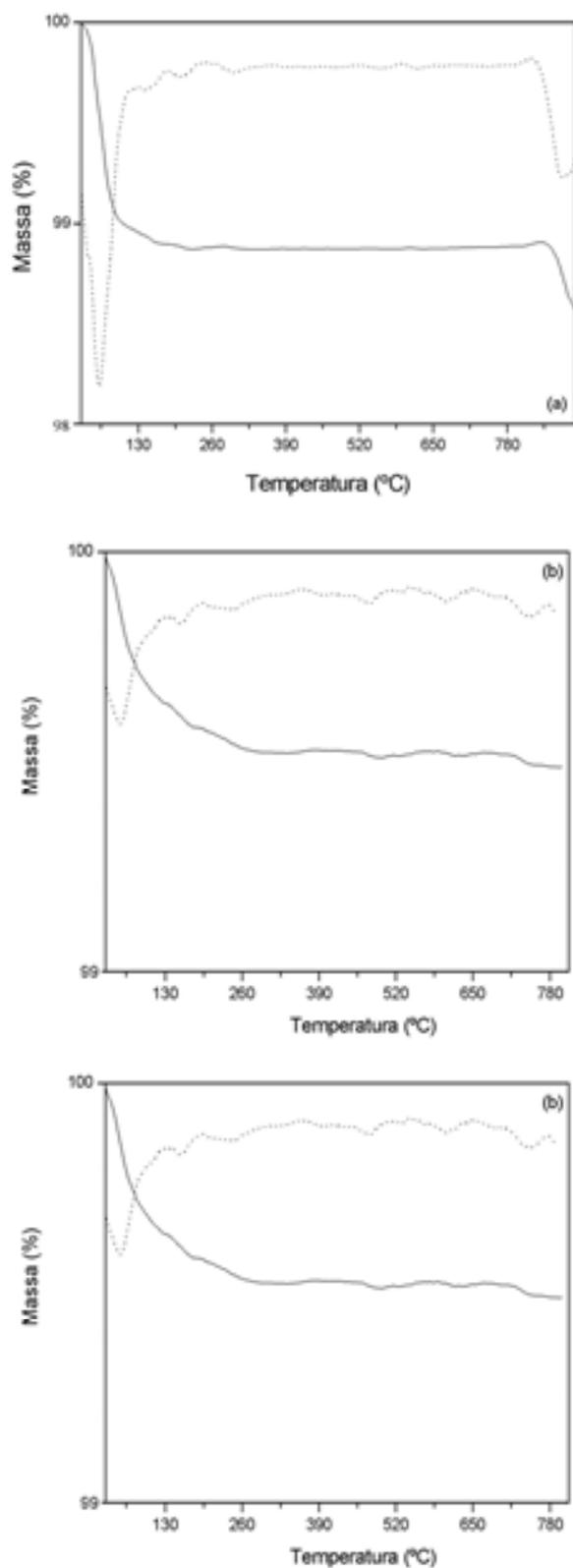


Figura 4.56. Curva TG/DTG de desorção de n-butilamina para as amostras PMZ com (a) 10, (b) 15 e (c) 20 % de molibdênio e calcinadas a 700 °C.

Tabela 4.9. Dados relativos as propriedades ácidas para as amostras PMZ, onde ΔT = faixa de temperatura e δ = acidez.

Amostras	sítios fracos + médios		δ_{total} (mmol/g _{cat})
	$\Delta T(^{\circ}C)$	δ (mmol/g _{cat})	
PMZ10-700	30-313	0,327	0,327
PMZ15-700	30-325	0,154	0,154
PMZ20-700	30-350	0,096	0,096

4.7. Testes Catalíticos

As reações de isomerização do n-heptano foram realizadas para avaliar a atividade catalítica das amostras Pt/WO_x-ZrO₂ (10, 15 e 20 % de tungstênio e calcinadas a 700 °C), Pt/WO_x-ZrO₂ (20 % de tungstênio e calcinadas a 600 e 800 °C) e Pt/MoO_x-ZrO₂ (10, 15 e 20 % de molibdênio e calcinadas a 700 °C). Dados de conversão e distribuição de produtos foram obtidos a partir dos cromatogramas gerados durante os testes catalíticos. Antes da realização dos testes catalíticos, alguns ensaios preliminares foram feitos com o objetivo de verificar se nas condições estudadas ocorria a reação de craqueamento térmico. Portanto, o n-heptano foi purgado com fluxo de N₂ e conduzido até o reator previamente aquecido a 250 °C sem a presença de catalisador. Tal procedimento comprovou que nesta temperatura (máxima utilizada na reação) não haveria craqueamento térmico. Na Figura 4.57 é apresentado um cromatograma padrão que foi obtido passando a mistura n-heptano e nitrogênio através do leito catalítico aquecido a 250 °C sem a presença de catalisador e na Figura 4.58 é mostrado um cromatograma típico de uma das amostras em estudo.

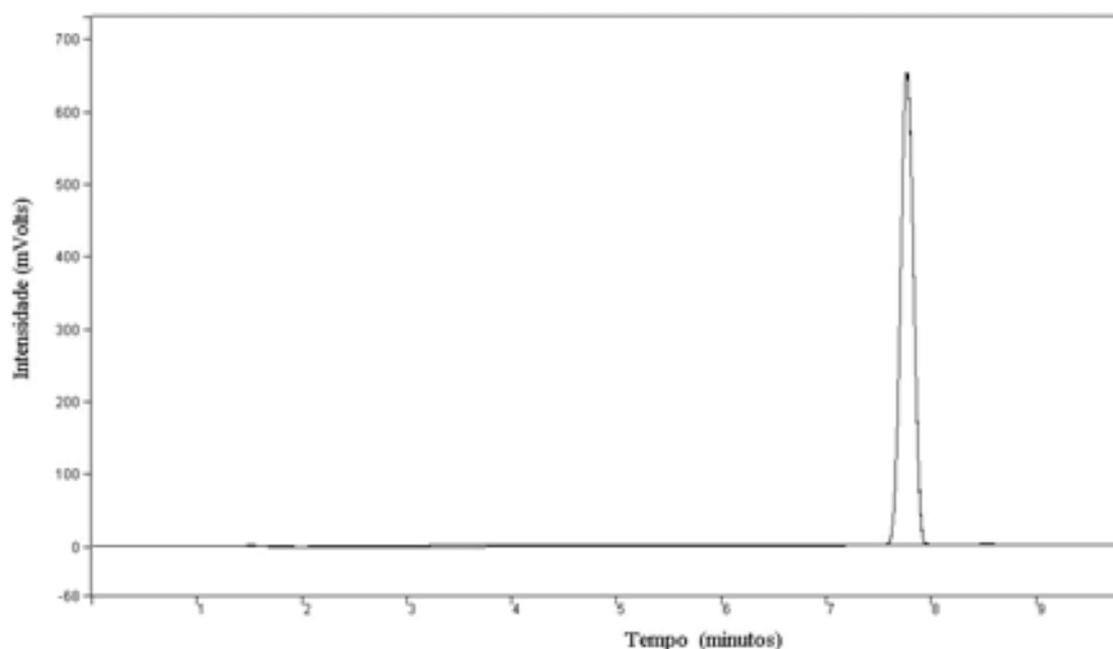


Figura 4.57. Cromatograma obtido pela análise do reagente (n-heptano) passando pelo micro-reator a 250 °C sem catalisador.

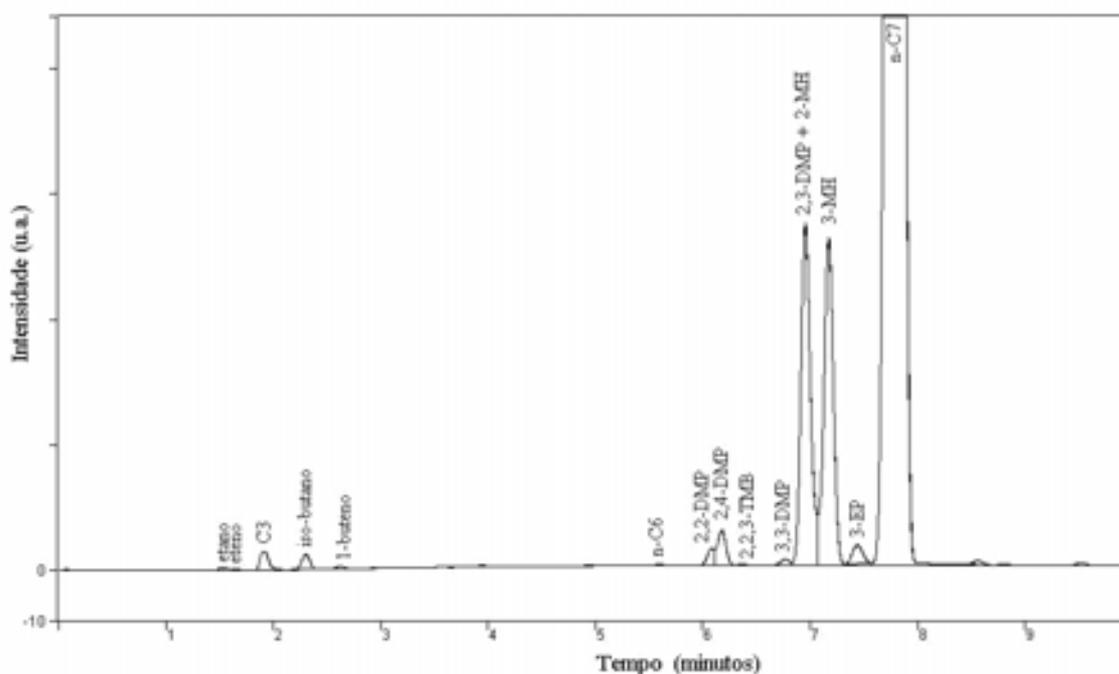


Figura 4.58. Cromatograma típico da análise dos produtos com 15 minutos de reação de isomerização do n-heptano a 250 °C sobre a amostra Pt/WO_x-ZrO₂ (onde W= 20 %; T_{calc.} = 700 °C).

4.7.1. Efeito do teor de tungstênio

As Figuras 4.59 e 4.60 mostram as curvas de conversão do n-heptano como função do tempo de reação e do teor de tungstênio para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 10, 15 e 20 %) preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 700 °C. De acordo com estes resultados, é possível observar que a conversão é pouco influenciada pelo tempo de reação para a amostra com baixo teor de tungstênio (PWZ10) e a estabilização da conversão é obtida em poucos minutos de reação e mantida por 105 minutos. A medida que aumenta-se o teor de tungstênio, (amostras PWZ15 e PWZ20), ocorre uma dependência da conversão com o tempo de reação. Essa dependência é maior quando aumenta-se o teor de tungstênio de 15 % para 20 %. Devido as condições experimentais adotadas não foi possível observar a estabilização da conversão nestes casos. No caso destas amostras, nos primeiros 15 minutos de reação foram obtidos valores elevados de conversão e esses valores vão decaindo progressivamente com o tempo de reação. Ou seja, no início da reação a superfície do catalisador encontra-se livre de coque, porém, com o decorrer do experimento, o catalisador em estudo sofre uma pequena desativação por coque. Isto ocorre porque o

sítio ácido está sendo coqueado. Resultados similares também foram observados por Grau et al. (2003) quando estudaram a isomerização do n-octano com catalisadores do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ com 15 % de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas. Rossi e colaboradores (2002) também observaram que o recobrimento da superfície pelo coque afeta significativamente as taxas de isomerização do n-butano nos catalisadores WO_x-ZrO₂.

A amostra PWZ20 calcinada a 700 °C apresentou a maior conversão do que as demais amostras. Para esta amostra, a conversão total a 15 minutos de reação foi maior que 52 %. Ao analisar os resultados mostrados na Figura 4.60, observa-se que a conversão apresenta uma forte dependência com o teor de tungstênio na amostra. Portanto, para carregamentos de tungstênio altos foi observado uma alta conversão. As diferenças na atividade catalítica dos catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 podem ser correlacionadas com as diferentes características dos catalisadores bifuncionais estudados, tais como, área superficial, natureza das fases ativas que foram produzidas na superfície do suporte e acidez. De acordo com os resultados dos difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 4.11 a 4.13 (item 4.2), a fase cristalina WO₃ apenas foi observada na amostra PWZ20 calcinada a 700 °C; nas demais amostras calcinadas a 700 °C não foram observados picos referentes a esta fase, sugerindo que na superfície do suporte contém apenas espécies WO_x amorfas. Por outro lado, de acordo com os dados apresentados na Figura 4.31, verifica-se que no caso das amostras calcinadas a 700 °C, quanto maior o teor de tungstênio, maior o valor da área superficial da amostra em estudo. Ou seja, a maior atividade catalítica da amostra PWZ20 calcinada a 700 °C também pode ser correlacionado com sua maior área superficial. Uma outra questão importante a ser observada é que a amostra PWZ20 também apresentou maior acidez do que as demais amostras calcinadas a 700 °C.

Os resultados de conversão do n-heptano apresentados são similares aos valores obtidos por Miyaji e colaboradores (2003) quando estudaram a isomerização do C7 com catalisadores do tipo Pt/WO₃-ZrO₂ preparados pelo método de impregnação, com razão W/Zr de 0,09, temperatura de reação de 180 °C e pressão atmosférica. Quando compara-se estes resultados com os encontrados por Vaudagna et al. (1997), conclui-se que os catalisadores estudados neste trabalho, embora contendo o mesmo teor de tungstênio, são aproximadamente duas ou três vezes mais ativos. Os catalisadores estudados por Vaudagna e colaboradores foram preparados pelo método de impregnação e as reações foram conduzidas a 200 °C e pressão de 6 kg cm⁻². Por outro lado, os catalisadores

Pt/WO_x-ZrO₂ preparados neste trabalho exibiram resultados similares aos encontrados por Arribas et al. (2000) quando estudaram a isomerização do n-heptano a 200 °C e pressão de 3 MPa.

Alguns trabalhos na literatura relatam que alta atividade catalítica de materiais do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ pode ser alcançada se na superfície existirem espécies WO₃ amorfas e cristalinas (Vaudagna et al., 1998; Arata e Hino, 1988). Estudos realizados por Arata e colaboradores (1988) concluíram que os sítios ativos de catalisadores a base de óxidos de tungstênio suportado em óxido de zircônio, titânio e ferro são gerados pelas interações entre o trióxido de tungstênio amorfo e seu respectivo óxido cristalino quando o óxido de zircônio encontra-se com uma estrutura tetragonal. Para calcinações deste sistema na faixa de 600 a 850 °C, os autores não observaram a formação do WO₃ cristalino e a zircônia apresentou simetria totalmente tetragonal. Neste caso a atividade catalítica máxima para a isomerização do n-butano e n-pentano foi observada quando o sistema WO_x-ZrO₂ foi calcinado na faixa de 800-850 °C; o material que calcinado a 1000 °C apresentou os cristalitos WO₃, zircônia monoclinica e não foi ativo para a isomerização do n-butano e n-pentano. Iglesia et al. (1996) através de estudos por espectroscopia UV e absorção de raios-X concluíram que espécies WO_x isoladas não estão presentes nas amostras WO_x-ZrO₂ após calcinações a 1073 K e que neste caso, a amostra contém concentrações significantes de grupos W-O-W poliméricos. Os autores consideraram que os sítios ativos são compostos de clusters WO_x octaédricos altamente distorcidos. Soled et al. (1988) e Vaudagna e colaboradores (1998) observaram que a presença dos cristalitos WO₃ parece ser necessária para gerar estados de oxidação intermediários, os quais tem um importante função na atividade catalítica.

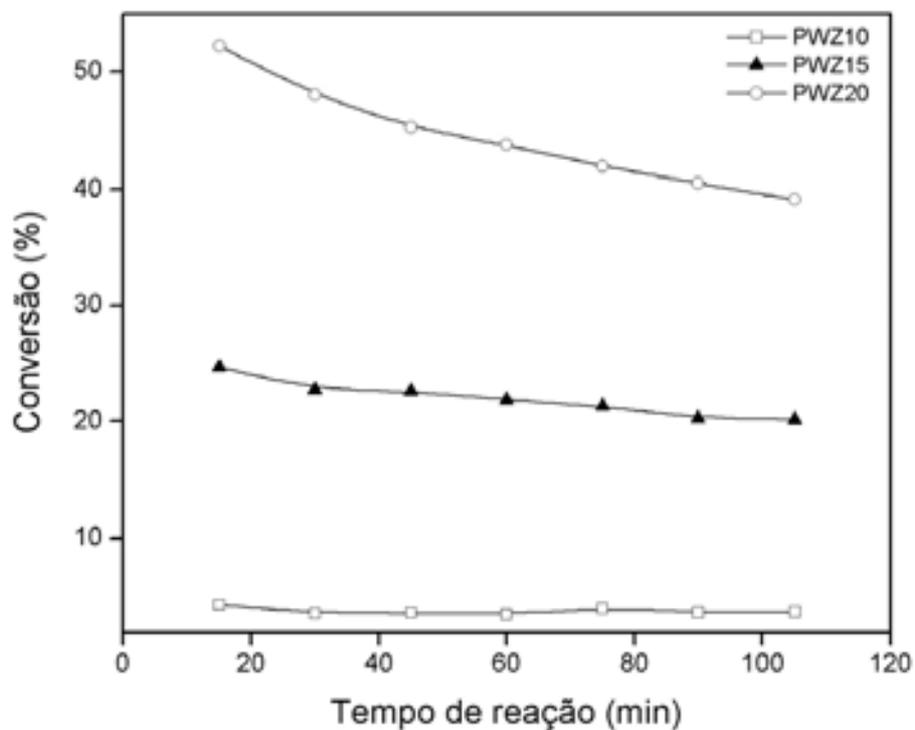


Figura 4.59. Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 10, 15 e 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C.

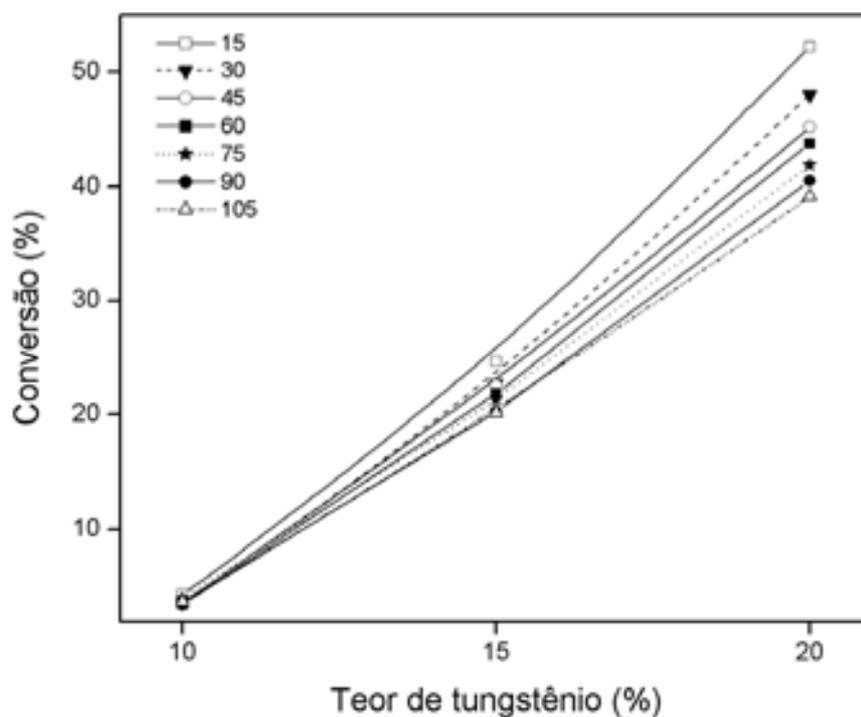


Figura 4.60 Conversão do n-heptano como função do teor de tungstênio para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C.

As Figuras 4.61 a 4.66 mostram as curvas de distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ preparados pelo método dos precursores poliméricos, calcinados a 700 °C e com diferentes teores de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %). Os produtos de reação consistem principalmente de produtos isomerização (isômeros do C7) e em menor extensão de produtos de craqueamento. As quantidades relativas de cada produto é influenciada pelo tempo de reação para a amostra com baixo teor de tungstênio (PWZ10). A medida que aumenta-se o teor de tungstênio, (amostras PWZ15 e PWZ20), é possível observar que ocorre uma estabilização parcial das quantidades relativas de cada produto de seletividade com o tempo de reação. Para todos os catalisadores estudados, os produtos de reação observados foram:

3-metil-hexano (3MH), 2-metil-hexano (2MH), 2,3-dimetil-pentano (2,3-DMP), 2,2- dimetil-pentano (2,2-DMP), 2,4-dimetil-pentano (2,4-DMP), 3,3- dimetil-pentano (3,3-DMP), 2,2,3- trimetil-butano (2,2,3-TMB), 3- etil-pentano (3-EP) e hidrocarbonetos na faixa de C1-C4 e n-C5-C6 oriundos do craqueamento catalítico.

Segundo dados previamente discutidos na literatura (Ono, Y., 2003; Page et al., 1987; Miyaji et al., 2003; Aribas et al., 2000), em reações de isomerização de n-parafinas na faixa de C4 a C7, os produtos de reação dependem principalmente das funções ácidas e metálicas dos catalisadores bifuncionais. A temperatura de reação também tem um papel importante, pois tem uma influência direta na distribuição termodinâmica dos produtos isomerizados (Chica et al. 1999). No caso do n-heptano, quanto menor a temperatura de reação, maior quantidade de parafinas biramificadas ocorre visto que são mais favorecidas pelo equilíbrio termodinâmico (Figura 4.69). De acordo com esta Figura, na temperatura de 250 °C (temperatura estudada neste trabalho) a produção de parafinas biramificadas e monoramificadas são termodinamicamente mais favorecidas do que das parafinas triramificadas. Os dados apresentados nas Figuras 4.61 a 4.66 indicam que a quantidade de parafinas ramificadas produzida pelas amostras variou de 75 % a 94 %, sendo que a amostra PWZ20 apresentou maior seletividade a produtos isomerizados do que as demais.

As Figuras 4.67 e 4.68 mostram as influências do tempo de reação e do teor de tungstênio na formação dos isômeros do n-heptano mono e biramificados. Os resultados mostram que o catalisador com 10 % de tungstênio formou quantidades relativas de isômeros mono e biramificados, enquanto que para as amostras com maiores teores de tungstênio (W = 15 e 20 %), observa-se que ocorre uma maior

produção de parafinas biramificadas. Podemos observar também que nos primeiros minutos de reação os sítios ácidos do catalisador bifuncional não estão completamente otimizados para a catálise bifuncional. Analisando ainda os resultados mostrados na Figura 4.68, observa-se que há uma tendência no aumento do percentual de parafinas biramificadas com o aumento do teor de tungstênio. De uma forma geral, os trabalhos na literatura tem relatado que o teor ideal de tungstênio para uma máxima conversão é de 15 %, porém, neste trabalho foi encontrado que a atividade catalítica tem se mostrado melhor nas amostras com teores de tungstênio mais elevados (W= 20%). Os valores de seletividade apresentados neste trabalho são similares quando comparados aos encontrados por Arribas et al. (2000) quando estudaram a isomerização do n-heptano com catalisadores do tipo Pt/WO_x-ZrO₂.

Analisando ainda as Figuras 4.61 a 4.66 observa-se que a quantidade total de produtos oriundos do craqueamento variou de 6 % a 19 %. Essa é uma quantidade relativamente baixa se comparamos estes resultados com catalisadores bifuncionais a base de zeólitas (Santiesteban et al., 1997; Arribas et al., 2000). Alguns autores relatam (Miyaji et al., 2003) que dependendo das características ácidas dos catalisadores (como por exemplo, Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ ou zeólitas) podem ser obtidos quantidades maiores de produtos oriundos do craqueamento catalítico. Nas Figuras 4.61 a 4.66 também pode ser visto que os principais produtos oriundos do craqueamento catalítico são o C3 e C4. Segundo trabalhos relatados na literatura (Arribas et al., 2000; Weitkamp et al., 1983), o hidrocraqueamento do n-C7 deve produzir quantidades equimolares de C3 e C4 e em maiores proporções se o catalisador em estudo tem uma acidez mediana, embora outros fatores também devem ser levados em consideração. Por outro lado, as quantidades relativas de C1 e C2 foram relativamente baixas, sugerindo que a atividade da platina para reações de hidrogenólise é apresentada nos catalisadores estudados, porém é baixa. Os produtos lineares com 5 ou 6 átomos de carbono obtidos através da reação estudada apresentaram-se em quantidades baixas. O aparecimento destes produtos pode ocorrer por vários motivos: (a) devido as reações incompletas durante o processo de isomerização (reações sobre os sítios ácidos); (b) devido a contribuições do mecanismo via dimerização-crack a partir do craqueamento do n-heptano (Arribas et al., 2000).

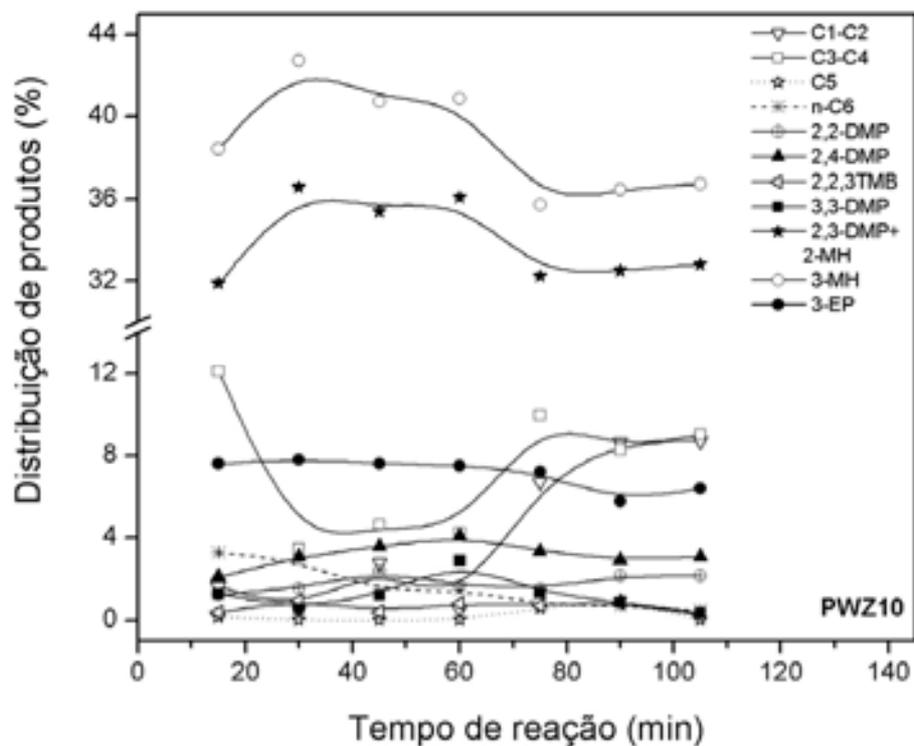


Figura 4.61. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde W= 10 %.

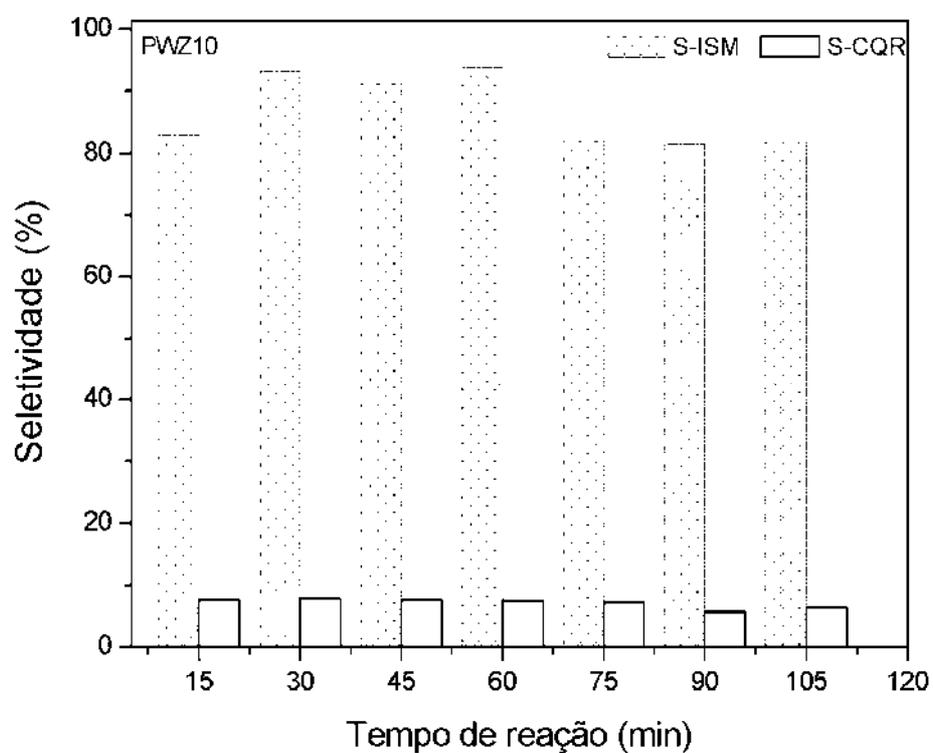


Figura 4.62. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂, onde W= 10 %.

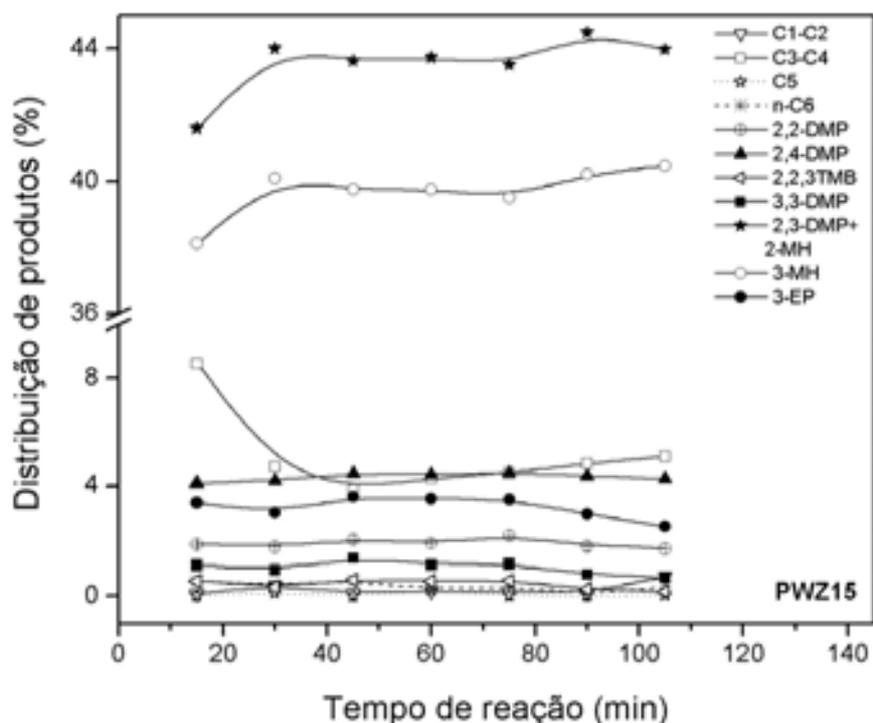


Figura 4.63. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde W= 15 %.

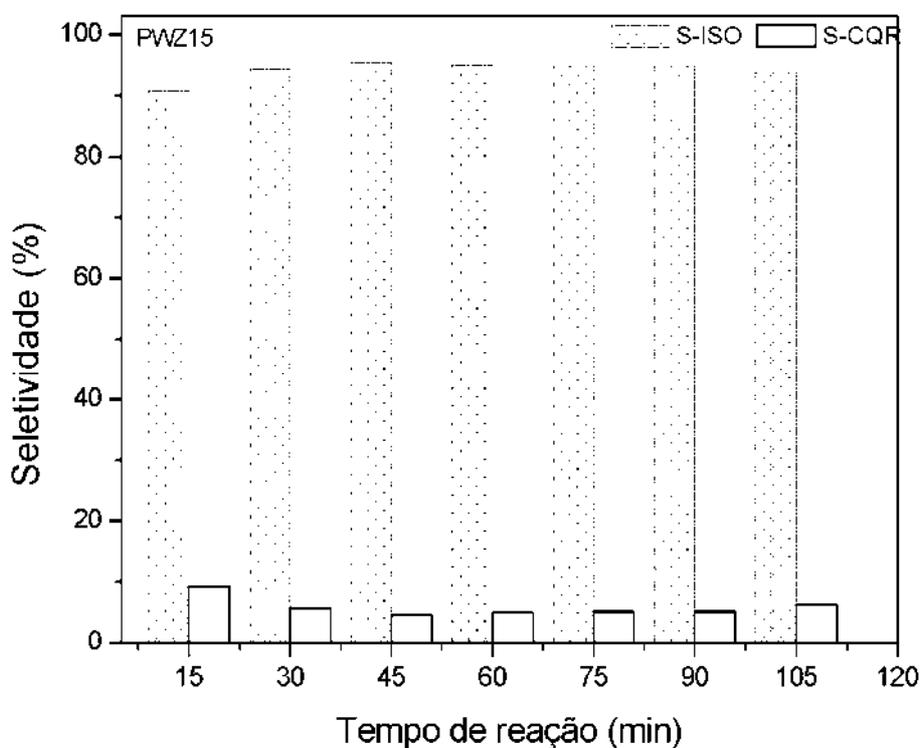


Figura 4.64. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂, onde W= 15 %.

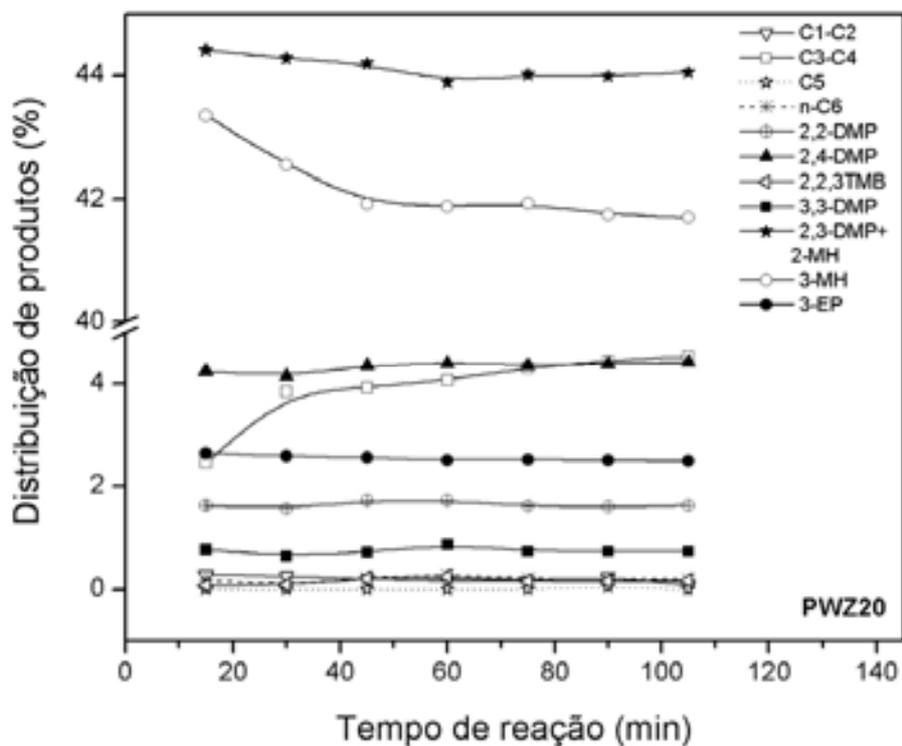


Figura 4.65. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, onde $W = 20\%$.

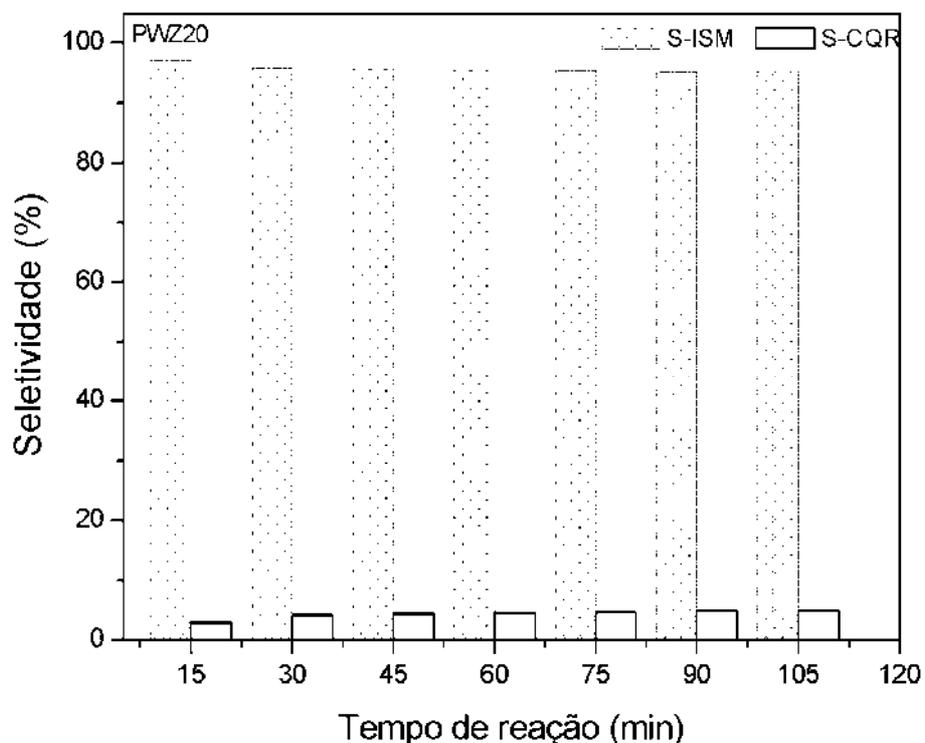


Figura 4.66. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$, onde $W = 20\%$.

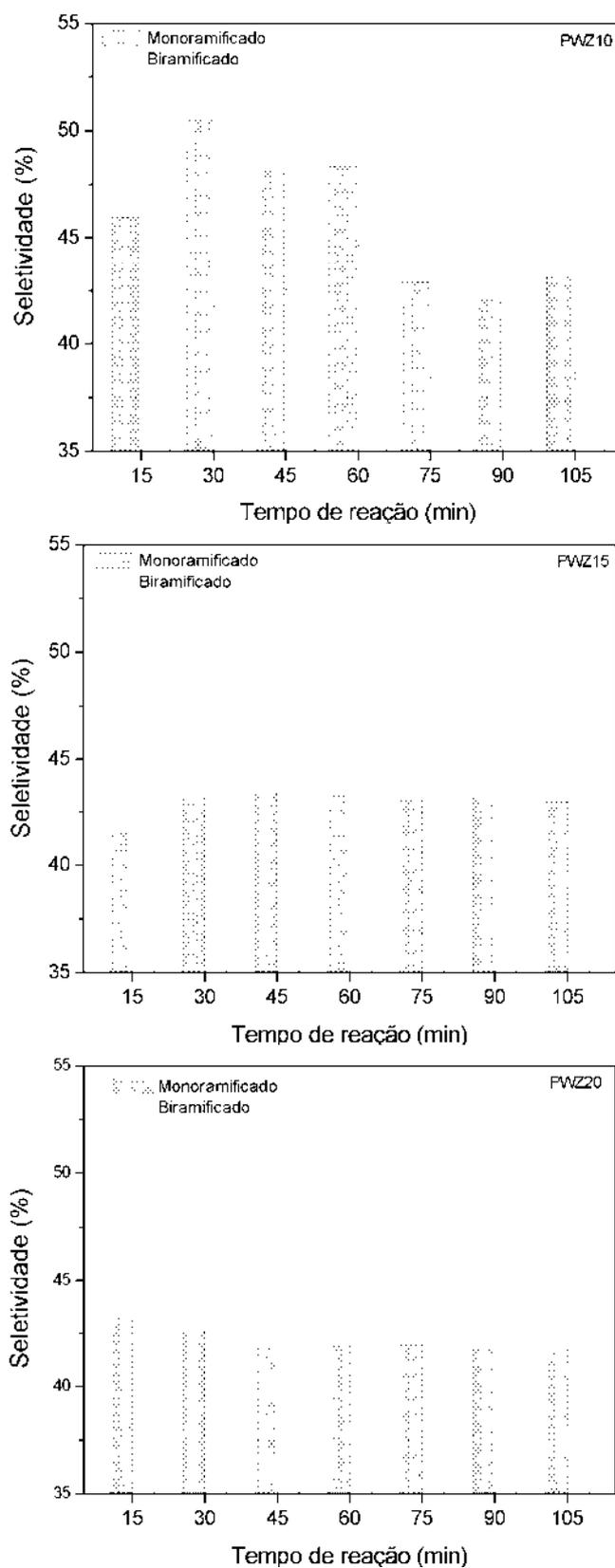


Figura 4.67. Seletividade a isômeros mono e biramificados do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ com (W= 10, 15 e 20 %) preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C.

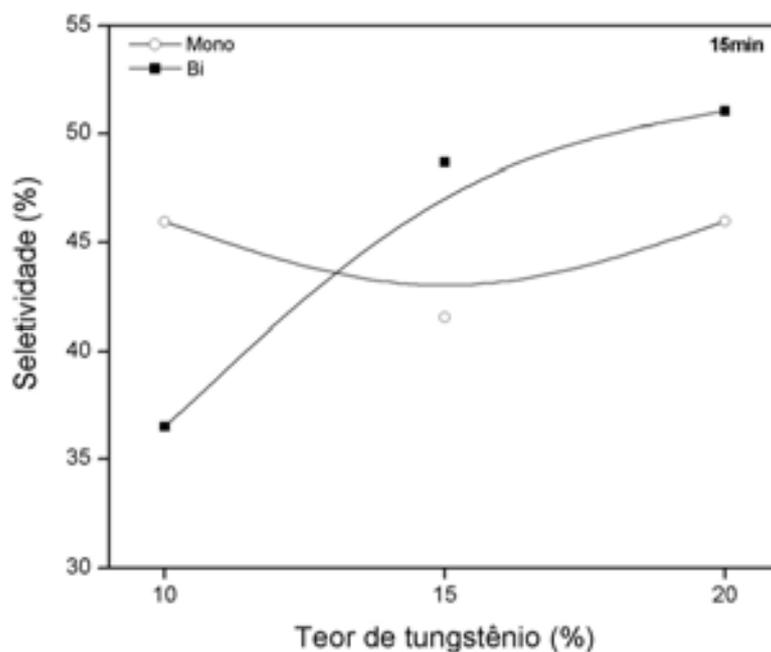


Figura 4.68. Seletividade a isômeros do n-heptano como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) a 15 minutos de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C.

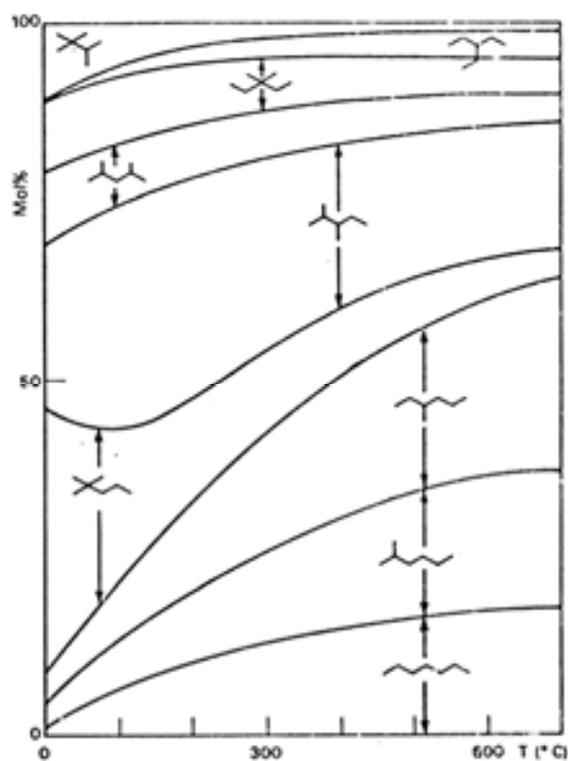


Figura 4.69. Distribuição termodinâmica do C7 como função da temperatura (Chica et al., 1999).

4.7.2. Efeito da temperatura de calcinação

As Figuras 4.70 e 4.71 mostram as curvas de conversão do n-heptano como função do tempo de reação e da temperatura de calcinação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 20 %) preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 600, 700 e 800 °C. Os resultados mostram que todas as amostras em estudo sofrem uma equena desativação por coque durante o tempo de reação, sendo que esta desativação é ligeiramente maior na amostra calcinada a 600 °C. A amostra PWZ20 calcinada a 700 °C apresentou uma maior conversão do que as amostras com mesmo teor de tungstênio e calcinadas a 600 e 800 °C. Para esta amostra, a conversão a 60 minutos de reação foi maior que 42 %. Ao analisar os resultados mostrados na Figura 4.71, observa-se que a conversão apresenta uma forte dependência com a temperatura de calcinação da amostra. O máximo de conversão observado foi a 700 °C, para as amostras com 20 % de tungstênio. As diferenças na atividade catalítica dos catalisadores PWZ20 calcinados a 600, 700 e 800 °C podem ser correlacionadas com as diferentes características dos catalisadores bifuncionais estudados, tais como, acidez, área superficial e natureza das fases ativas que foram produzidas na superfície do suporte. De acordo com os resultados dos difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 4.14 a 4.16 (item 4.2), a fase cristalina WO₃ apenas não foi observada na amostra PWZ20 calcinada a 600 °C; nas demais amostras PWZ20 calcinadas a 700 e 800 °C foram observados picos referentes a esta fase. Por outro lado, quanto menor a temperatura de calcinação, maior foi o valor da área superficial da amostra em estudo. A maior atividade catalítica da amostra PWZ20 calcinada a 700 °C está correlacionada com uma otimização entre fases WO_x presentes, acidez e área superficial, o que contribui para uma maior dispersão dos sítios ativos e menor desativação do catalisador.

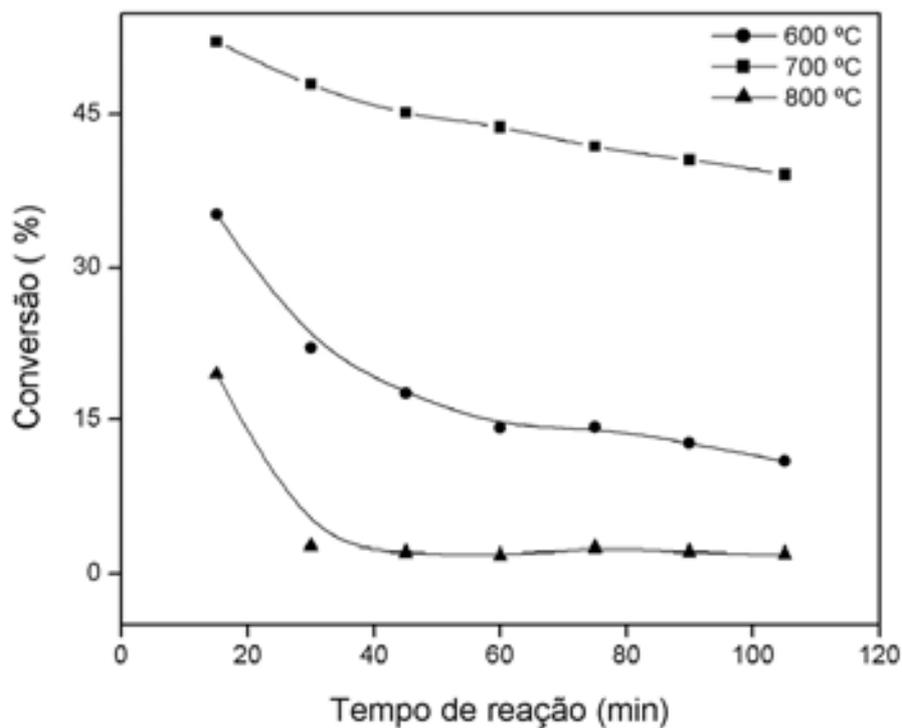


Figura 4.70. Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 600, 700 e 800 °C.

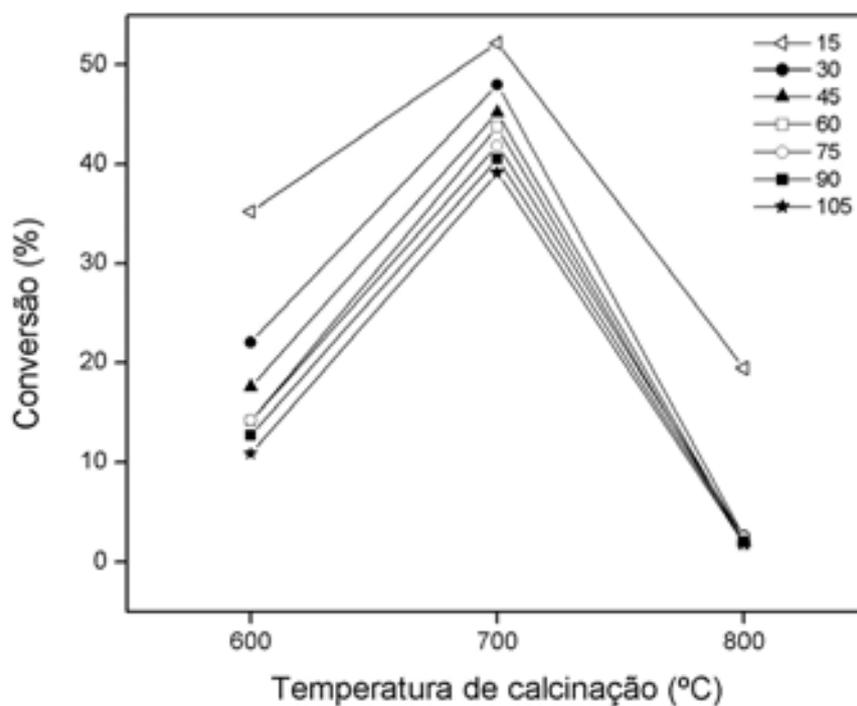


Figura 4.71. Conversão do n-heptano como função da temperatura de calcinação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 600, 700 e 800 °C.

As Figuras 4.72 a 4.76 mostram as curvas de distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W = 20 %), calcinados a 600, 700 e 800 °C. Os produtos de reação observados para estes catalisadores foram os mesmos observados nos catalisadores anteriormente discutidos, com algumas diferenças nas quantidades relativas de cada produto de seletividade.

As Figuras 4.72 a 4.76 mostram que a quantidade de parafinas ramificadas produzida pelas amostras variou de 5 % a 94 %, sendo que a amostra PWZ20 calcinada a 700 °C apresentou maior seletividade a produtos isomerizados do que as demais. As Figuras 4.76 mostram as influências do tempo de reação e da temperatura de calcinação na formação dos isômeros do n-heptano mono e biramificados. De acordo com os resultados, observa-se que o catalisador calcinado a 700 °C formou quantidades maiores de isômeros mono e biramificados, enquanto que para a amostra com calcinada a 800 °C, observa-se que ocorre uma produção maior de parafinas monoramificadas.

A quantidade total de produtos oriundos do craqueamento mostrou-se significativa nas amostras calcinadas a 600 e 800 °C, sendo os principais produtos o C3 e C4. Por outro lado, as quantidades relativas de C1, C2, n-C5 e n-C6 foram relativamente baixas.

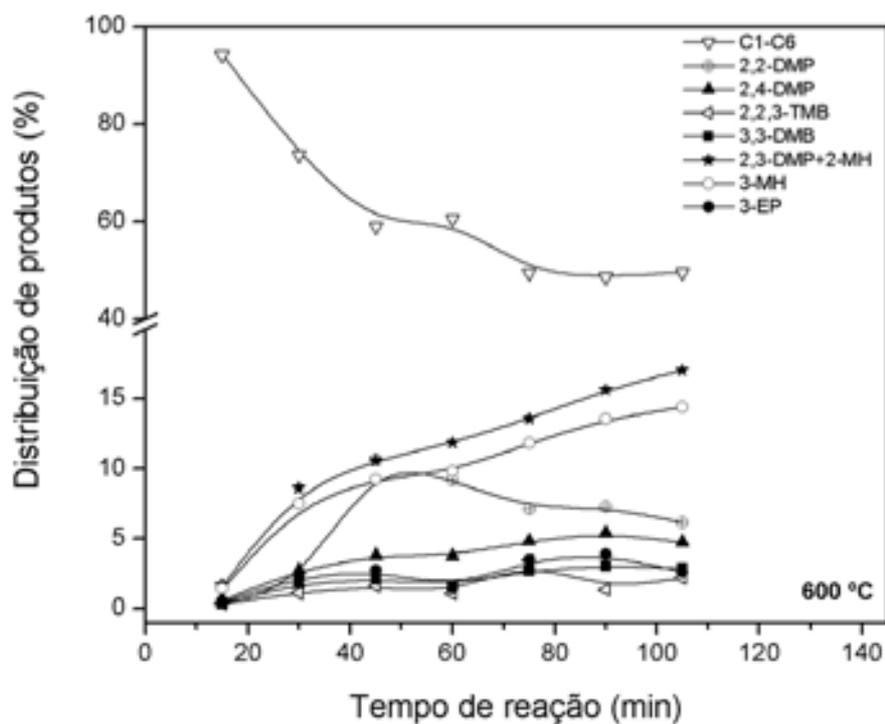


Figura 4.72. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 600 °C.

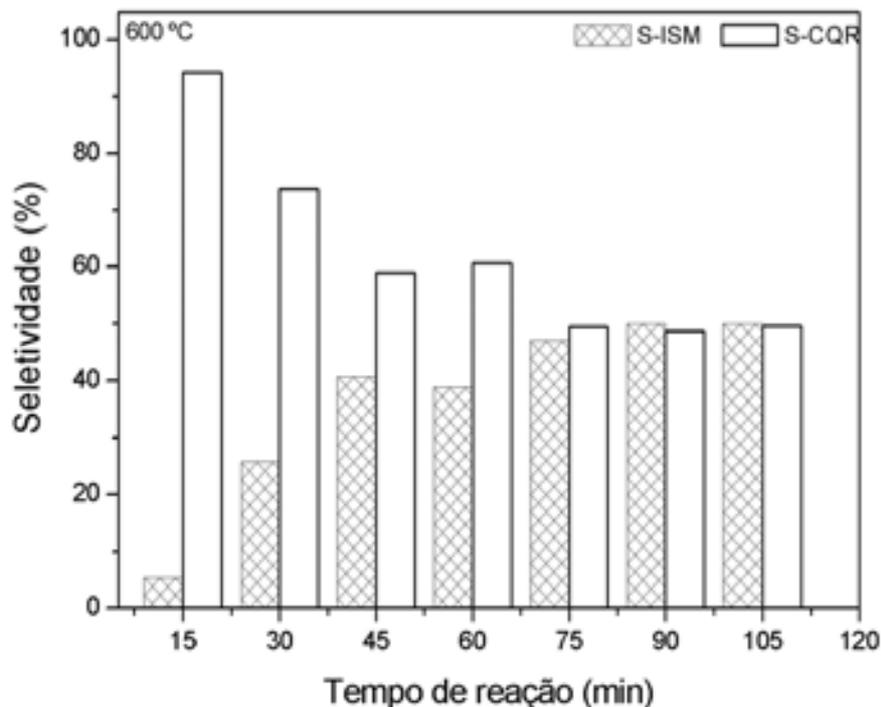


Figura 4.73. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 20 %; T = 600 °C).

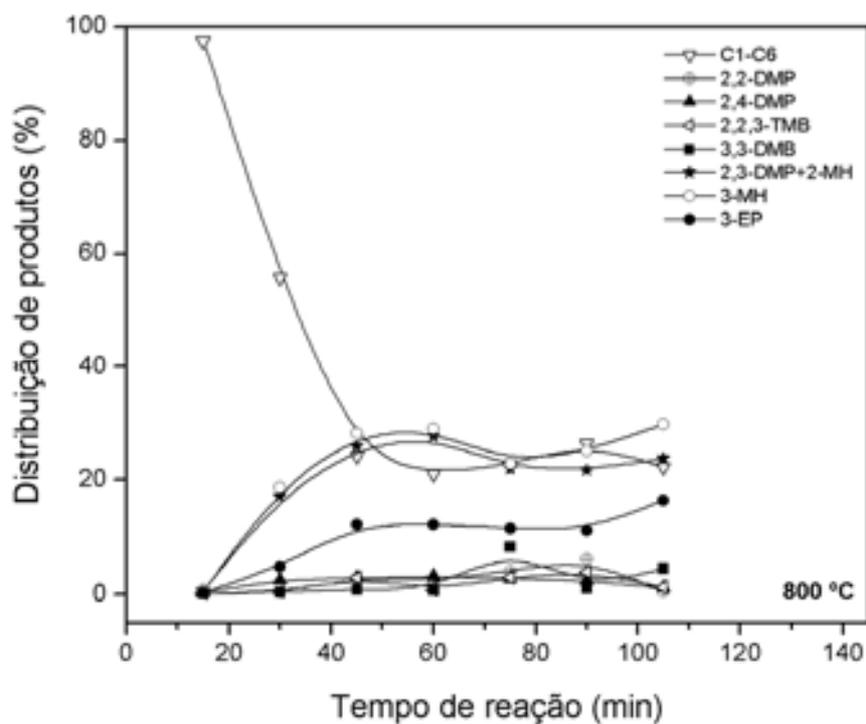


Figura 4.74. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 800 °C.

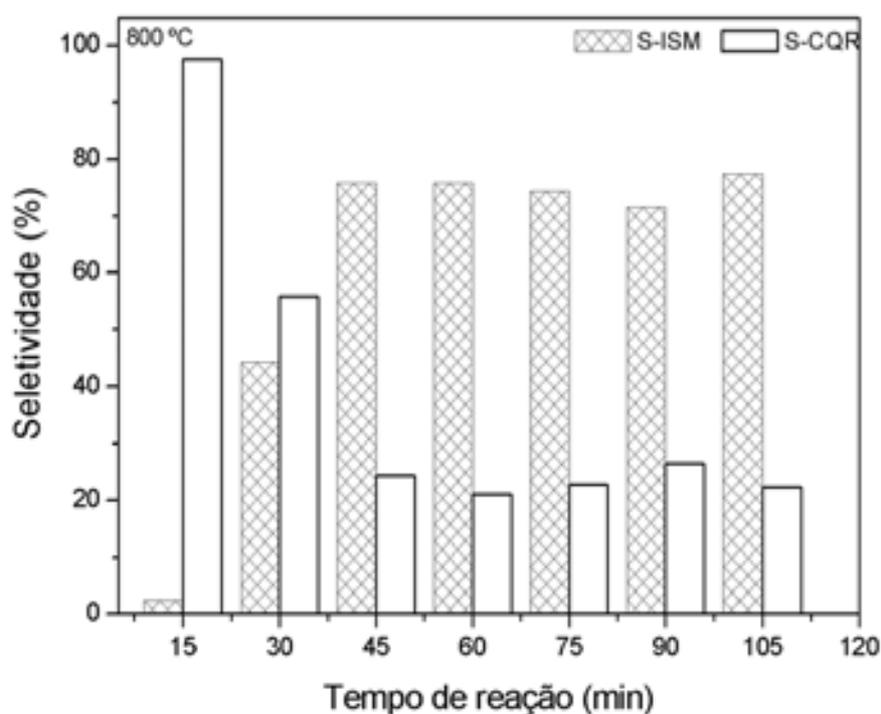


Figura 4.75. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 20 %; T = 800 °C).

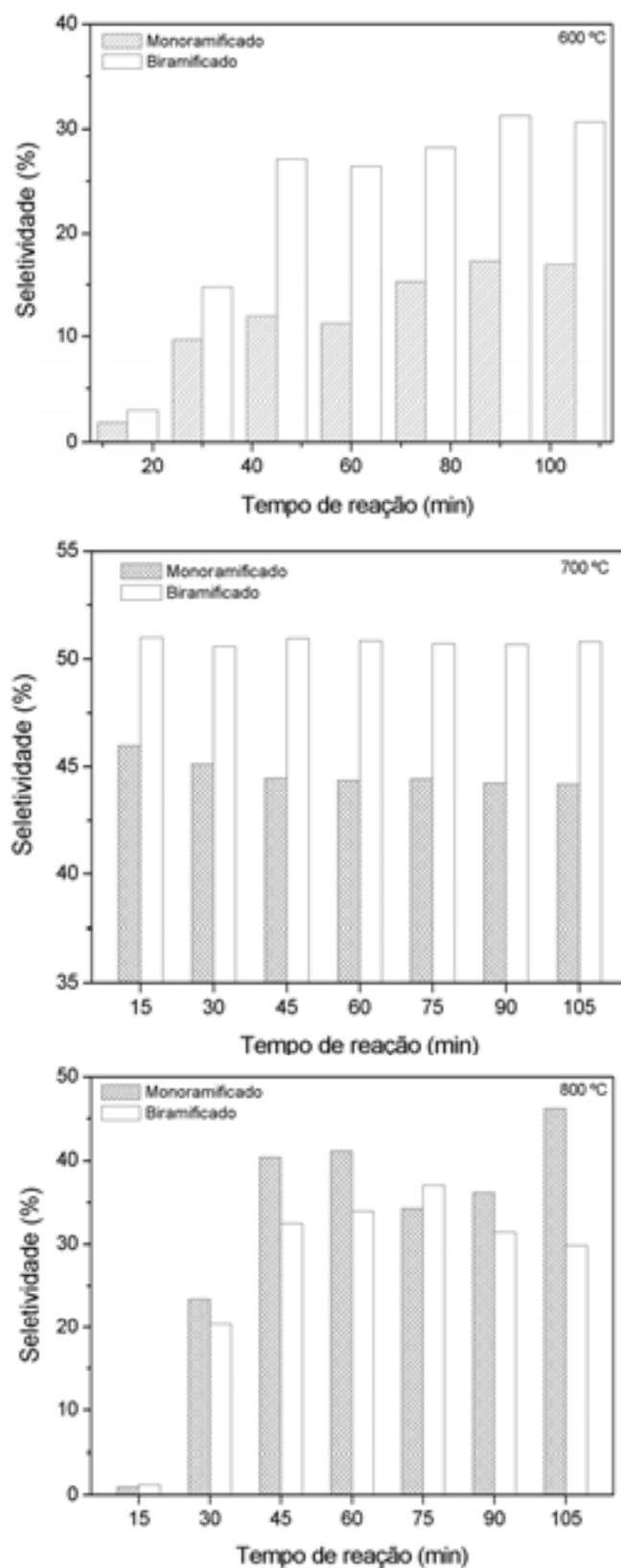


Figura 4.76. Seletividade a isômeros mono e biramificados do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ com (W= 20 %; T = 600, 700 e 800 °C) preparados pelo método dos precursores poliméricos.

4.7.3. Efeito do método de síntese

As curvas de conversão do n-heptano como função do tempo de reação e do teor de tungstênio para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 10, 15 e 20 %) preparados pelo método de impregnação (IM) e calcinados a 700 °C podem ser vistas nas Figuras 4.77 e 4.78. Neste caso, é possível observar que ocorre uma pequena desativação do catalisador com o tempo de reação para todas as amostras em estudo. No caso destas amostras, os valores de conversão obtidos no início do experimento são praticamente mantidos durante todo o tempo de reação, sofrendo apenas pequenas alterações.

A amostra PWZ10 calcinada a 700 °C apresentou a maior conversão do que as demais amostras. Para esta amostra, a conversão total a 60 minutos de reação foi maior que 42 %. Ao analisar os resultados mostrados na Figura 4.77, observa-se que a conversão apresenta uma forte dependência com o teor de tungstênio na amostra. Portanto, para carregamento de tungstênio baixos, foi observado uma alta conversão. As diferenças na atividade catalítica dos catalisadores PWZ10, PWZ15 e PWZ20 podem ser correlacionadas com as diferentes características dos catalisadores bifuncionais estudados, tais como, área superficial e natureza das fases ativas que foram produzidas na superfície do suporte. De acordo com os resultados dos difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 4.14 a 4.16 (item 4.2), a fase cristalina WO₃ apenas não foi observada na amostra PWZ10 calcinada a 700 °C; nas demais amostras calcinadas a 700 °C foram observados picos referentes a esta fase. Por outro lado, no caso das amostras calcinadas a 700 °C, quanto menor o teor de tungstênio, maior o valor da área superficial da amostra em estudo (Pedrosa et al., 2005). Ou seja, a maior atividade catalítica da amostra PWZ10 calcinada a 700 °C também pode ser correlacionado com sua maior área superficial.

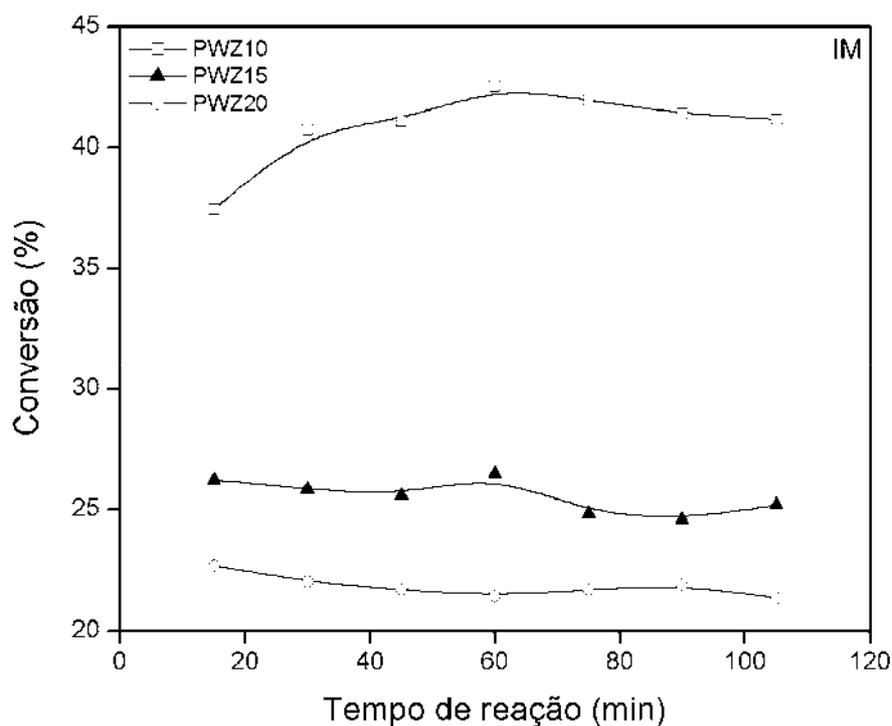


Figura 4.77. Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W= 10, 15 e 20 %) preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.

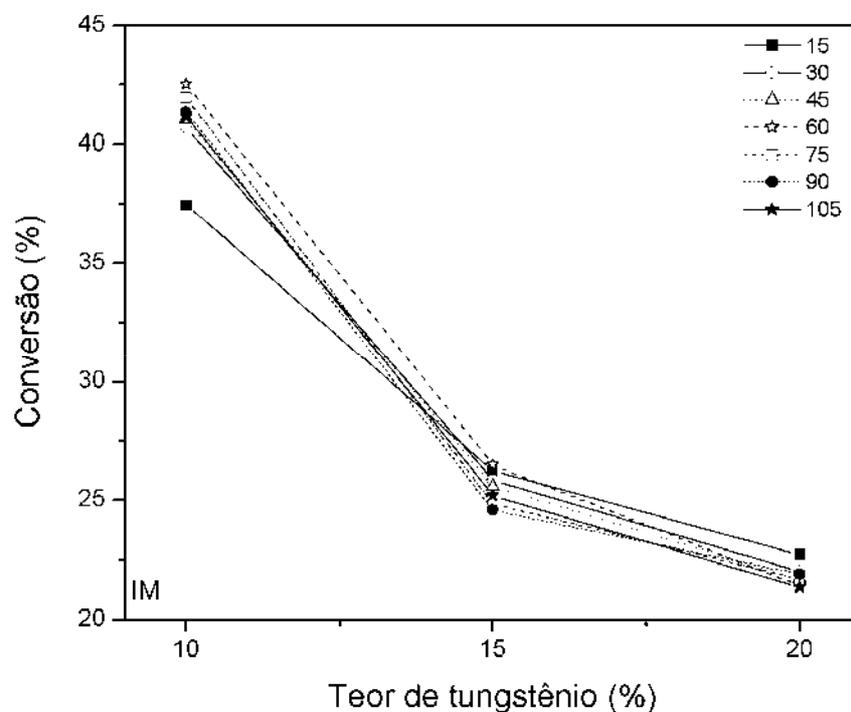


Figura 4.78. Conversão do n-heptano como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) a 15 minutos de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ preparados pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.

As Figuras 4.79 a 4.84 mostram as curvas de distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ preparados pelo método impregnação, calcinados a 700 °C e com diferentes teores de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %). Os produtos de reação observados para os catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos também foram observados nos catalisadores preparados pelo método de impregnação, com algumas diferenças nas quantidades relativas de cada produto de seletividade.

As Figuras 4.79 a 4.84 mostram que a quantidade de parafinas ramificadas produzida pelas amostras variou de 72 % a 91 %, sendo que a amostra PWZ10 apresentou maior seletividade a produtos isomerizados do que as demais. As Figuras 4.85 e 4.86 mostram as influências do tempo de reação e do teor de tungstênio na formação dos isômeros do n-heptanano mono e biramificados. De acordo com as curvas, é possível constatar que o catalisador com 10 % de tungstênio formou quantidades relativas de isômeros mono e biramificados, enquanto que para as amostras com maiores teores de tungstênio (W = 15 e 20 %), observa-se que ocorre uma maior produção de parafinas monoramificadas. No caso destas amostras preparadas pelo método de impregnação, tem-se encontrado que a atividade catalítica tem se mostrado melhor nas amostras com teores de tungstênio mais baixos (W = 10%).

A quantidade total de produtos oriundos do craqueamento (Figuras 4.79 a 4.84) variou de 3 % a 19 %, sendo os principais produtos o C3 e C4. Por outro lado, as quantidades relativas de C1, C2, n-C5 e n-C6 foram relativamente baixas.

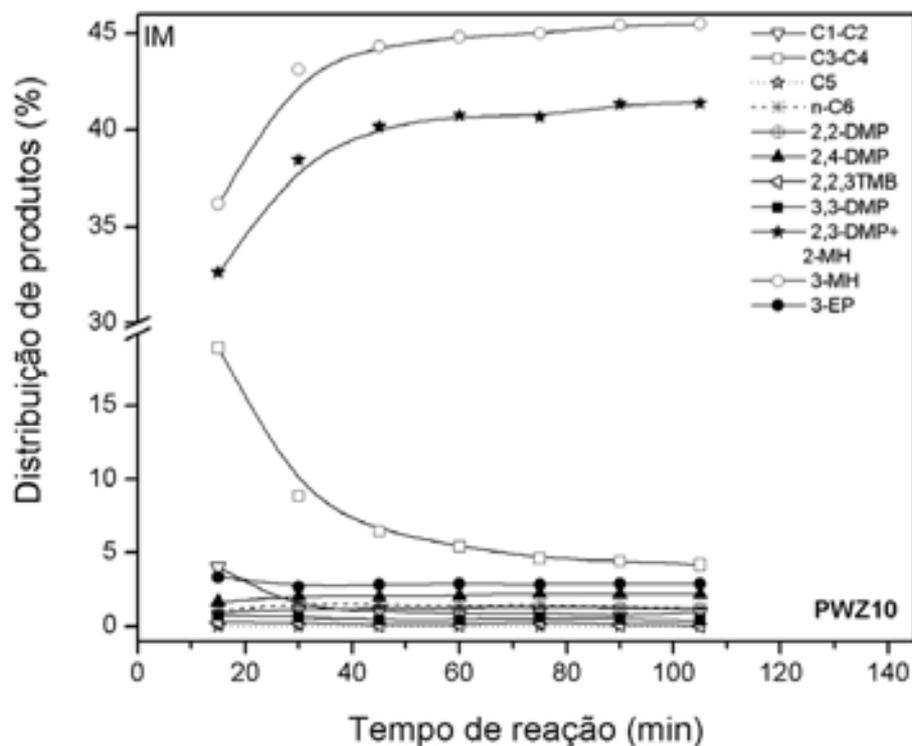


Figura 4.79. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C, onde W= 10 %.

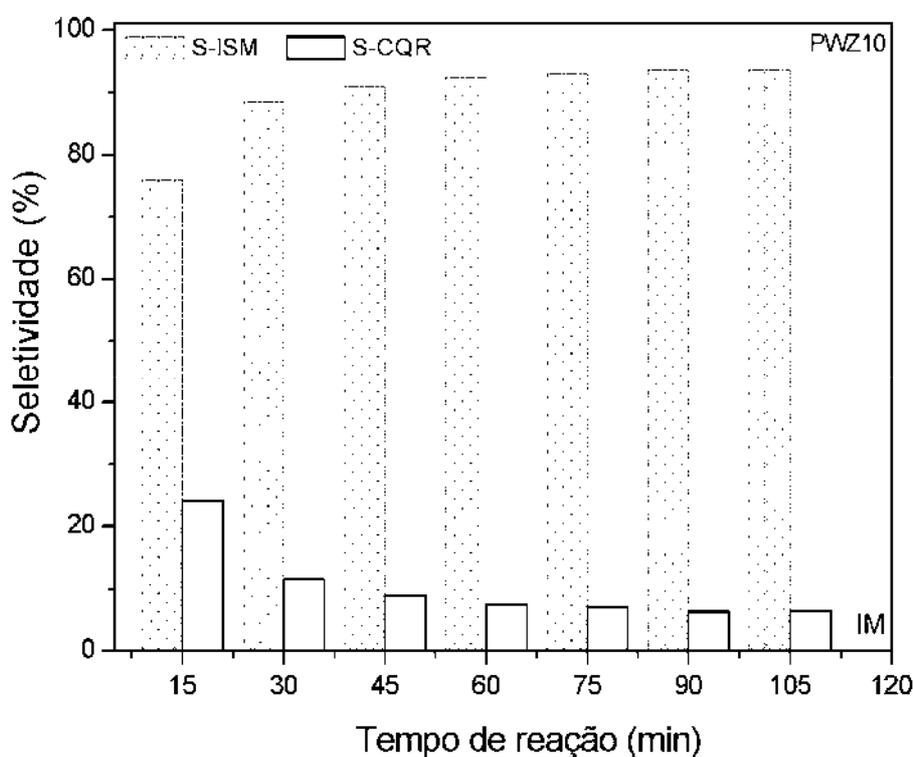


Figura 4.80. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂, onde W= 10 %.

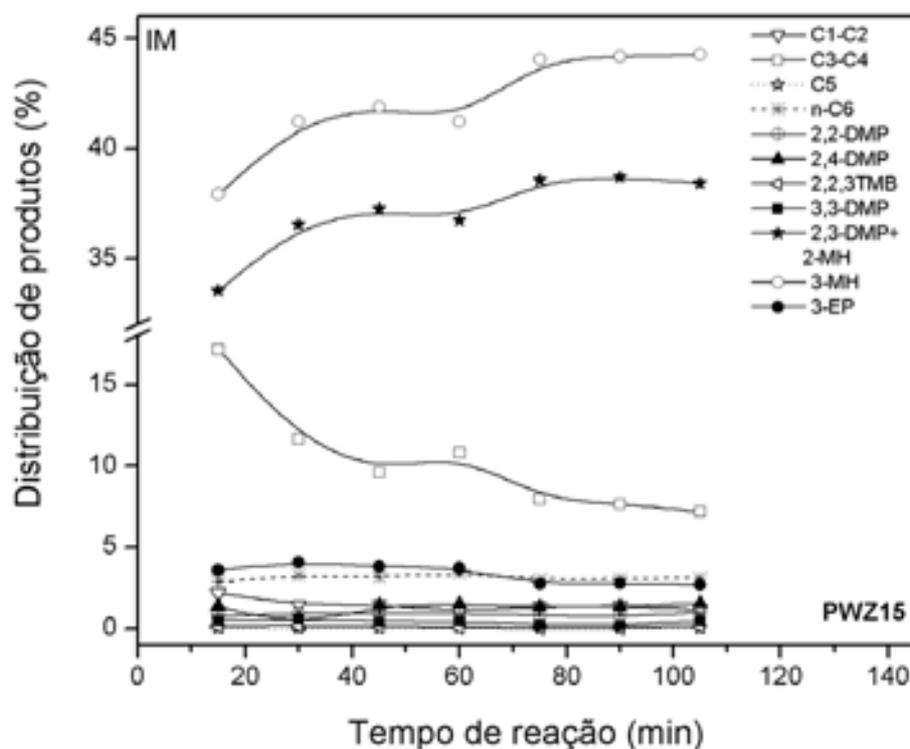


Figura 4.81. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C, onde W= 15 %.

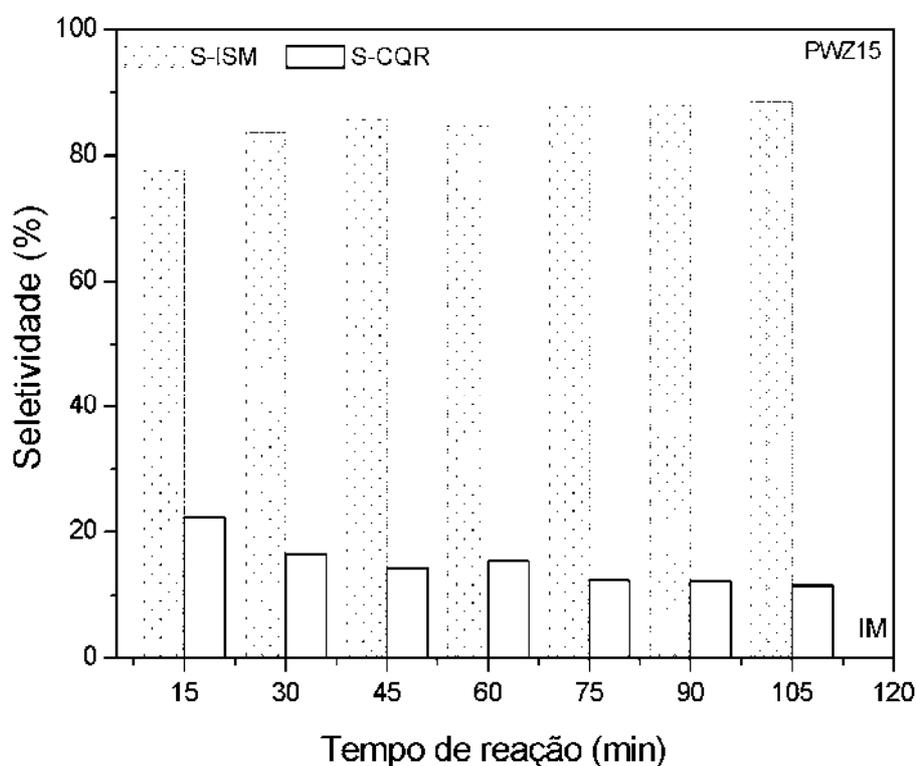


Figura 4.82. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂, onde W= 15 %.

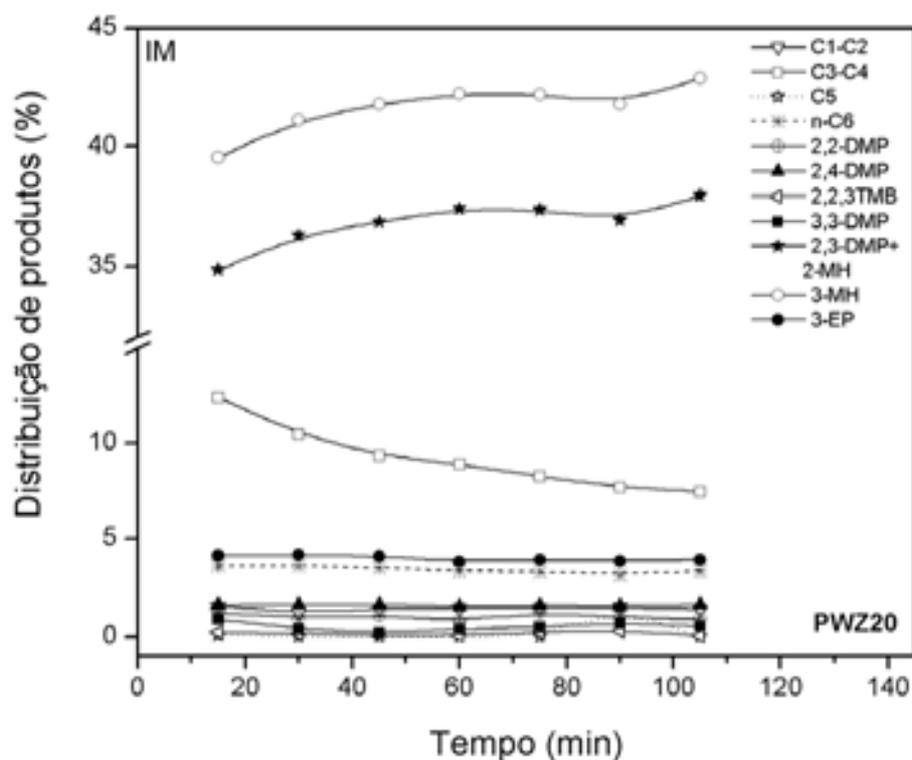


Figura 4.83. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂ preparado pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C, onde W= 20 %.

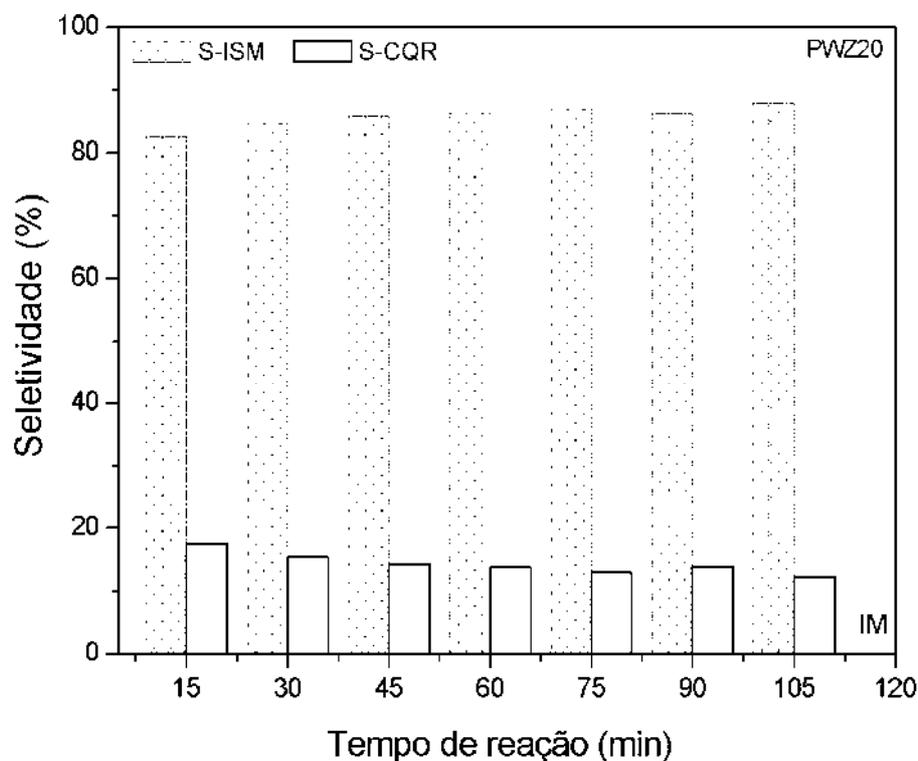


Figura 4.84. Seletividade a isômeros do C7 (ISM) e produtos de craqueamento (CQR) para o catalisador Pt/WO_x-ZrO₂, onde W= 20 %.

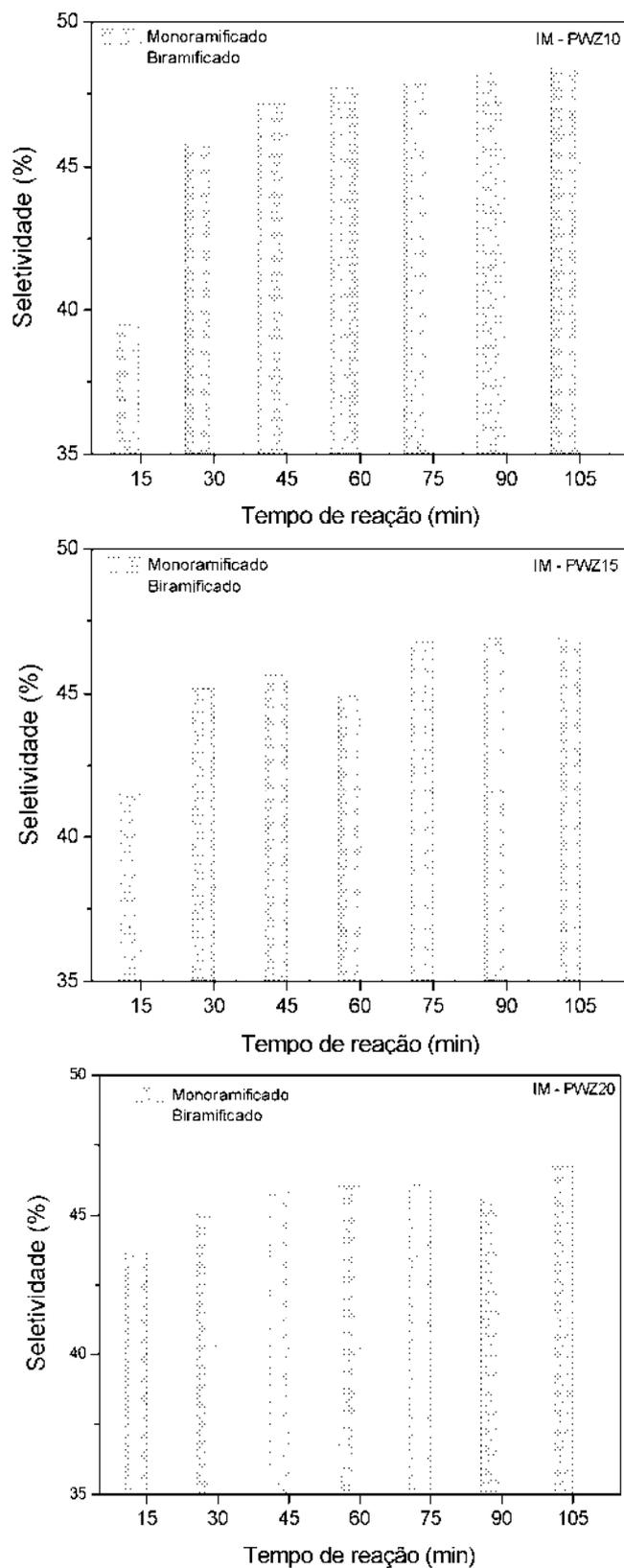


Figura 4.85. Seletividade a isômeros mono e biramificados do n-heptano como função tempo de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (W = 10, 15 e 20 %) preparados pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.

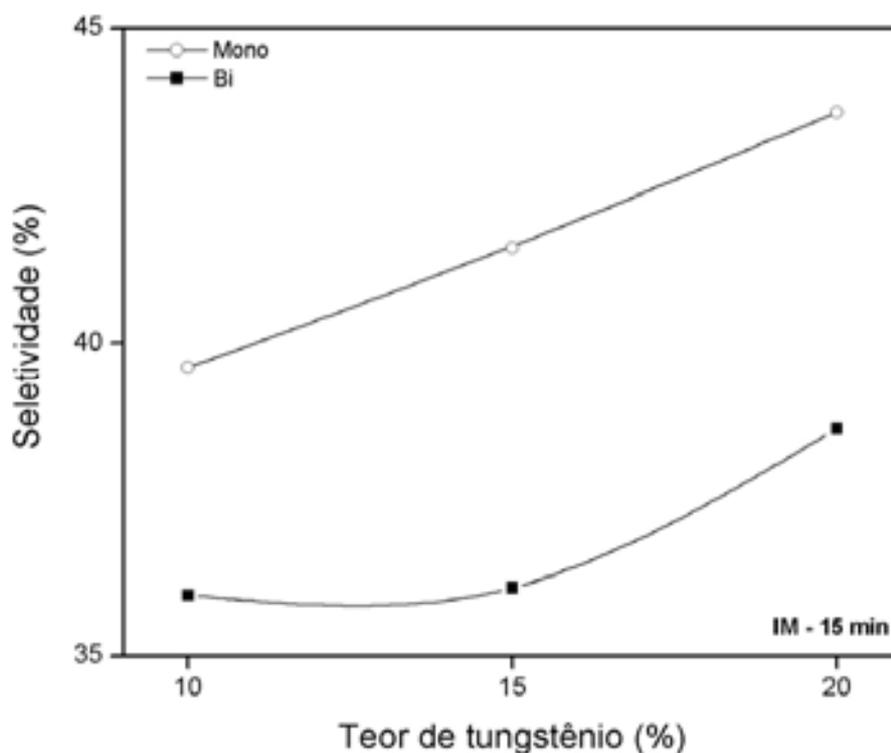


Figura 4.86. Seletividade a isômeros do n-heptano como função do teor de tungstênio (W= 10, 15 e 20 %) a 15 minutos de reação para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ preparados pelo método de impregnação e calcinado a 700 °C.

4.7.4. Efeito do teor de molibdênio

As curvas de conversão do n-heptano como função do tempo de reação e do teor de molibdênio para os catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂ (Mo= 10, 15 e 20 %) preparados pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 700 °C podem ser vistos na Figura 4.87. Os resultados mostram que a conversão é pouco influenciada pelo tempo de reação para a amostra com teor baixo de molibdênio (PMZ10). A medida que aumenta-se o teor de molibdênio (amostras PMZ15 e PMZ20), é possível observar que nos primeiros 15 minutos de reação foram obtidos valores elevados de conversão (> 80 %) e esses valores decrescem bruscamente com o tempo de reação, alcançando valores na faixa de 5 % nos trinta primeiros minutos de reação. Estes resultados evidenciam que no início da reação os catalisadores em estudo sofrem uma extensa desativação por coque.

As diferenças na atividade catalítica dos catalisadores PMZ podem ser correlacionadas com as diferentes características dos catalisadores bifuncionais

estudados, tais como, área superficial e natureza das fases ativas que foram produzidas na superfície do suporte. De acordo com os resultados dos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 4.18 (item 4.2) e na Tabela 4.4, as fases cristalinas $Zr(MoO_4)_2$ e $m-ZrO_2$ apenas não foram observadas na amostra PMZ10 calcinada a 700 °C; nas demais amostras calcinadas a 700 °C, foram observados picos referentes a estas fases. Por outro lado, de acordo com os dados apresentados na Figura 4.36, podemos observar que no caso das amostras calcinadas a 700 °C, quanto menor o teor de molibdênio maior foi o valor da área superficial da amostra em estudo. Portanto, a amostra PMZ10 calcinada a 700 °C apresentou uma menor desativação por coque do que os outros catalisadores, porque na superfície do suporte contém espécies MoO_x e não espécies $Zr(MoO_4)_2$, a qual apresenta uma baixa resitência ao envenenamento por coque quando comparada as espécies MoO_x .

Poucos trabalhos na literatura relatam sobre a atividade catalítica de materiais do tipo Pt/MoO_x-ZrO_2 . Alguns estudos tem sido realizados com o trióxido de molibdênio puro (MoO_3) ou combinado com níquel para isomerização do n-heptano (Wang et al., 2004; Matsuda et al., 2003). Ambos os estudos encontraram valores elevados de conversão desde que haja um rígido controle do fluxo de hidrogênio e/ou da etapa de redução no processo. No caso deste trabalho, a atividade baixa do sistema Pt/MoO_x-ZrO_2 na isomerização do n-heptano pode ser correlacionada com a presença das espécies $Zr(MoO_4)_2$, a qual provoca mudanças significativas no controle de sinterização do suporte, na estabilização da fase tetragonal da zircônia, na área superficial final do material, na acidez do catalisador e, conseqüentemente, na atividade catalítica. Uma outra questão importante é que os óxidos de molibdênio também não tendem a criar clusters MO_x octaédricos altamente distorcidos como os óxidos de tungstênio, os quais podem ser responsáveis pela etapa de isomerização.

As Figuras 4.88 a 4.90 mostram as curvas de distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/MoO_x-ZrO_2 preparados pelo método dos precursores poliméricos, calcinados a 700 °C e com diferentes teores de molibdênio (Mo= 10, 15 e 20 %). De acordo com esses resultados, os produtos de reação consistem principalmente de produtos de craqueamento e em menor extensão de produtos isomerização (isômeros do C7). As quantidades relativas a cada produto de seletividade é bastante influenciada pelo tempo de reação para todas as amostra. Para todos os catalisadores estudados, os produtos de reação observados foram:

Hidrocarbonetos na faixa de C1-C4; hidrocarbonetos na faixa de n-C5-C6 oriundos do craqueamento catalítico e Alguns isômeros do C7.

Analisando ainda as Figuras 4.88 a 4.90 observamos que a quantidade total de produtos oriundos do craqueamento variou de 1 % a 98 %. Essa é uma quantidade muito alta quando compara-se estes resultados com outros catalisadores bifuncionais (Vaudagna et al, 1998; Santiesteban et al., 1997; Arribas et al., 2000). Isto sugere que as funções ácidas e metálicas no catalisador encontram-se completamente desbalanceadas (são muito desproporcionais). Neste caso isto ocorreu devido a uma má dispersão metálica, visto que grandes quantidades de C1 e C2 também foram produzidas. As quantidades altas de C1 e C2 produzidas sugerem que a atividade da platina para reações de hidrogenólise é apresentada nos catalisadores estudados. Os produtos lineares com 5 ou 6 átomos de carbono obtidos através da reação estudada apresentaram-se em quantidades medianas evidenciando uma contribuição do mecanismo craqueamento do n-heptano (Arribas et al., 2000).

Embora a amostra PMZ10 não tenha apresentado desativação por coque durante os testes catalíticos, ela também apresentou uma alta seletividade a produtos de craqueamento e seletividade baixa a produtos de isomerização. A amostra PMZ15 foi a que apresentou seletividade melhor a produtos de isomerização do que as demais, evidenciando assim, que ao trabalhar-se nestas proporções (1 % de Pt e 15 % de Mo) pode-se chegar a uma melhor otimização das funções ácidas e metálicas. Como estes catalisadores apresentaram uma extensa desativação e atividades baixas para isomerização, não foram feitos os gráficos comparativos de seletividades a parafinas mono e biramificadas.

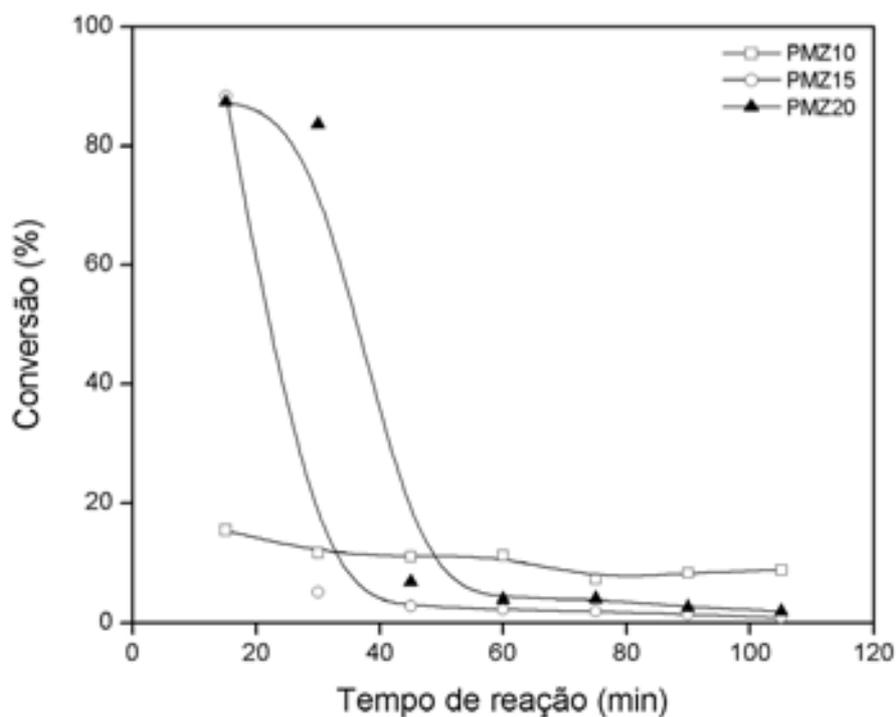


Figura 4.87. Conversão do n-heptano como função do tempo de reação para os catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂ (Mo= 10, 15 e 20 %) preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C.

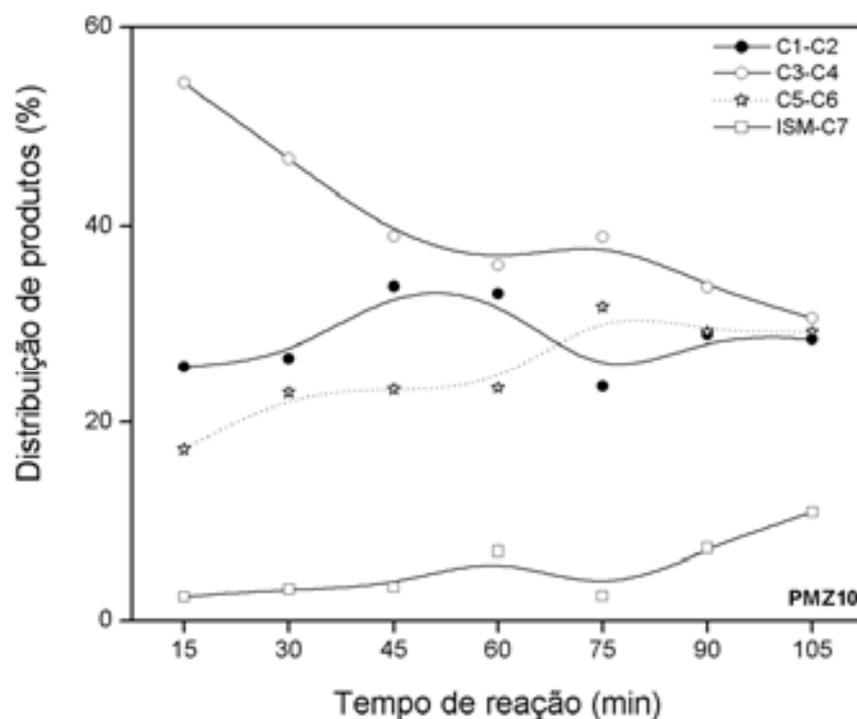


Figura 4.88. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/MoO_x-ZrO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde Mo= 10 %.

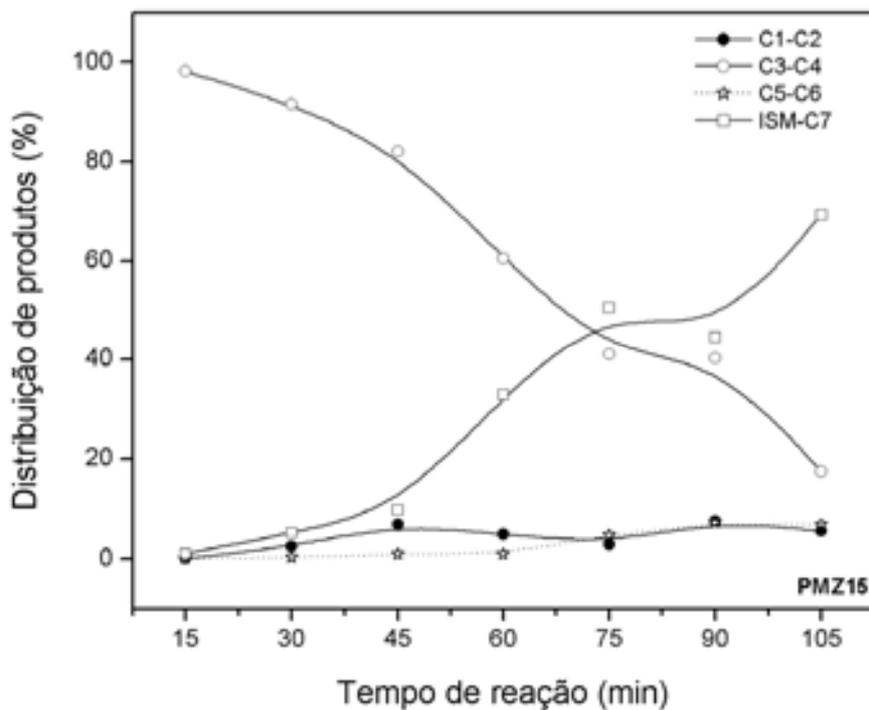


Figura 4.89. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/MoO_x-ZrO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde Mo= 15 %.

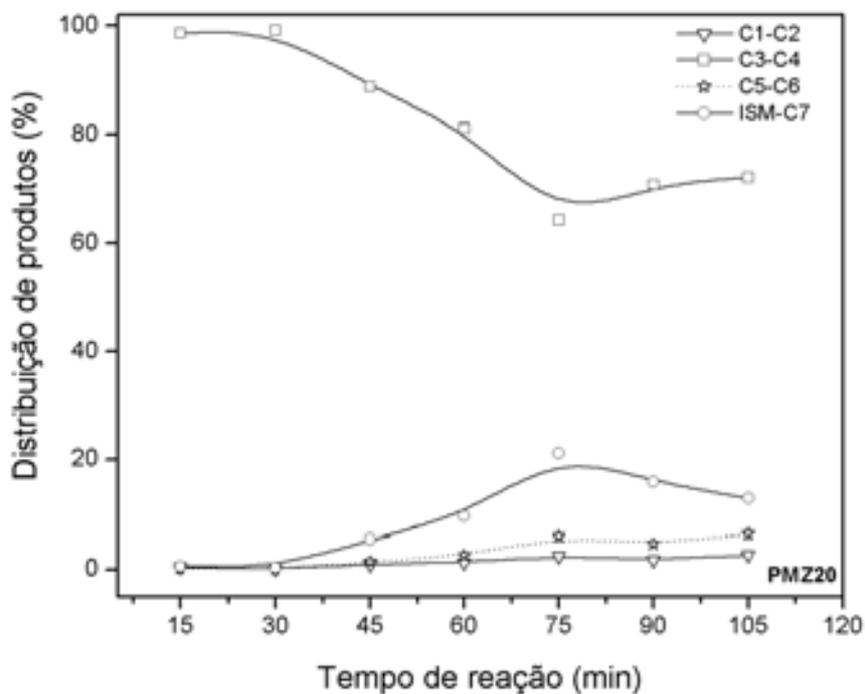


Figura 4.90. Distribuição dos produtos de seletividade como função do tempo de reação para o catalisador Pt/MoO_x-ZrO₂ preparado pelo método dos precursores poliméricos e calcinado a 700 °C, onde Mo= 20 %.

4.7.5. Mecanismo de reação

De acordo com os produtos de seletividades obtidos, é possível sugerir que nos catalisadores estudados ocorrem vários tipos de reações paralelas e sucessivas. No caso dos catalisadores contendo tungstênio (preparados por ambos os métodos), acredita-se que os produtos de seletividade são gerados principalmente pela etapa de isomerização, embora contribuições dos vários mecanismos de craqueamento também tenham ocorrido, porém em menor extensão. No caso dos catalisadores contendo molibdênio, acredita-se que os produtos de seletividade são gerados principalmente pelo craqueamento catalítico. Os catalisadores estudados neste trabalho são catalisadores bifuncionais e nestes casos, o mecanismo de isomerização de n-parafinas tradicionalmente considerado é o da catálise bifuncional. Um esquema geral do mecanismo bifuncional é apresentado na Figura 4.91. Os semicírculos brancos são os sítios metálicos (neste caso exemplificado pela platina) e os sítios ácidos são provenientes do suporte.

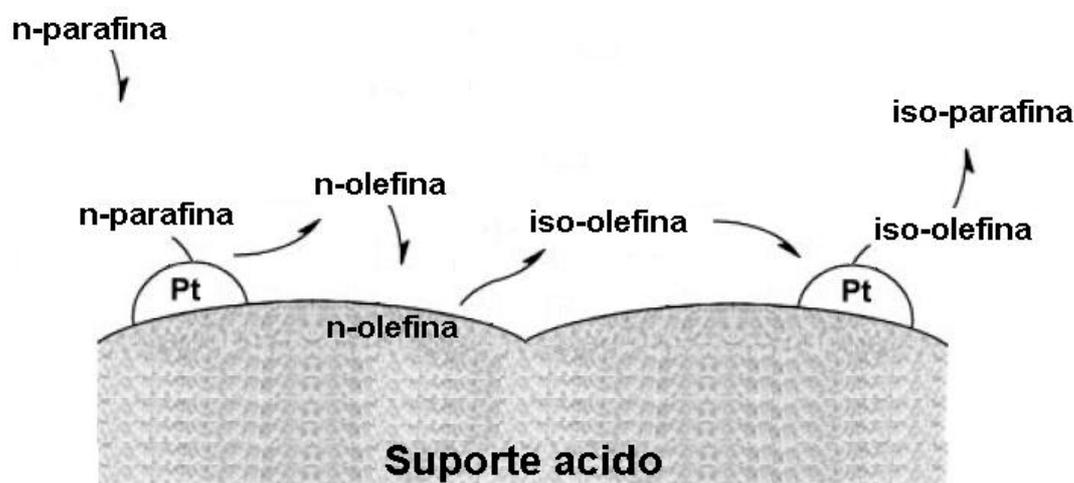
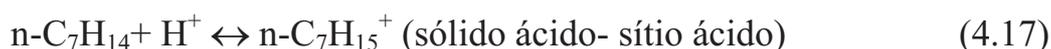


Figura 4.91. Esquema geral de isomerização de n-parafinas via mecanismo clássico bifuncional.

Na catálise bifuncional os sítios ácidos são responsáveis por gerar os íons carbênios os quais sofrem rearranjo, enquanto o sítio metálico estabiliza o equilíbrio entre parafina/olefina e limita a desativação do catalisador. Portanto, supõe-se que a parafina é desidrogenado nos sítios metálicos para produzir uma olefina, a qual é isomerizada pelos sítios ácidos em uma olefina ramificada. A olefina ramificada é então

hidrogenada para produzir uma parafina ramificada novamente nos sítios metálicos (Ono, 2003; Sinfelt et al.,1962; Coonrad et al., 1964; Weisz, 1962). O esquema abaixo mostra as principais reações envolvidas na isomerização do n-heptano:



De acordo com este mecanismo, os sítios ácidos não participam da difícil etapa de ativação da parafina. Quando o carregamento do metal de transição excede certo nível, as etapas de desidrogenação e hidrogenação (reações 4.16 e 4.20) alcançam o equilíbrio sob hidrogênio. A etapa determinante da isomerização é o rearranjo dos íons carbênios (reação 4.18). Portanto, é extremamente importante saber como a taxa desta etapa depende das propriedades ácidas do catalisador. Evidências positivas para o mecanismo bifuncional encontrada por vários trabalhos foram as seguintes:

- (a) A alta atividade catalítica é obtida somente quando ambos, o componente metálico e o hidrogênio estão presentes;
- (b) A ordem de reação em relação ao hidrogênio é usualmente negativa;

Segundo os trabalhos que estudaram este mecanismo (Ono, 2003; Sinfelt et al.,1962; Coonrad et al., 1964; Weisz, 1962), durante as etapas de formação e rearranjo dos íons carbênios (etapas 4.17 a 4.19) ocorrem reações de isomerização e craqueamento. Isto justificaria o aparecimento de produtos oriundos do craqueamento catalítico.

Estudos realizados por Nakamura e colaboradores (1995), por Zhang et al. (1997) e por Zhang e Smirniotis (1999) têm proposto modificações no mecanismo bifuncional clássico. Segundo os resultados observados por estes autores, a hidroisomerização de n-parafinas é melhor explicada considerando o “*spillover de hidrogênio*”. A Figura 4.92 mostra uma representação do mecanismo de isomerização de n-parafinas baseado no conceito de “*spillover*”. De acordo com esta proposição, o hidrogênio é dissociado nos sítios metálicos (neste caso exemplificado pela platina) e migra como próton (H^+), hidreto (H^-) ou como espécies neutras (H^*) para a superfície do suporte ácido. O próton regeneraria o sítio ácido do suporte e o carbênio formado seria estabilizado como parafina pela incorporação do hidreto.

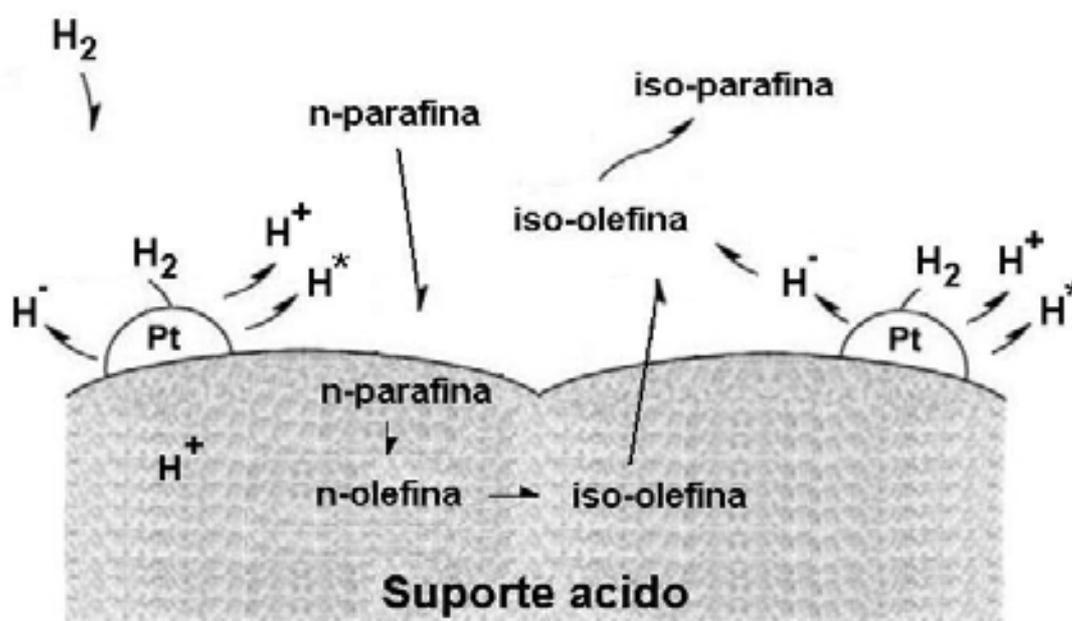


Figura 4.92. Esquema geral de isomerização de n-parafinas via mecanismo bifuncional com spillover de hidrogênio.

Neste caso, para as etapas de formação e rearranjo dos íons carbênios também são propostos mecanismos de isomerização e craqueamento. A Figura 4.93 mostra como pode ocorrer a transformação do n-heptano via várias etapas de isomerização e craqueamento com base no mecanismo via “*spillover de hidrogênio*”. Os produtos de isomerização são principalmente formados com base nos mecanismos ciclopropano protonado (PCP) e de troca (radicais CH_3 e H).

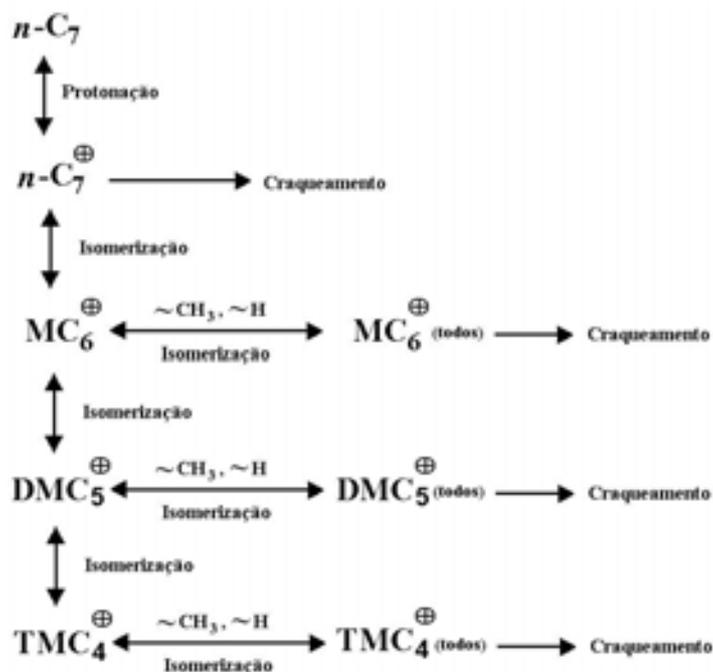


Figura 4.93. Esquema geral de transformação do $n-C_7$ via várias etapas de isomerização e craqueamento.

Para os catalisadores bifuncionais do tipo Pt/WO_x-ZrO_2 , estudos realizados por Barton e colaboradores (1998 e 1999) concluíram que os sítios ácidos de Bronsted nestes catalisadores são gerados a partir destas espécies WO_x neutras de acordo com o mecanismo proposto na Figura 4.94a. Estas espécies WO_x redutíveis podem atuar como sítios redox, os quais são necessários para a formação das espécies H^+ e H^- a partir de H_2 e alcanos em sólidos ácidos a base de espécies WO_x . A acomodação de um próton por transferência de elétron e a deslocalização da carga numa extensa rede de $W-O$ resulta em estrutura eletrônica semelhante as dos heteropoliácidos. Este mecanismo também considera a habilidade dos átomos de H em desorver carbocátions como hidrocarboneto neutros e regenerar os sítios das espécies WO_x neutra (Figura 4.94b).

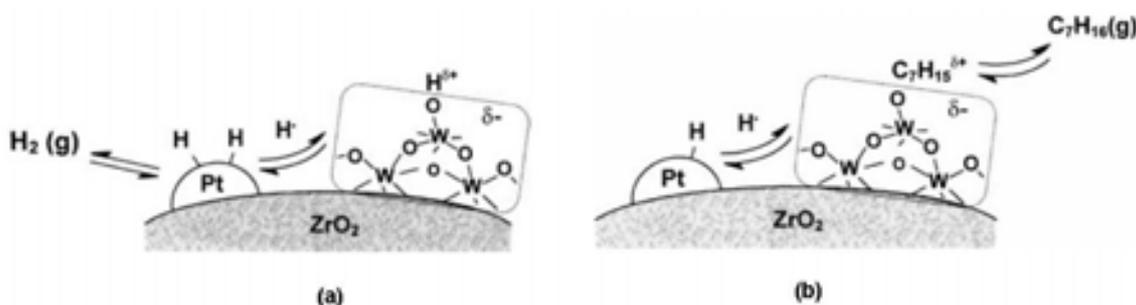


Figura 4.94. Geração dos sítios ácidos de Bronsted (a) e estabilização dos carbocátions (b) em catalisadores do tipo Pt/WO_x-ZrO_2 .

No mecanismo reacional proposto para a isomerização do n-heptano sobre catalisadores do tipo Pt/WO_x-ZrO₂, considera-se que os sítios metálicos são responsáveis por aumentar a taxa de transferência de hidrogênio para os intermediários isomerizados, causando sua desorção como isoparafinas antes das indesejáveis reações de cisão do tipo β acontecerem. Além disso, os sítios metálicos também participam na formação dos sítios ácidos de Brønsted por spillover de hidrogênio sobre o metal (neste caso a platina) para espécies de WO_x durante a fase inicial da reação (Figura 4.94). Conforme podemos visualizar na Figura 4.95, as etapas de adsorção-desorção do n-heptano são quase equilibradas e a etapa de isomerização limita a taxa global do processo. Como consequência, a fácil etapa de transferência do hidrogênio diminui o tempo de residência na superfície dos intermediários e conduz a desorção dos isômeros antes das indesejáveis reações de cisão do tipo β acontecerem nos sítios ácidos. Os hidrogênios formados por dissociação homolítica do H₂ na Pt perdem densidade eletrônica para os sítios ácidos de Lewis das espécies WO_x, o qual deslocaliza a carga reduzida e estabiliza os prótons. Assim, o hidrogênio não só está envolvido na desorção dos intermediários adsorvidos, mas também na geração e manutenção dos sítios ácidos de Brønsted.

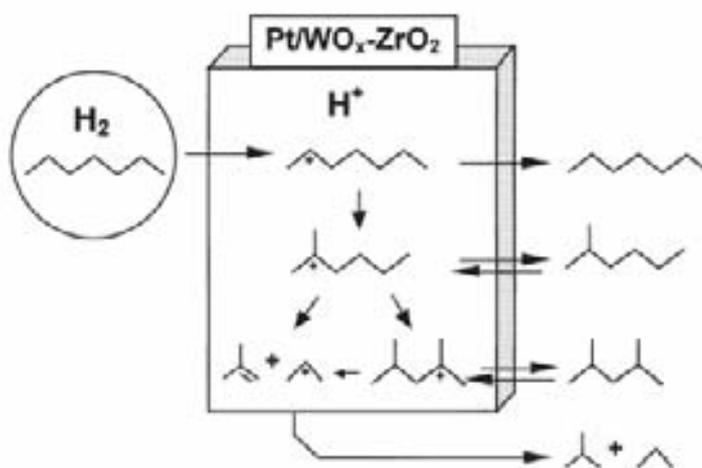


Figura 4.95. Esquema da isomerização do n-C7 sobre os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂.

Portanto, no caso dos catalisadores do tipo Pt/WO_x-ZrO₂ (preparados por ambos os métodos), acreditamos que o mecanismo de reação é o do tipo bifuncional com spillover de hidrogênio. Os produtos de isomerização com uma ramificação (metilhexanos) são gerados nos centros ácidos e os demais produtos ramificados (dimetil-

pentanos ou etil-pentano) são produzidos por reações dos íons carbênio do tipo ciclopropano protonado, conforme pode ser visualizado na Figura 4.96. Os produtos tiramificados são gerados por reações dos biramificados. Já os produtos oriundos do craqueamento catalítico (C1 a n-C6) são formados a partir de vários mecanismo do craqueamento conforme as reações mostradas nas Figuras 4.93 e 4.95.

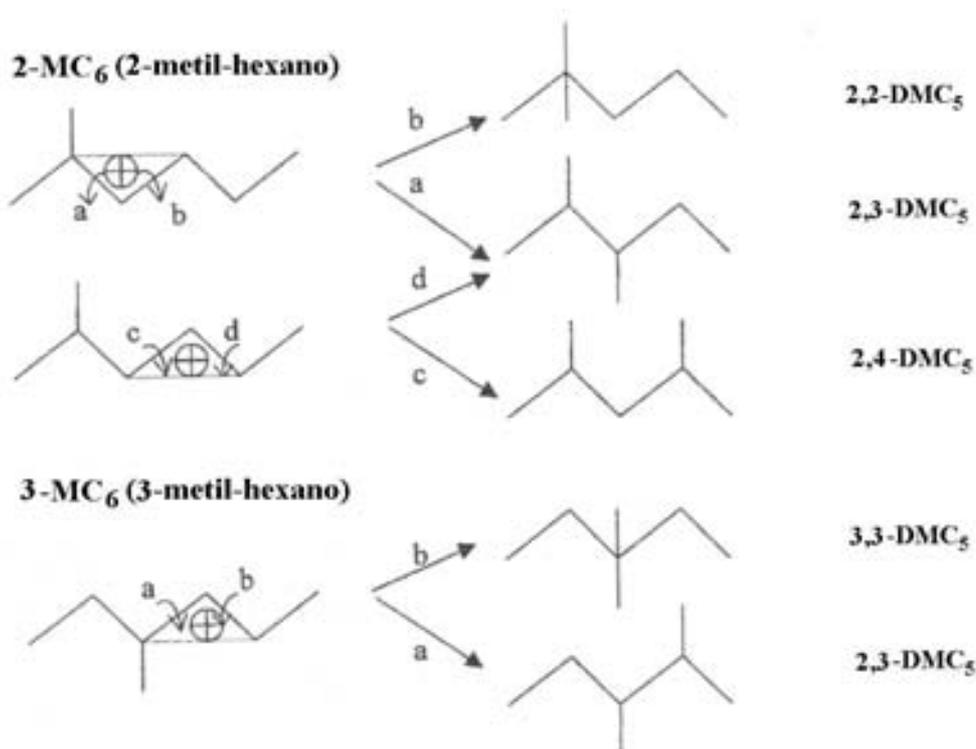


Figura 4.96. Formação de dimetil-pentanos a partir dos íons carbênio do tipo ciclopropano protonado e dos metil-hexanos.

Para os catalisadores bifuncionais do tipo Pt/MoO_x-ZrO₂, acreditamos que os produtos de seletividade são principalmente produzidos através das etapas de formação e rearranjo dos íons carbênios. Nestes casos são propostos mecanismos de isomerização e craqueamento. A Figura 4.93 mostra como pode ocorrer a transformação do n-heptano via estas várias etapas de isomerização e craqueamento. Os produtos oriundos do craqueamento catalítico (C1 a n-C6) são formados a partir de reações de cisão do tipo β nos centros ácidos.

4.7.6. Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão do catalisador PWZ20:

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) constitui numa importante ferramenta para caracterização dos catalisadores bifuncionais. Para esta análise foi escolhida a amostra PWZ20 (método PP) calcinada a 700 °C. Esta amostra foi a que apresentou melhor desempenho catalítico (itens 4.7.1 a 4.7.4). A Figura 4.97 mostra uma foto de MET e o respectivo FRX desta área para o catalisador PWZ20 em escala de 50 nm destacando a área onde foi realizado o estudo. Os resultados FRX confirmam que na área selecionada contém os elementos Zr, O e W.

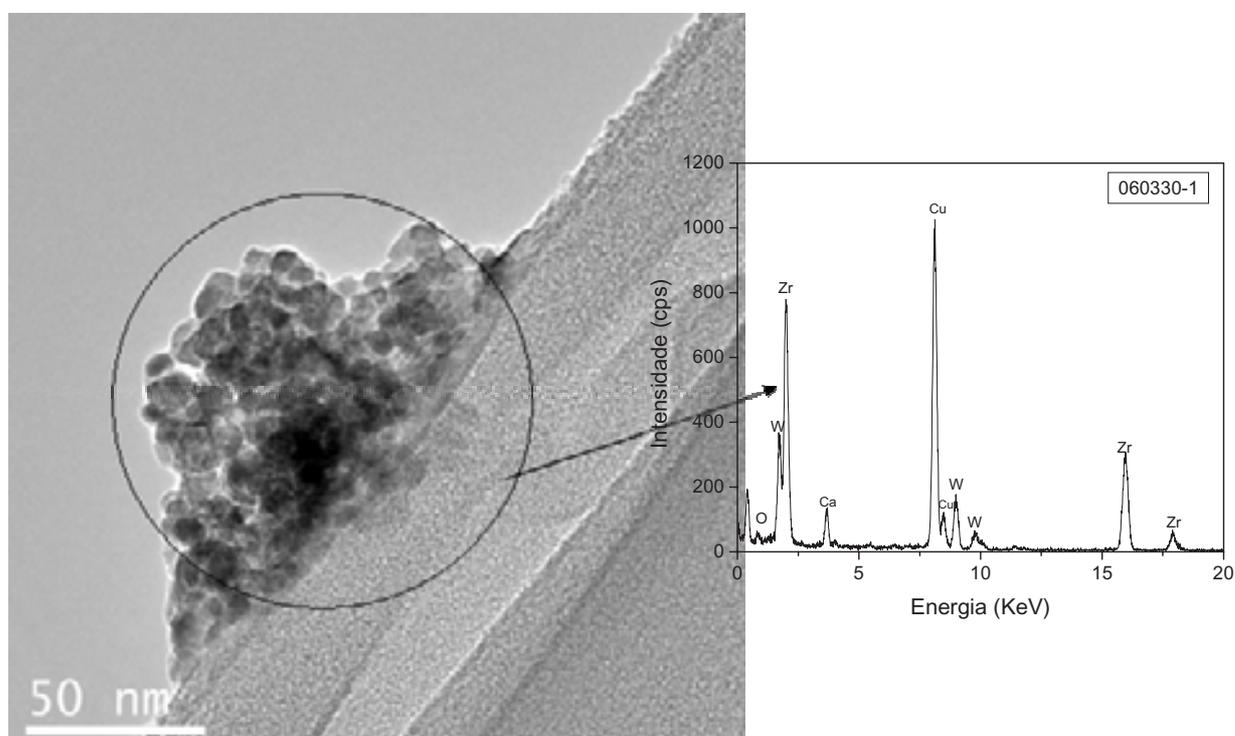
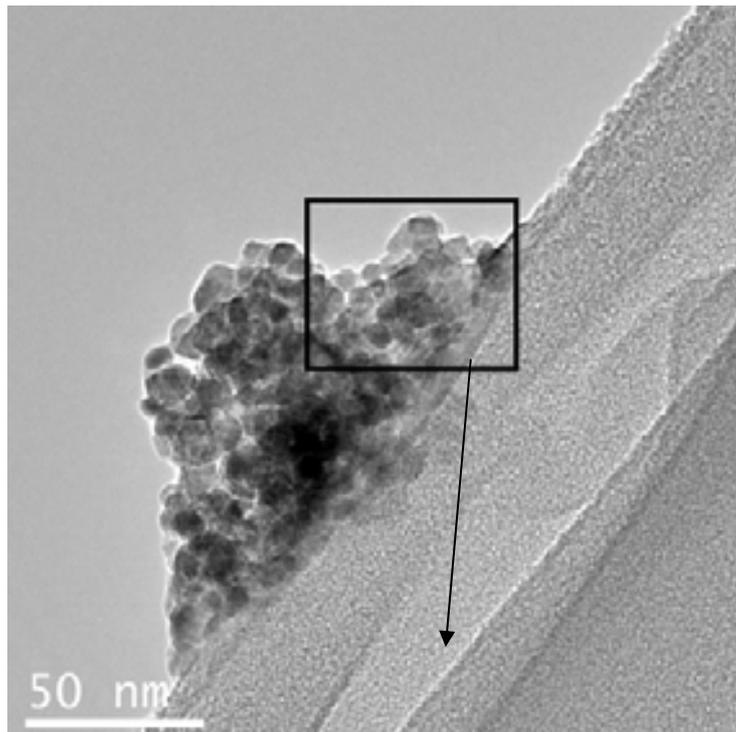
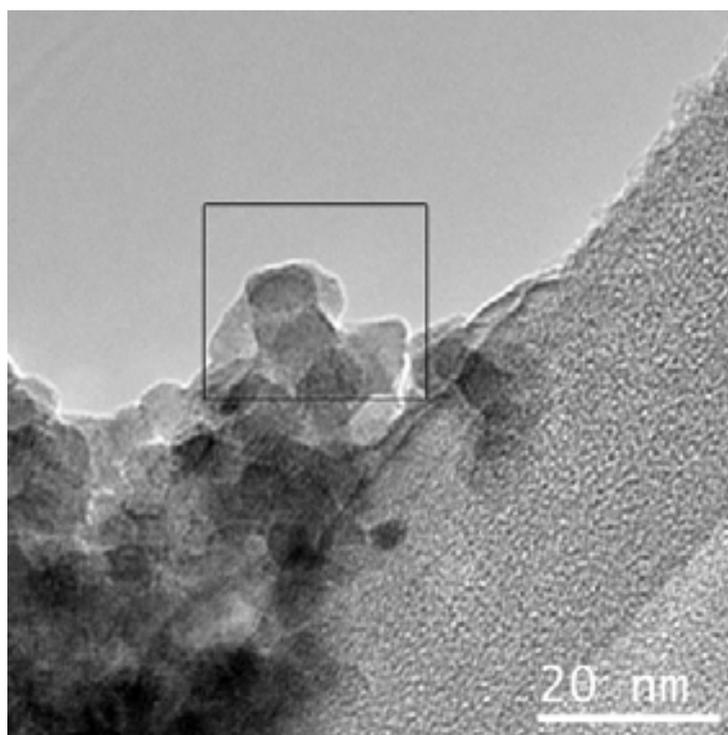


Figura 4.97. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra PWZ20 calcinada a 700 °C em escala de 50 nm e o respectivo FRX desta área.

A Figura 4.98 mostra duas fotos de MET detalhando a primeira região de estudo em escalas de 50 nm (Figura a) e 20 nm (Figura b). Na Figura 4.99 é possível visualizar uma microscopia detalhando a região mostrada na Figura 4.98b na escala de 10 nm.



(a)



(b)

Figura 4.98. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra PWZ20 calcinada a 700 °C em escala de (a) 50 nm e (b) 20 nm.

Nestas micrografias foram observadas a formação de nanopartículas uniformes com pequenas variações no tamanho. Estas nanopartículas são formadas de óxidos de tungstênio e de óxido de zircônio como sugerido pelos resultados de FRX. Uma ampliação da região em destaque na Figura 4.98b, mostra que o catalisador PWZ20 calcinado a 700 °C apresenta mais de um tipo de fase cristalina e não apresenta em sua composição aglomerados amorfos (Figura 4.99). As nanopartículas mostradas são de óxidos de tungstênio (WO_3) e de zircônio tetragonal (t-ZrO_2) como pode ser visualizado na Figura 4.99. Esta micrografia exibe regiões com contrastes do tipo franja, os quais são resultantes de defeitos de planos ordenados. Tais defeitos são bastante comuns em cristais ligeiramente reduzidos (WO_{3-x}), onde a perda de oxigênio é considerada através do processo “shear”. Nestes casos, as vacâncias de oxigênio são concentradas nestes defeitos de planos ordenados. Para uma fase com determinada estrutura, os planos cristalográficos do tipo “shear” (CS planos) são paralelos e separados através de blocos da estrutura WO_3 , onde os espaçamentos destes blocos dependem da composição. Analisando uma das regiões selecionadas, é possível sugerir a presença do WO_3 monoclinico com distância interatômica (d_1) igual a 3,68 angstroms. Analisando esta região observa-se a presença de microjunções, as quais são características do WO_3 monoclinico (Mohammad et al., 2002). A formação destes planos CS possibilita uma nova coordenação atômica, na qual parte dos octaédros WO_6 estão nos vértices e algumas das espécies W^{6+} são reduzidas para W^{5+} . Estes tipos de defeitos tem uma função importante nas propriedades catalíticas. Analisando ainda outras duas regiões selecionadas, encontra-se similares blocos espaçados, os quais são atribuídos a estrutura WO_{3-x} , com distância interatômica (d_1) igual a 2,6 angstroms. Uma outra região selecionada mostra um aspecto comum da micrografia eletrônica de transmissão da zircônia tetragonal. Neste caso, a distância interatômica (d_1) encontrada foi igual a 2,97 angstroms. A platina metálica não foi observada nesta região de estudo.

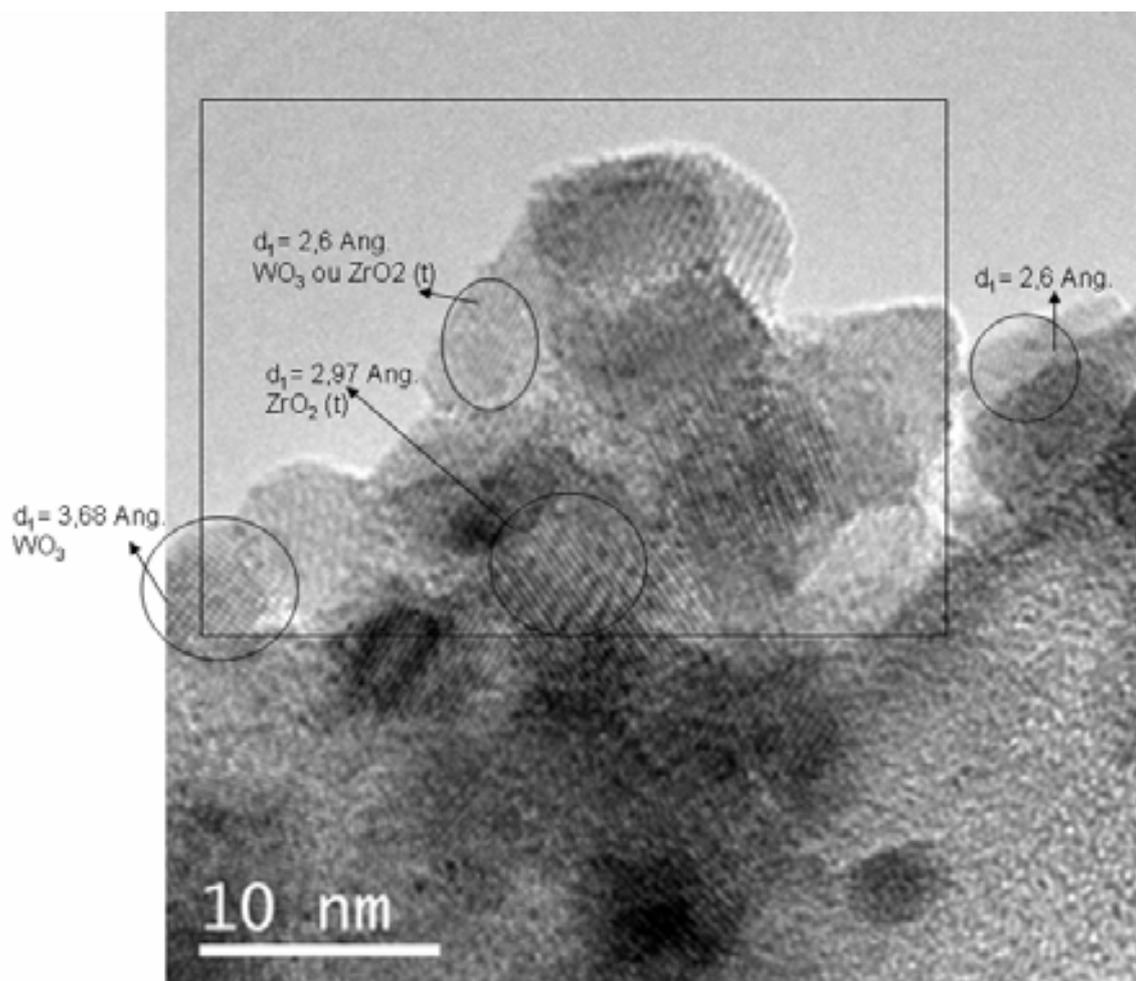


Figura 4.99. Microscopia eletrônica de transmissão da área selecionada da Figura 4.98b em escala de 10 nm.

Fazendo uma ampliação maior ainda na Figura 4.98b podemos observar melhor (Figura 4.100) numa escala de 5 nm que o óxido de tungstênio na amostra $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{ZrO}_2$ calcinada a 700 °C encontra-se como um óxido não estequiométrico com várias distâncias interatômicas o que pode ser uma consequência de pequenas variações nos estados de oxidação do tungstênio dentro da estrutura. Estes resultados discutidos estão concordantes com os resultados de difração de raios-X que indicou a presença do WO_3 no catalisador $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{ZrO}_2$ calcinado a 700 °C como também com os resultados de redução a temperatura programada que indicou a presença de espécies WO_x no catalisador $\text{Pt}/\text{WO}_x\text{ZrO}_2$ calcinado a 700 °C.

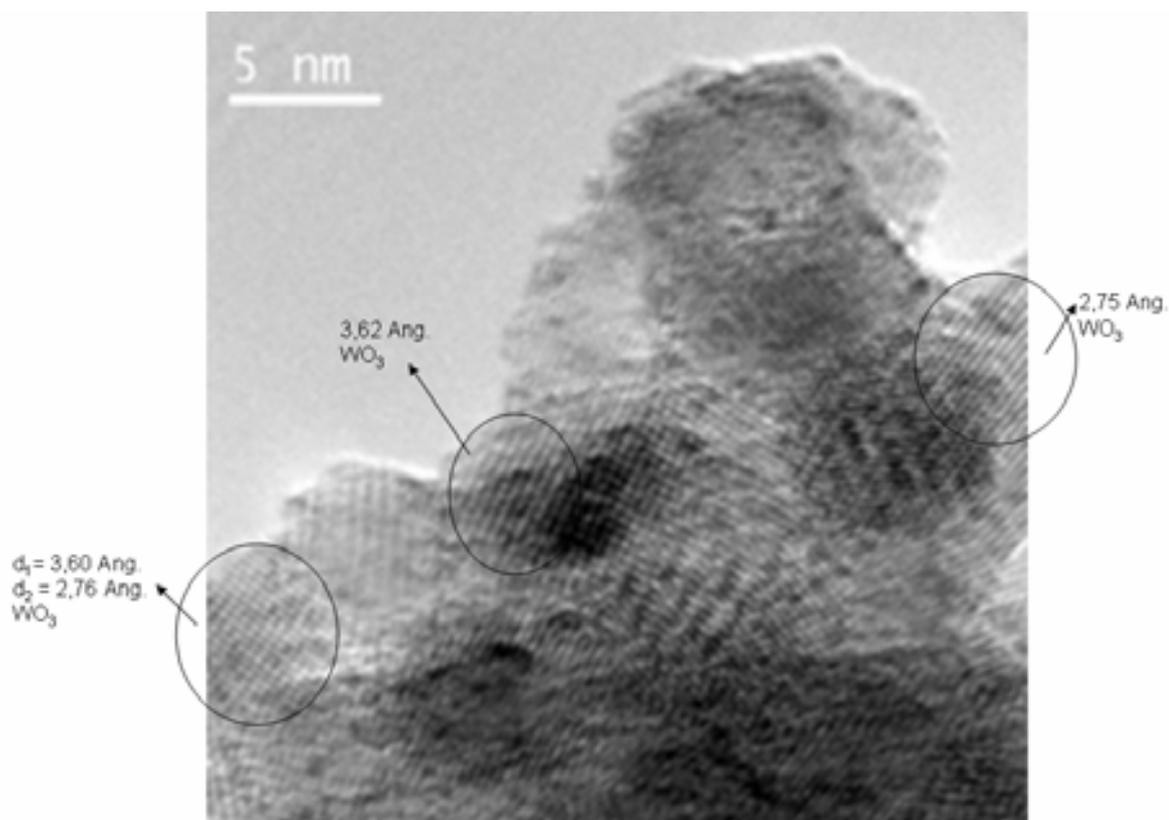


Figura 4.100. Microscopia eletrônica de transmissão da área selecionada da Figura 4.93b em escala de 5 nm.

As Figuras 4.101 mostram micrografias eletrônicas de transmissão para a amostra Pt/WO_x-ZrO₂ calcinada a 700 °C, sendo que neste caso a análise foi realizada numa outra região. As micrografias mostradas são apresentadas numa escala variando de 10 a 2 nm. Resultados similares aos apresentados nas Figuras 4.98 e 4.99 também podem ser observados, sendo que nestas micrografias é possível observar diferentes CS estruturas, as quais correspondem a diferentes WO_x composições. Diferentes distâncias interatômicas podem ser visualizadas para os átomos do ZrO₂ tetragonal e para os átomos do WO_x. Nesta região de estudo também não foi observada a presença da platina na forma de óxido, nem como platina metálica. Isto pode estar ocorrendo porque as partículas de platina encontram-se na forma de aglomerados, os quais podem não estar bem dispersos e, conseqüentemente, não estar distribuído sobre todo o sólido.

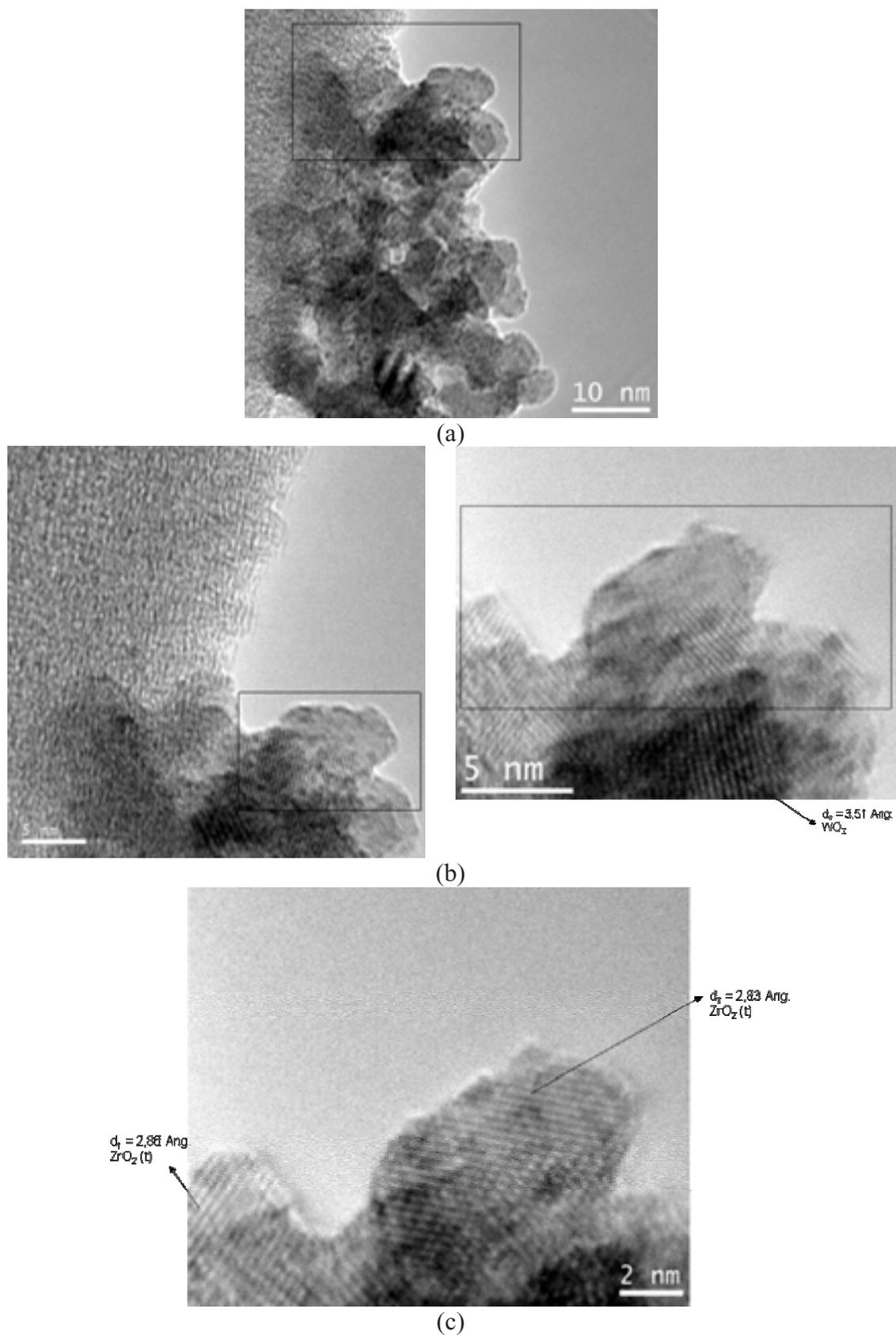


Figura 4.101. Microscopia eletrônica de transmissão para a amostra PWZ20 calcinada a 700 °C em escala de 10 nm (a) e (b), 5 nm (c) e 2 nm .

Conclusões e Sugestões

5. Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões

Os resultados obtidos mostraram que catalisadores bifuncionais a base de óxido de zircônio modificado por óxidos de tungstênio ou molibdênio contendo platina foram preparados com sucesso pelo método dos precursores poliméricos. Os resultados ainda mostraram que a utilização deste método associado a diferentes teores de tungstênio e a diferentes temperaturas de calcinação mostrou ser um processo vantajoso para um controle maior das características texturais, estruturais e da atividade catalítica.

A partir dos espectros FTIR dos materiais tratados termicamente foi possível identificar as frequências vibracionais referentes aos grupos funcionais remanescentes do processo de síntese. Os difratogramas de difração de raios-X destes materiais tratados termicamente não mostraram grau de ordenação estrutural a média e longa distância referente aos óxidos de zircônia, tungstênio ou molibdênio, embora já tenham evidenciado picos de difração referentes à platina metálica. Com base nas análises TG e DTA dos materiais tratados termicamente foi possível determinar a temperatura ideal para calcinação destes e obtenção dos óxidos mistos denominados PWZ e PMZ. Estes resultados mostraram que calcinações a temperaturas iguais ou superiores a 600 °C leva a total decomposição dos precursores utilizados durante o processo de síntese.

Os resultados de difração de raios-X mostraram que todos os catalisadores PWZ com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas exibiram os principais picos característicos do ZrO_2 tetragonal e da platina metálica. Em geral, pode-se concluir que a presença do tungstênio nas amostras Pt/WO_x-ZrO_2 provoca uma completa estabilização da fase ZrO_2 tetragonal, exceto para a amostra com altos teores de tungstênio ($W = 20\%$) e calcinada a elevada temperatura ($T_{calc} = 800\text{ °C}$), onde também foram observados picos de difração referente ao ZrO_2 monoclinico. Nestas amostras, o tungstênio foi disperso na superfície da zircônia na forma de grupos tungstatos monoméricos e poliméricos, exceto nas amostras com altos teores de tungstênio ($W \geq 15\%$ para as amostras calcinadas a 700 °C e $W > 10\%$ para as amostras calcinadas a 800 °C), onde também foi observado o aparecimento de cristalitos WO_3 .

Nas amostras PMZ, os difratogramas de raios-X mostraram que todos os catalisadores em estudo exibiram os principais picos característicos do ZrO_2 tetragonal e da platina metálica. A presença do molibdênio nas amostras Pt/MoO_x-ZrO_2 só provoca uma completa estabilização do ZrO_2 tetragonal nas amostras com baixos teores de molibdênio ($Mo = 10 \%$) e calcinadas a temperaturas baixas ($T = 600$ e 700 °C). Nas demais amostras, um aumento combinado de temperatura de calcinação e teor de molibdênio provoca o aparecimento de uma fase entre o molibdênio e o suporte ($ZrMo_2O_8$), a qual não é tão eficiente em estabilizar o ZrO_2 tetragonal provocando também o aparecimento do ZrO_2 monoclinico. Portanto, nas amostras com baixos teores de molibdênio ($Mo = 10 \%$) e calcinadas a baixas temperaturas ($T = 600$ e 700 °C), o molibdênio foi disperso na superfície da zircônia apenas na forma de grupos molibdatos monoméricos e poliméricos. Nas demais amostras também foram observados o aparecimento de cristalitos $ZrMo_2O_8$.

Em todas as amostras Pt/WO_x-ZrO_2 e Pt/MoO_x-ZrO_2 , preparadas pelo método PP, o tamanho dos cristalitos é principalmente influenciado pela temperatura de calcinação, ou seja, ao variar a temperatura de calcinação, o tamanho dos cristalitos referentes às fases presentes tendem a sofrer um pequeno acréscimo.

As análises via FTIR dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO_2 e Pt/MoO_x-ZrO_2 , preparadas pelo método PP, evidenciaram a total decomposição dos precursores de síntese após calcinações acima de 600 °C, pelo desaparecimento das bandas típicas dos grupos orgânicos constituintes. Os espectros FTIR evidenciaram a presença de ligações O-W-O e W=O nos catalisadores Pt/WO_x-ZrO_2 e a presença de grupos Mo=O, Mo-O e Mo-O-Mo nos catalisadores Pt/MoO_x-ZrO_2 .

As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram micropartículas definidas e não uniformes com tamanhos variando de 10 a 50 μm para as amostras Pt/WO_x-ZrO_2 e de 1 a 10 μm para as amostras Pt/MoO_x-ZrO_2 . No caso das amostras Pt/WO_x-ZrO_2 , o tratamento de calcinação não provocou influências significativas na forma e tamanho das partículas, enquanto que nas amostras Pt/MoO_x-ZrO_2 , o aumento da temperatura de calcinação provocou uma sinterização extensa das partículas constituintes.

As análises de adsorção de nitrogênio a 77 K mostraram que o aumento da temperatura de calcinação provoca uma diminuição na área superficial de todas as amostras Pt/WO_x-ZrO_2 e Pt/MoO_x-ZrO_2 , sendo que essa diminuição é mais pronunciada

para as amostras com menores teores de tungstênio (W= 10 %), e para as amostras com maiores teores de molibdênio (Mo = 20 %). A redução no valor da área tende a ser menor quando se aumenta o teor de tungstênio; já os catalisadores contendo molibdênio, foi observado um comportamento inverso. Portanto, além da temperatura de calcinação, o teor de tungstênio ou molibdênio também influenciou no valor da área.

Os perfis de redução a temperatura programada evidenciaram que para os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂, as espécies de tungstênio suportadas não são principalmente compostas de espécies WO₃. Foram observados picos de redução a temperaturas altas relacionados com a redução dos óxidos de tungstênio amorfos ancorados à zircônia, onde o tungstênio encontra-se em uma coordenação octaédrica e também tetraédrica. Em todas as amostras foram observados que ocorre uma diminuição na temperatura de redução das espécies WO_x quando aumenta-se o teor de tungstênio.

Os perfis de redução dos catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂ sugeriram que as espécies suportadas não são do tipo MoO₃ ou MoO₂. Picos de redução a temperaturas altas foram atribuídos a redução das espécies MoO_x depositadas no suporte, e em algumas amostras um dos picos foi relacionado com a redução do óxido Zr(MoO₄)₂.

Os catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ foram ativos para a isomerização do n-heptano com alta seletividade a 3MH, 2,3DMP e 2MH entre outros hidrocarbonetos ramificados. Enquanto que os catalisadores Pt/MoO_x-ZrO₂ praticamente não apresentaram atividade para a isomerização do n-heptano, gerando principalmente produtos oriundos do craqueamento catalítico.

Através dos testes catalíticos de isomerização do n-heptano foi observado que em todos os catalisadores, nos primeiros 15 minutos de reação, foram obtidos elevados valores de conversão e esses valores foram decaindo progressivamente. Levando em consideração os valores de conversão obtidos em 105 minutos foi observada a seguinte escala de conversão: PWZ20-700 > PWZ15-700 > PWZ20-600 > PWZ10-700 > PWZ20-800 para os catalisadores preparados pelo método dos precursores poliméricos. Foi observado que as amostras Pt/MoO_x-ZrO₂ com teores de molibdênio variando de 10 a 20 % e calcinada a 700 °C, não produziram bons resultados em relação à conversão do n-heptano a parafinas ramificadas.

Analisando a distribuição dos produtos de seletividade dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ (preparados pelo método PP), com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas, observa-se que foram obtidos parafinas

ramificadas e produtos oriundos do craqueamento, sendo que o percentual de parafina mono e biramificada variaram de acordo com o teor de tungstênio e com a temperatura de calcinação. O catalisador PWZ20 calcinado a 700 °C, além de ter apresentado melhores valores de conversão, também foi mais seletivo a parafinas ramificadas (especialmente as biramificadas) do que os demais catalisadores.

Através da análise dos dados de seletividade dos produtos foi concluído que o mecanismo mais provável para a formação dos isômeros do n-heptano é o do tipo bifuncional com spillover de hidrogênio. Neste caso, os produtos de isomerização com uma ramificação (metil-hexanos) foram gerados nos centros ácidos e os demais produtos ramificados (dimetil-pentanos ou etil-pentano) foram produzidos por reações dos íons carbênio. Os produtos oriundos do craqueamento catalítico (C1 a n-C6) foram formados a partir de vários mecanismos do craqueamento. De acordo com este mecanismo proposto, acredita-se que as reações de transferência de hidrogênio tem um importante papel nas etapas de isomerização, pois abrangem desde a dissociação do hidrogênio nos sítios metálicos e regeneração dos sítios ácidos até a estabilização do íon carbênio formado.

Em relação à influência do método de síntese na obtenção dos catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ com diferentes teores de tungstênio e calcinados a diferentes temperaturas, foi observado que apesar de ambos os métodos de síntese levarem a obtenção do catalisador Pt/WO_x-ZrO₂, o percentual da fase tetragonal da zircônia, o tipo de espécie WO_x adsorvida na superfície, o tamanho médio dos cristalitos, a área superficial e a atividade catalítica apresentaram diferenças significativas. Pelo método de impregnação foram obtidos catalisadores com maior percentual da zircônia monoclinica, maior tamanho de cristalitos de ZrO₂ e WO₃, menor área superficial e menor seletividade a isômeros biramificados do que os catalisadores obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Caracterizar os diferentes catalisadores Pt/WO_x-ZrO₂ e Pt/MoO_x-ZrO₂ por XANES e EXAFS e estabelecer com mais refinamento a natureza das fases ativas;

- Estudar a influência de outros suportes como TiO₂, MCM-41, SBA-15 e SAPOS na atividade e distribuição dos produtos de seletividade;
- Realizar estudos de desativação dos catalisadores;
- Realizar novos testes catalíticos variando as condições experimentais, como temperatura, pressão parcial de hidrogênio e composição da carga.
- Realizar novos testes catalíticos com outras n-parafinas, como por exemplo n-pentano, n-hexano ou n-octano;
- Estudar a resistência ao envenenamento por enxofre presente na carga dos catalisadores bifuncionais sintetizados. O envenenamento por enxofre é um dos principais motivos de desativação de catalisadores bifuncionais nas atuais unidades de isomerização.
- Fazer um estudo da viabilidade técnico/econômica do processo de isomerização desses catalisadores a nível industrial.

Referências Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

AMBERG, M.; GÜNTER, J.R.; Metastable cubic and tetragonal zirconium dioxide, prepared by thermal oxidation of the dichalcogenides. *Solid State Ionics*, v. 84, p.313-321, 1996.

ANDERSON, J. B. F.; BURCH, R.; CAIRNS, J. A. The influence of metal support interactions on the reaction of methylcyclopentane over supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 107, p. 351-363, 1987.

ARATA, K.; HINO, M. Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action. *Materials Chemical Physical*, v. 26, p. 213-237, 1990.

ARAUJO, A. S. Influência das terras raras nas propriedades e atividade catalítica da zeólita Y. Tese de doutorado, 188p., Universidade de São Paulo. São Paulo: IQ, 1992.

ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; SIGNORETTO, M.. Zr (IV) surface chemical state and acid features of sulphated-zirconia samples. *Applied Surface Science*, v. 136, p. 213-220, 1998.

ARRIBAS, M. A.; MARQUEZ, F.; MARTINEZ, A. Activity, selectivity, and sulfur resistance of Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/Beta catalysts for the simultaneous hydroisomerization of n-heptane and hydrogenation of benzene. *Journal of Catalysis*, v. 190, p. 309-319, 2000.

ASUQUO, R. A.; EDER-MIRTH, G.; LERCHER, J. A. n-Butane isomerization over acidic mordenite. *Journal of Catalysis*, v. 155, p. 376-382, 1995.

BAIKER, A.; KIJENSKI, J. Acidic sites on catalyst surfaces and their determination. *Catalysis Today*, v. 5, p. 1-120, 1989.

BARTON, D. G.; SOLED, S. L.; MEITZNER, G. D.; FUENTES, G. A.; IGLESIA, E. Structural and catalytic characterization of solid acids based on zirconia modified by tungsten. *Journal of Catalysis*, v. 181, p. 57-72, 1999.

BARTON, D. G.; SOLED, S. L.; IGLESIA, E. Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides. *Topics in Catalysis*, v. 6, p.87-99, 1998.

BARTON, D. G.; SHTEIN, M.; WILSON, R. D.; SOLED, S. L.; IGLESIA, E. Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 630-640, 1999.

BECK, J. EMICT, A regenerable paraffin isomerization catalyst, 2000. Adquirido de: www.exxonmobil.com/RefiningTechnologies/pdf/refin_EMICT_japan_beck110100.pdf

BÉNARD, P.; SEGUIN, L.; LOUER, D. FIGLARZ, M. Structure of $\text{MoO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ by conventional X-ray powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 108, p. 170-176, 1994.

BENSON, J. E. ; KOHN, H. W. ; BOUDART, M. On reduction of tungsten trioxide accelerated by platinum and water. *Journal of Catalysis*, v. 5, p. 307-313, 1966.

BOND, G. C. *Heterogeneous catalysis: principles and applications*. Oxford Science Publications, New York, 2a. ed., 1987.

BOYSE, R. A.; KO, E. I. Crystalization behavior of tungstate on zirconia and its relationship to acidic properties. *Journal of Catalysis*, v 171, p. 191-207, 1997.

BRUCE, L.A.; MATHEWS, J.F.; The Fischer-Tropsch activity reaction of nickelzirconia. *Applied Catalysis*, v. 4, p. 353-370, 1982.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal American Chemistry Societ*, v. 60, p. 309-319, 1938.

CALAFAT, A.; AVILAN, L.; ALDANA, J. The influence of preparation conditions on the surface area and phase formation of MoO₃/ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 215-223, 2000.

CAMPBELL, M. *Catalysis at surfaces*. Chapman and Hall, New York, 1988.

Catalytic Reforming-Chapter 10, Technical Manual, 2002. Adquirido de: www.jechura.com/chen409/09%20Reforming.pdf

CAO, G. *Nanostructures e nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. Imperial College Press, London, 2004.

CERRATO, C.; BORDIGA, S.; BARBERA, S.; MORTERRA, C. Surface characterization of monoclinic ZrO₂. I. Morphology, FTIR spectral features and computer modelling. *Applied Surface Science*, v. 115, p. 56-65, 1997.

CHARY, K. V. R.; REDDY, K. R.; KISHAN, G.; NIEMANTSVERDIET, J.W.; MEST, G. Structure and catalytic properties of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 283–291, 2004.

CHEN, K.; XIE, S.; IGLESIA, E.; BELL, A. T. Structure and Properties of Zirconia-Supported Molybdenum Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane. *Journal of Catalysis*, v. 189, p. 421–430, 2000.

CHICA, A.; CORMA, A.; MIGUEL, P. J. Isomerization of C₅-C₇ alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features. *Catalysis Today*, v. 65, p. 101-110, 2001.

CHICA, A.; CORMA, A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline. *Journal of Catalysis*, v. 187, p. 167-176, 1999.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. Moderna, São Paulo, 1981.

COMELLI, R.A.; FINELLI, Z. R.; VAUDAGNA, S.R.; FIGOLI, N.S. Hydroisomerization of n-hexane on Pt/SO₄-ZrO₂: Effect of total and hydrogen partial pressure. *Catalysis Letter*, v. 45, p. 227-231, 1997.

COONRADT, M. L.; GARWOOD, W. E. Mechanism of hydrocracking reactions of parafins and olefins, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Devel.*, vol.3, p. 38, 1964

CORMA, A. Zeolite microporous solids: synthesis, structure and reactivity, ed. E. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. Ribeiro, Kluwer, v. 352, p.373-436, 1992.

CORMA, A. Solid acid catalysts. *Current opinion in solid state & materials science*, v. 2, p. 63-75, 1997.

CORTES-JACOME, M. A.; TOLEDO-ANTONIO, J. A.; ARMENDARIZ, H.; HERNANDEZ, I.; BOKHIMI, X. Solid Solutions of WO₃ into Zirconia in WO₃/ZrO₂ Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 164, p. 339-344, 2002.

COUCOU, A; DRIOUICHE, A; FIGLARZ, M; TOUBOUL, M; CHEVRIER, G. on the lacunar structure of pyrochlore-type WO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 99, p. 283-289, 1992.

COUSIN, P.; ROSS, R. A. Preparation of Mixed Oxides: a Review *Materials. Science and Engineering A*, v. 130, p.119-125, 1990.

DARTIGUES, J. M; CHAMBELLAN, A.; GAULT, F. G. Isomerization on metals - correlation between metal particle-size and reaction-mechanisms. *Journal of American Chemistry Society*, v. 98, p.856-857, 1976.

DICKO, A.; SONG, X.; ADNOT, A.; SAYARI, A. Characterization of platinum on sulfated zirconia. *Journal of Catalysis*, v. 150, p. 254-261, 1994.

DONG, W.; MANSOUR, A. N.; DUNN, B. Structural and electrochemical properties of amorphous and crystalline molybdenum oxide aerogels. *Solid State Ionics*, v. 144, p. 31-40, 2001.

DYER, J. R. Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos. 2ª. Ed. São Paulo:Edgard Blucher, 1977.

FALCO, M.G.; CANAVESE, S.A; .FIGOLI, N.S. Preparation of tungsten oxide promoted zirconia by different methods. *Catalysis Today*, v. 107–108, p.778–784, 2005.

FERNANDES, J. D.G; MELO, D. M. A.; ZINNER, L. B.; SALUSTIANO, C. M.; SILVA, Z. R.;JUNIOR, C. A.; COSTA, J. A. P.; LONGO, E. Synthesis and characterization of neodymium nickelate powder produced from polymeric precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 157–160, 2002.

FIGUERAS, F.; PALOMEQUE, J.; LORIDANT, S.; FÈCHE, C.; ESSAYEM, N.; GELBARD, G. Influence of the coordination on the catalytic properties of supported W catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 25–31, 2004.

FISHER, I.; BELL, A.T. In Situ Infrared Study of Methanol Synthesis from H₂/CO over Cu/ZrO₂/SiO₂, *Journal of Catalysis*, v. 178, p. 153-173, 1998.

FUENTES, A. F.; HERNANDEZ-IBARRA, O.; MENDOZA-SUAREZ, G.; ESCALANTE-GARCIA, J. I.; BOULAHYA, K.; AMADOR U. Structural analysis of several W (VI) and Mo (VI) complex perovskites prepared by the polymeric precursors method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 173, p. 319–327, 2003.

FUJII, H.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Pronounced catalytic activity of La_{1-x}Str_xCoO₃ highly dispersed on ZrO₂ for complete oxidation of propane, *Chemistry Letters*, p. 2147-2150, 1987.

FOUAD, N. E.; NOHMAN, A. K.H.; ZAKI M. I. Spectro-thermal investigation of the decomposition intermediates developed throughout reduction of ammonium paratungstate. *Thermochimica Acta*, v. 343, p.139-143, 2000.

GATES, B. C.; SCHMIT, G. C. Chemistry of catalytic process. Mcgraw-Hill, New York, 1979.

GEFFCKEN, W.; BERGER, E. German Patent, 736411, 1939.

GERAND, B; NOWOGROCKI, G; GUENOT, J; FIGLARZ, M. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 29, p. 429-434, 1979.

GILLET, M.; MASEK, K.; GILLET, E. Structure of tungsten oxide nanoclusters. *Surface Science*, v.566, p. 383-389, 2004.

GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G. Pt/H-ZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C5-C7 n-alkanes and simultaneous saturation of benzene. *Applied Catalysis A: General*, v. 8544, p. 1-11, 2003.

GOPALAN, R. ; CHANG, C. H. ; LIN, Y.S. Thermal-stability improvement on pore and phase-structure of sol-gel derived zirconia. *Journal of Material Science*, v. 30, p.3075-3081, 1995.

GOSLING, C. D.; ROSIN, R.; BULLEN, P.; SHIMIZU, T.; IMAI, T. *Petrol Technol. Quarterly*. Winter, v.1, p 55, 1997/98.

GRAU, J.M.; PARERA, J.M. Single and Composite Bifunctional Catalysts of H-MOR or SO₄-ZrO₂ for n-Octane Hydroisomerization-Cracking. Influence of the Porosity of the Acid Component. *Applied Catalysis A: General*, v. 162, p. 17-27, 1997.

GREGORIO, F. DI; KELLER, V. Activation and isomerization of hydrocarbons over WO₃/ZrO₂ catalysts I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies. *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 45-55, 2004.

GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W. A. Structural transformations in cubic ZrMo₂O₈ at high pressures and high temperatures. *Solid State Sciences*, v. 4, p. 1137–1141, 2002.

GUERY, C; CHOQUET, C.; DUJEANCOURT, F.; TARASCON, J.M.; LASSEGUES, J.C. Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides

and tungsten trioxide hydrates. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 1, p. 199-207, 1997.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

HENSHAW, J. L. OSHA. Technical Manual, Washington, 1998.

HINO, M.; ARATA, K., J. Synthesis of solid superacid of tungsten-oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, v.18, 1259-1260, 1988.

IGLESIA, E.; BARTON, D.G.; SOLED, S.L.; MISEO, S.; BAUMGARTNER, J.; GATES, W.E.; FUENTES, G.A.; MEITZNER, G.D. Selective isomerization of alkanes on supported tungsten oxide acids. *Study Surface Science and Catalysis*, v. 101, p. 533-542, 1996.

JAO, R. M.; LEU, L. J.; CHANG, J. R. Effect of catalyst preparation and pretreatment on light naphtha isomerization over mordenite-supported Pt catalysts: optimal reduction temperature for pure feed and for sulfur-containing feed. *Applied Catalysis A: General*, v. 135, p. 301-316, 1996.

JEZIOROWSKI, H.; KNÖZINGER, H. Raman and ultraviolet spectroscopic characterization of molybdena on alumina catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, v. 83, p. 1166-1173, 1979.

JUNG, K.T.; BELL, A.T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, p. 27-42, 2000.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS), International Center for Diffraction Files, 1999.

KIM, D. S.; WACHS, I. E.; SEGAWA, K. Molecular structures and reactivity of supported molybdenum oxide catalysts. *Journal of catalysis*, v. 146, p. 268-277, 1994.

KINGER, G.; MAJDA, D.; VINEK, H. n-Heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials. *Applied Catalysis A: General*, v. 5837, p.1-12, 2001.

KUBA, S.; LUKINSKAS, P.; GRASSELLI, R. K.; GATES, B. C.; KNÖZINGER, H. Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 353-361, 2003.

KUNG, H. H.; KO, E. I. Preparation of oxide catalysts and catalysts supports-a review of recent advances. *Chemical Engineering Journal*, v. 64, p. 203-214, 1996.

LAJAVARDI, M.; KENNEYA, D. J.; LIND, S. H. Time-resolved phase transitions of the nanocrystalline cubic to submicron monoclinic phase in zirconia. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 47, p. 1043-1053, 2000.

LANÇAS, F. M., *Cromatografia em fase gasosa*. Editora: Acta, São Carlos, 1993.

LANFREDI, S.; DESSEMOND, L.; MARTINS RODRIGUES, A. C. Dense ceramics of NaNbO_3 produced from powders prepared by a new chemical route. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 983-990, 2000.

LARSEN, G.; LOTERO, E.; RAGHAVAN, S.; PARRA, R. D.; QUERINI, C. A. A study of platinum supported on tungstated zirconia catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 139, p. 201-211, 1996.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5ª. Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v.41, p. 207-219, 1998.

LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *Ceramic Bulletin*, v. 66, p.1002-1007, 1989.

LIANG, J.; JIANG, X.; LIU, G.; DENG, Z.; ZHUANG, J.; LI, F.; LI, Y. Characterization and synthesis of pure ZrO₂ nanopowders via sonochemical method. *Materials Research Bulletin*, v. 38, p. 161-168, 2003.

LOGIE, V.; MAIRE, G.; MICHEL, D.; VIGNESY, J. L. Skeletal Isomerization of Hexenes on Tungsten Oxide Supported on Porous Alumina. *Journal of Catalysis*, v. 188, p. 90–101, 1999.

LU, J.; GAO, L.; GUO, J.; NIIHARA, K. Preparation, sintering behavior, and microstructural studies of Al₂O₃/Mo composites from boehmite-coated Mo powders. *Materials Research Bulletin*, v. 35, p. 2387–2396, 2000.

MADARÁSZ, J.; SZILÁGYI, I. M.; HANGE, F.; POKOL, G. Comparative evolved gas analyses (TG-FTIR, TG/DTA-MS) and solid state (FTIR, XRD) studies on thermal decomposition of ammonium paratungstate tetrahydrate (APT) in air. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v. 72, p.197-201, 2004.

MARCILLY, C. Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals. *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 47-62, 2003.

MARY, T.A.; EVANS, J.S.O.; VOGT, T.; SLEIGHT, A.W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. *Science*, v. 272, p. 90-92, 1996.

MATSUDA, T.; WATANABE, K.; SAKAGAMI, H.; TAKAHASHI, N. Catalytic properties of H₂-reduced MoO₃ and Pt/zeolites for the isomerization of pentane, hexane, and heptane. *Applied Catalysis A: General*, v. 242, p. 267–274, 2003.

MELEZHYK, O. V.; PRUDIUS, S. V.; BREI, V. V. Sol-gel polymer- template synthesis mesoporous WO₃-ZrO₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 49, p. 39-44, 2001.

MERCERA, P. D. L.; VANOMMEN, J. G.; DOESBURG, E. B. M.; BURGGRAAF, A. J.; ROSS, J. R. H. Zirconia as a support for catalysts - evolution of the texture and structure on calcination in air. *Applied Catalysis*, v. 57. p.127-148, 1990.

MIYATA, H.; TOKUDA, S.; ONO, T.; OHNO, T.; HATAYAMA, F. Surface-structures of molybdenum oxide highly dispersed on ZrO₂ and oxidation of propan-2-ol. *Journal of Chemical Society Faraday Trans.*, v. 86, p. 3659-3664, 1990.

MIYAJI, A.; ECHIZEN, T.; LIANSHUN, L. I; SUZUKI, T.; YOSHINAGA, Y.; OKUHARA, T. Selectivity and mechanism for skeletal isomerization of alkanes over typical solid acids and their Pt-promoted catalysts. *Catalysis Today*, v. 74, p. 291-297, 2002.

MIYAJI, A.; OKUHARA, T. Skeletal isomerization of n-heptane and hydroisomerization of benzene over bifunctional heteropoly compounds. *Catalysis Today*, v. 81, p. 43-49, 2003.

MOHAMMAD, A. A.; GILLET, M. Phase transformations in WO₃ thin films during annealing. *Thin Solid Films*, v. 408, p. 302-309, 2002.

NAKAMOTO, K. *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1970.

NAKAMURA, I.; ZHANG, A.; FUJIMOTO, E. K. Hydroisomerization of n-pentane over hybrid catalysts, new concept and design of hybrid catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 94, p. 464-471, 1995.

NAWROCKI, J.; RIGNEY, M.P.; McCORMICK, A.; CARR, P.W. Chemistry of zirconia and its use in chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 657, p. 229-282, 1993.

NIETO, J. M. L. Acid and superacid solids as catalysts for the activation of C₄-hydrocarbon. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 48, p. 126-129, 1999.

NOGUEIRA, L.; SCHMAL, M.; LAM, Y. L.; SCHUCHARDT, U. F. Manual de catálise. IBP, Rio de Janeiro, 1984.

ONFROY, T.; CLET, G.; HOUALLA, M. Acidity, surface structure, and catalytic performance of WO_x supported on monoclinic zirconia. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 3345-3354, 2005.

ONO, Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes. *Catalysis Today*, v. 81, p. 3-16, 2003.

PADILHA, J. F.; GRAU, J. M.; SILVA, A. M. C.; PONTES, L. A. M.; YORI, J. C. Isomerização-craqueamento de n-decano sobre Pt/ WO_x -ZrO₂ em micro-reactor berty. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, México, 2004.

PECHINI, M. P. US Patent, 3330697, 1967.

PEDROSA, A. M.G. Hidroconversão do n-hexano sobre catalisadores de cobalto e níquel suportados em zeólitas do tipo HY e HZSM-12. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A.; FERNANDES, J. D. G.; ZINNER, L.B.; MARTINELLI, A. E.; ARAUJO, A. S. Systems involving cobalt and cerium oxides: characterization and catalytic behavior in the C6-C7 n-alkanes combustion. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 725-728, 2003.

PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A.; SOUZA, A. G.; ARAUJO, A. S. Determination of surface properties of nickel supported on HY zeolite by TG, DTA and TPR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 79, p. 439-443, 2005.

PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S. Influência do método de preparação na atividade catalítica de catalisadores do tipo Pt/ WO_x -ZrO₂ na isomerização do n-heptano. *Anais do 6º Encontro de Catálise/Escola de Catálise*, v. 1, p. 15-16, 2006.

PEREIRA, L. G.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J.B.; PEDROSA, A. M.G.; SANTOS, M. R. C.; SANTOS, I. M.G.; SOLEDADE, L. E.B.; SOUZA, A. G. MoO₃-based HDS catalyst obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters*, v. 60, p. 2638-2641, 2006.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, v.34, p. 281-305, 1997.

Petroleum Refining Processes, OSHA Technical Manual, Washington, 1998.

PINNA F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, v. 41, p. 129-137, 1998.

PONTES, L. A. M.; RANGEL, M. C.; MEDES, M. J. Reforma catalítica da Nafta. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v.48, p.169-179, 1999.

PRATT, K. C.; SANDERS, J. V.; CHRISTOV, V. Morphology and activity of MOS₂ on various supports - genesis of the active phase. *Journal of Catalysis*, v. 124, p. 416-432, 1990.

PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.; WENDER, I. Structure, properties and roles of the different constituents in Pt/WO₃-ZrO₂ catalysts. *Fuel Processing Technology*, v. 74, p. 33-47, 2001.

PURANS, J.; KUZMIN, A.; PARENT, Ph.; LAFFON, C. X-ray absorption study of the electronic structure of tungsten and molybdenum oxides on the O K-edge. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 1973-1976, 2001.

PURANS, J.; KUZMIN, A.; PARENT, Ph.; DEXPERT, H. XAFS analysis of the low symmetry octahedral molybdenum and tungsten oxides. *Physica B*, v. 208-209, p. 307-308, 1995.

REGALBUTO, J. R.; ALLEN, C.W.; WOLF, E.E. An integrated study of Pt/WO₃/SiO₂ catalysts for the NO-CO reaction .2. TEM investigation of overlayer formation on model Pt-WO₃/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 108, p. 304-322, 1987.

RESSLER, T.; TIMPE, O.; NEISIUS, T.; FIND, J.; MESTL, G.; DIETERLE, M.; SCHLÖGL, R. Time-resolved XAS investigation of the reduction/oxidation of MoO_{3-x}. *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 75-85, 2000.

RESSLER, T.; WIENOLD, J.; JENTOFT, R.E.; TIMPE, O.; NEISIUS, T. State kinetics of the oxidation of MoO₂ investigated by time-resolved X-ray absorption spectroscopy. *Solid State Communications*, v. 119, p. 169-174, 2001.

ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pechini Method. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, v. 38, p. 233–240, 2006.

ROSSINI, S. The impact of catalytic materials on fuel reformulation. *Catalysis Today*, v. 77, p. 467-484, 2003.

SANTIESTEBAN, J. G.; VARTULI, J. C.; HAN, S.; BASTIAN, R. D.; CHANG, C. D. Influence of the preparative method on the activity of highly acidic WO_x/ZrO₂ and the relative acid activity compared with zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 168, p. 431-441, 1997.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; EINZWEILER, J. Determinação de alguns metais em solos por espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva com modelagem por redes neurais. *Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks - IV Congresso Brasileiro de Redes Neurais* pp. 396-399, 1999 - ITA, São José dos Campos - SP – Brazil.

SEGUIN, L.; FIGLARZ, M.; CAVAGNAT, R.; LASSKGUES, J. C. Infrared and Raman spectra of MoO₃, molybdenum trioxides and MoO₃. xH₂O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 51, p. 1323- 1344, 1 995.

SIGNORETO, M.; SCARPA, M.; PINNA, F.; STRUKUL, G.; CATON, P.; BENEDETTI, A. WO₃/ZrO₂ catalysts by sol-gel processing. *Journal of non-crystalline solids*, v. 225, p. 178-183, 1998

SILVA, A. O. S. Síntese e Caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM5 para conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.

SILVA, G. G. Estudo da redução do trióxido de tungstênio ativado por plasma de hidrogênio. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2003.

SILVA, Z.R.; FERNANDES, J.D.G.; MELO, D.M.A.; ALVES, JR C.; LEITE, E.R.; PASKOCIMAS, C.A.; LONGO, E.; BERNARDI, M.I.B. Photoluminescence in amorphous YNiO₃ and La_{0,5}Nd_{0,5}NiO₃ systems. *Materials Letters*, v. 56, p.232–237, 2002.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley and Sons, New York, 5th ed., 1991.

SINFELT, J. H. *Catalytic reforming of hydrocarbons*. Catalysis Science and Technology, Springer-Verlag, New York, v. 1, cap.5, 1982.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. *Principles of instrumental analysis*. Saunders College Publishing, New York, 4th ed., 1992.

SMART, L.; MOORE, E. *Solid state chemistry*. Chapman and Hall, London, 1996.

SOLED, S.L.; MCVICKER, G.B.; MURRELL, L.L.; SHERMAN, L.G.; DISPENZIERE, N.C.; HSU, S.L.; WALDMAN, D. *Journal of Catalysis*, v. 11, p. 286, 1988.

SOISUWANA, P.; CHAMBERS, D. C.; TRIMMB, D. L.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PANPRANOT, J.; PRASERTHDAM, P. Characteristics and catalytic properties of alumina–zirconia mixed oxides prepared by a modified Pechini method. *Catalysis Letters*, v. 103, p.63-68, 2005.

SOISUWANA, S.; PANPRANOT, J.; TRIMMB, D. L.; PRASERTHDAM, P. A study of alumina–zirconia mixed oxides prepared by the modified Pechini method as CO catalyst supports in CO hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v.303, p. 268–272, 2006.

SOUZA, M. J. B. Beneficiamento da fração C5+ do pólo de Guamaré a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2001.

SRINIVASAN, R.; DAVIS, B. H. Influence of zirconium salt precursors on the crystal-structures of zircônia. *Catalysis Letter*, v. 14, p.165-170, 1992.

STECHE, P. G. Handbook of preparative inorganic chemistry, 2a ed, vol. 2, Academic Press, New York, 1965.

SUN, W., XU, L.; CHU, Y.; SHI, W. Controllable synthesis, characterization and catalytic properties of WO₃/ZrO₂ mixed oxides nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 266, p. 99-106, 2003.

SZILAGYI, I. M.; MADARASZ, J.; HANGE, F.; POKOL G. Online evolved gas analyses (EGA by TG-FTIR and TG/DTA-MS) and solid state (FTIR, XRD) studies on thermal decomposition and partial reduction of ammonium paratungstate tetrahydrate. *Solid State Ionics*, v. 172, p. 583-586, 2004.

TAKAHASHI, M.; IWASAWA, Y.; OGASAWARA, S. The nature of adsorbed sites on catalysts II: behavior of basic compounds on silica-alumina catalyst in elevated temperatures, *J. catal*, v.45, p. 15-24, 1976.

TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 181, p. 399-434, 1999.

TANABE, K.; Surface and catalytic properties of ZrO₂. *Materials Chemistry and Physics*, v. 13, p. 347-364, 1985.

TANAKA, Y.; TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels. *Applied Catalysis A: General*, v. 279, p. 59–66, 2005.

TOMISHIGE, K.; OKABE, A.; FUJIMOTO, K. Effect of hydrogen on n-butane isomerization over Pt/SO₄²⁻-ZrO₂ and Pt/SiO₂ + SO₄²⁻-ZrO₂. *Applied Catalysis A: General*, v.194, p. 383-393, 2000.

TORAYA, H.; YASHIMURA, M.; SMIYAMA, S. Calibration curve for quantitative-analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, p.119-121, 1984.

TRAVERS, C. Isomerizations of normal paraffins. ENSPM-formation industry, 1993.

VALIGI, M.; GAZZOLI, D.; PETTITI, I.; MAATTEI, G.; COLONNA, S.; ROSSI, S. DE; FERRARIS, G. WO_x/ZrO₂ catalysts. Part 1. Preparation, bulk and surface characterization. *Applied Catalysis A: General*, v. 231, p. 159-172, 2002.

VAUDAGNA, S. R.; COMELI, R. A.; FIGOLI, N. S. Influence of the tungsten oxide precursor on WO_x-ZrO₂ and Pt/WO_x-ZrO₂ properties. *Applied Catalysis A: General*, v. 164, p. 265-280, 1997.

VAUDAGNA, S. R.; CANAVESE, S. A.; COMELI, R. A.; FIGOLI, N. S. Platinum supported WO_x-ZrO₂: Effect of calcination temperature and tungsten loading. *Applied Catalysis A: General*, v. 168, p. 93-111, 1998.

VAZQUEZ-VAZQUEZ, C.; KUGERLER, P. LOPEZ-QUINTELA, M. A. Preparation of LaFeO₃ particles by sol-gel technology. *Journal Materials Research*, v. 13, p. 451-456, 1998.

VAYDIANATHAN, N.; HERCULES, D. M.; HOUALLA, M. Surface characterization of WO₃/ZrO₂ catalysts. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 373, p. 547-554, 2002.

VERA, C. R.; SHIMIZU, K.; PIECK, C. L.; GRAU, J. M.; LOVATO, M. E.; PARERA, J. M. Tungsten-zirconia supported over silica as a catalyst for acid catalyzed reactions. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, v.1, p 211-215, 2003.

VRINAT,M.; HAMON,D.; BREYSSE,M.; DURAND,B.; DESCOURIERES,T. Zirconia and alumina supported molybdenum-based catalysts: a comparative study in hydrodesulfurization and hydrogenation reactions, *Catalysis Today*, v. 20, p.273-282, 1994.

ZARYCKI, J. *The encyclopedia of Advanced Materials*, Bloor, D., Bloock R. J. e Flemings , M. C., Pergamon, Great Britain, 1994.

ZHANG, A.; NAKAMURA, I. E., FUJIMOTO, K. A new probe reaction for studying the hydrogen spillover phenomenon. *Journal of Catalysis*, v. 168, p. 328-333, 1997.

ZHANG, W.; SMIRNIOTIS, P. G. Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for n-octane hydroisomerization and hydrocracking. *Journal of Catalysis*, v. 182, p. 400-416, 1999.

ZHAO, B.; XU, X.; GAO, J.; FU, Q.; TANG, Y. *Raman Spectroscopy*, v.27, p.549, 1996.

ZHOU, C. X.; WANG, Y. X.; YANG, L. Q.; LIN, J. H. Syntheses of Hydrated Molybdenum Bronzes by Reduction of MoO₃ with NaBH₄. *Inorganic Chemistry*, v.40, p.1521-1526, 2001.

ZHU, K.; HE, H.; XIE, S.; ZHANG, X.; ZHOU, W.; JIN, S.; YUE, B. Crystalline WO₃ nanowires synthesized by templating method. *Chemical Physics Letters*, v. 377, p. 317-321, 2003.

YAMAGUCHI, T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support. *Catalysis Today*, v. 20, p. 199-217, 1994.

WALENDZIEWSKI, J.; PNIAK, B.; MALINOWSKA, B. Selectivity of platinum-zirconia catalysts in n-paraffins hydroisomerization process. *Chemical Engineering Journal*, v. 95, p. 113-121, 2003.

WANG, Z. B.; KAMO, A.; YONEDA, T.; KOMATSU, T. ; YASHIMA, T. Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite beta catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 159, p. 119-132, 1997.

WANG, X.; LI, C.; WANG, Y.; CAI, T. X. n-Heptane isomerization over mesoporous MoO_x and Ni-MoO_x catalysts. *Catalysis Today*, v. 93-95, p. 135-140, 2004.

WEISZ, P. B. Polyfunctional heterogeneous catalysts, *Advanced in Catalysis.*, v. 13, p. 137, 1962.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, p. 175-188, 2000.

WEITKAMP, J.; JACOBS, P. A.; MARTENS, J. A. isomerization and hydrocracking of C₉ through C₁₆ n-alkanes on Pt/HZSM-5 zeolite. *Applied Catalysis*, v. 8, p.123-141, 1983.

WENDLANDT, W. W. M. Thermal analysis. Kolthoff, Texas, 3a ed., 1964.

WEST, A. R. Basic solid state chemistry, John Wiley and Sons, 2nd ed. New York, 1999.

WIENOLD, J.; RESSLER, T.; JENTOFT, R.E.; GÜNTER, M.M., TIMPE, O. In situ XAS and XRD studies on the formation of Mo suboxides during reduction of MoO₃. *Journal of J. Physical Chemistry B*, v. 104, p.6360-6370, 2000.

WIENOLD, J.; JENTOFT, R.E.; RESSLER, T. Phase formation during the decomposition of ammonium heptamolybdate - an in situ XAFS and XRD investigation. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 8, p.677-679, 2001.

Anexos

7. Anexos

7.1. Caracterização dos Regentes Utilizados

7.1.1. Análise Térmica

As curvas termogravimétricas dos materiais precursores foram obtidas com o objetivo de caracterizar o perfil e temperaturas de decomposição de todos os precursores utilizados na síntese. As curvas TG/DTG dos precursores APT, HMA, $Zr(OH)_4$, $ZrO(NO_3)_2$ e $PtCl_2$ podem ser vistas nas Figuras 7.1 a 7.5. As curvas TG/DTG do APT (Figura 7.1) mostraram inicialmente duas regiões de perda de massa na faixa de temperatura de 30-195 °C, as quais podem ser atribuídas a desidratação. As duas regiões de perda de massa subseqüentes ocorrem na faixa de temperatura de 195-472 °C, as quais estão relacionadas aos estágios de decomposição do íon amônios e de produtos intermediários de reação. O material adquire composição estável a 520 °C com a formação do WO_3 como resíduo final. O WO_3 é um óxido de tungstênio com coloração bem característica (amarelo intenso) a qual também foi observada no cadinho após a análise. Mandarász e colaboradores (2004) estudaram a decomposição do APT em diferentes atmosferas e analisaram os produtos de reação por FTIR e MS. Estes autores observaram a formação de NO , N_2O e NH_3 como produtos provenientes da decomposição do APT. Fouad et al. (2000) propuseram que o mecanismo de decomposição do APT ocorre em quatro etapas: num primeiro estágio o APT é desidratado gerando o composto anidro, em seguida este composto decompõe parcialmente os íons amônio e por último ocorre a decomposição do NH_4 gerando o WO_3 a 575 °C. De acordo com as curvas TG/DTG do HMA mostrado na Figura 7.2, a decomposição deste precursor ocorre em seis etapas. Estas decomposições ocorrem na faixa de temperatura de 30-410 °C e estão relacionadas aos estágios de decomposição do íon amônio e de desidratação, como também devido a decomposição de produtos intermediários de reação. O material adquire composição estável a aproximadamente 410 °C com a formação do MoO_3 como principal resíduo final.

As curvas TG/DTG do $Zr(OH)_4$ (Figura 7.3) mostraram duas regiões de perda de massa, as quais estão relacionadas a decomposição dos hidróxidos e desidratação; o óxido de zircônio é o resíduo final e é obtido a 450 °C. A decomposição do nitrato de

zirconila ocorre em cinco etapas como pode ser visto nas curvas TG/DTG deste precursor (Figura 7.4). Os dois primeiros estágios de decomposição estão relacionados a desidratação e os estágios subsequentes, a decomposição do íon nitrato e de produtos intermediários de reação formados, como por exemplo o íon nitrito (NO_2), o qual é comumente formado durante a decomposição do íon nitrato. Neste caso, a formação do óxido de zircônio (ZrO_2) ocorre a $565\text{ }^\circ\text{C}$.

As curvas TG/DTG do cloreto de platina (Figura 7.5) mostraram apenas uma única perda de massa na faixa de $400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$, a qual é atribuída a liberação dos cloretos seguida pela formação do respectivo óxido deste metal.

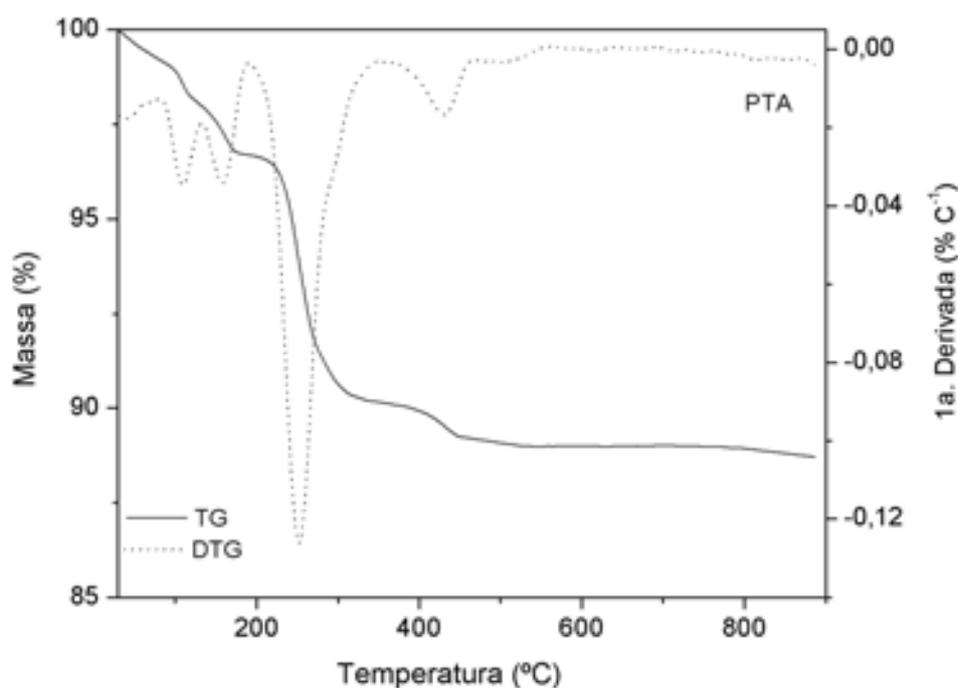


Figura 7.1. Curvas TG/DTG do APT.

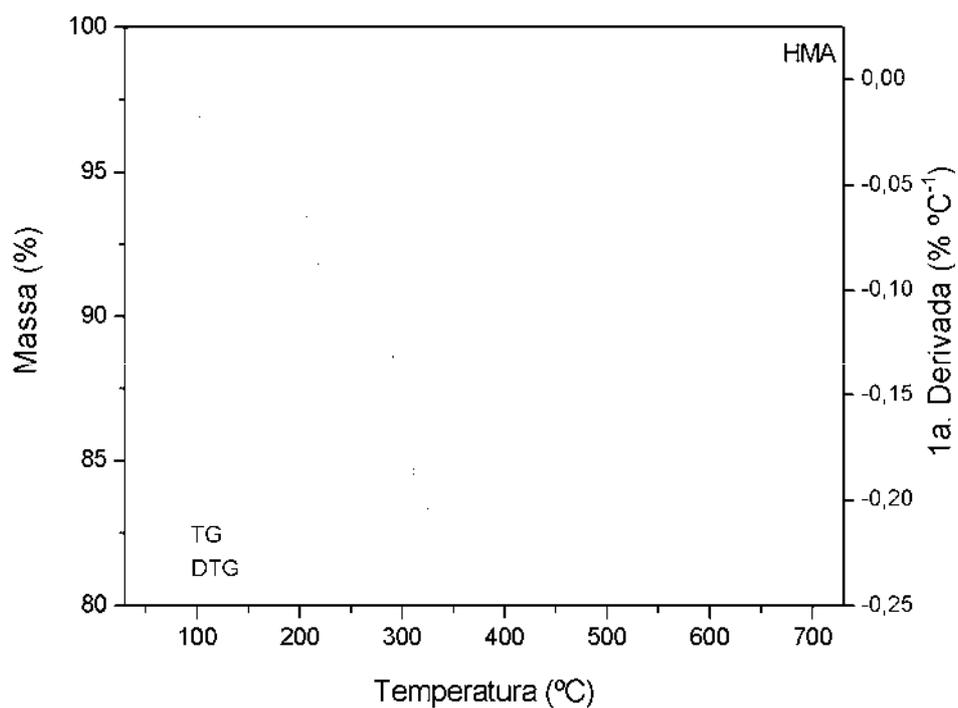


Figura 7.2. Curvas TG/DTG do HMA.

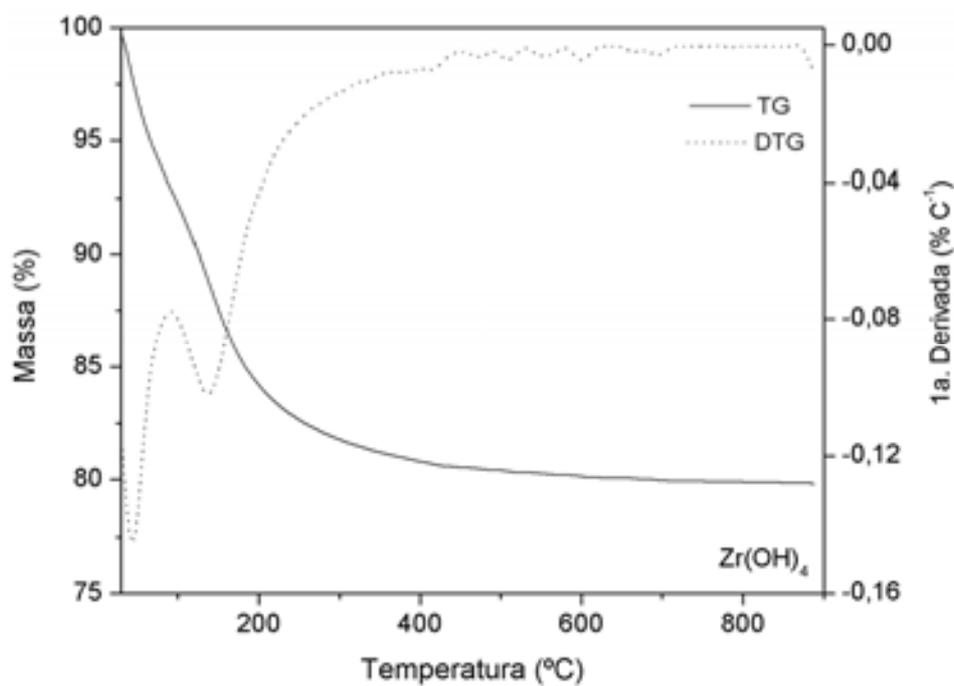
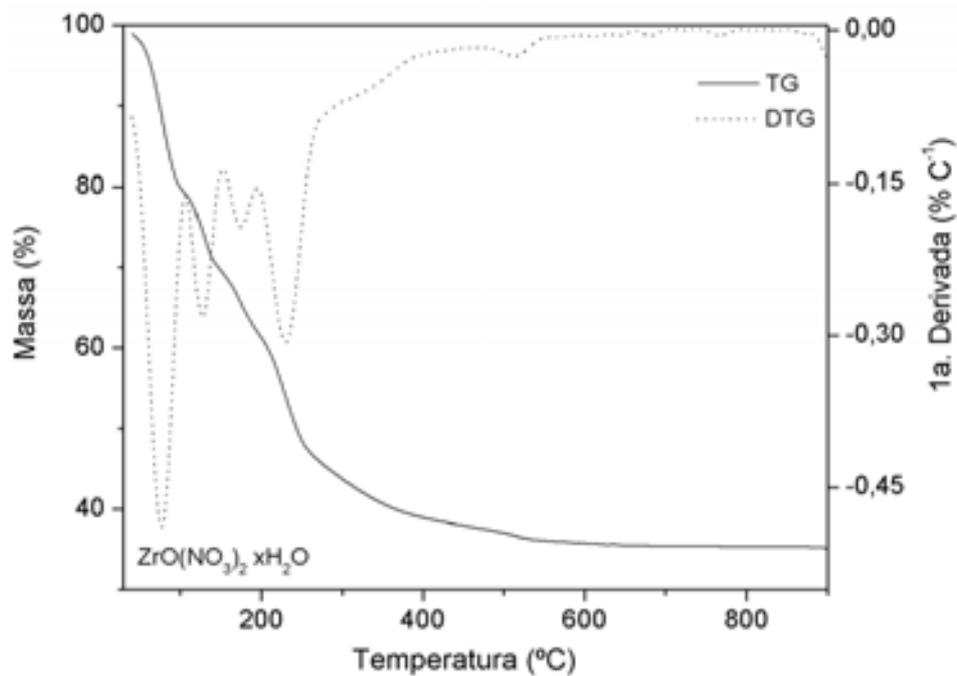
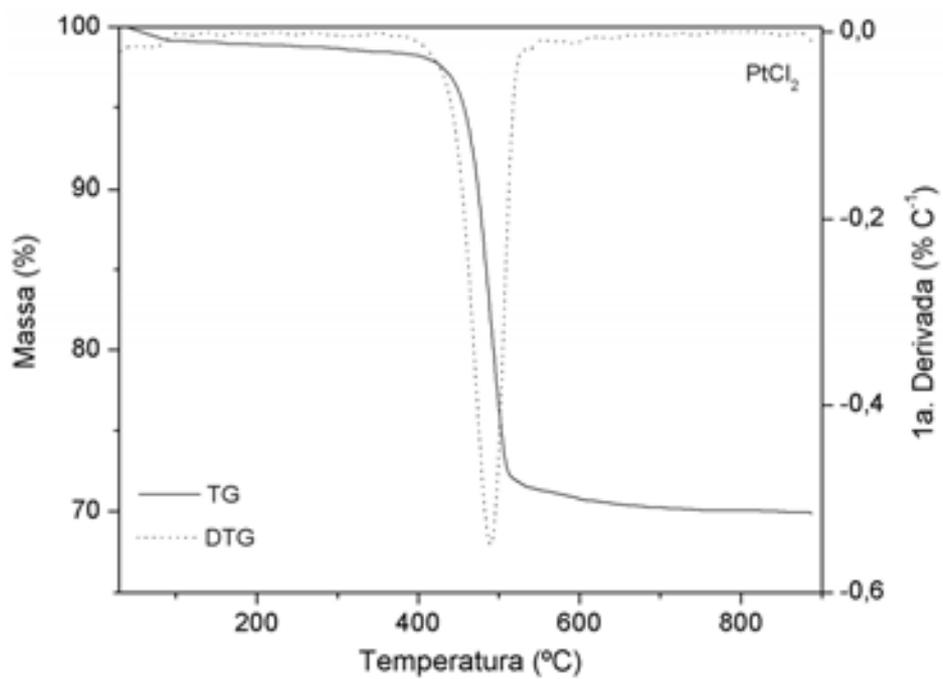


Figura 7.3. Curvas TG/DTG do $Zr(OH)_4$.

Figura 7.4. Curvas TG/DTG do $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.Figura 7.5. Curvas TG/DTG do PtCl_2 .

7.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos precursores foram obtidos com o objetivo de realizar uma prévia caracterização destes precursores através das principais bandas de cada um deles. Estes espectros também serão utilizados para evidenciar a completa decomposição dos precursores através do desaparecimento das principais bandas de absorção. Os espectros de absorção na região do infravermelho dos precursores APT, HMA, $Zr(OH)_4$, $ZrO(NO_3)_2$ e $PtCl_2$ podem ser vistos nas Figuras 7.6 a 7.10, respectivamente. A Figura 7.6 mostra o espectro de absorção na região do infravermelho do precursor APT onde foram observadas três bandas de absorção referentes a deformação angular dos íons NH_4^+ e NH_3^+ , as quais aparecem a 1402 e 1674 cm^{-1} , respectivamente (Silverstein et al., 1991; Nakamoto, 1970). A banda observada a 1629 cm^{-1} é atribuída a ligação HOH (Nakamoto, 1970). As bandas observadas a 698, 816, 872 e 940 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos das ligações OWO do WO_3 (Gerand et al., 1979).

A Figura 7.7 mostra o espectro FTIR para o HMA. Bandas de absorção devido a presença dos íons NH_4^+ e NH_3^+ e devido a ligação HOH também foram observadas nos espectros FTIR do HMA. Outras bandas também foram observadas a 917, 893, 839 e 658 cm^{-1} as quais são atribuídas aos estiramentos das ligações Mo-O.

O espectro do hidróxido de zircônio (Figura 7.8) apresenta uma banda muito larga a 3300 cm^{-1} , a qual é atribuída a estiramento das ligações OH (Silverstein et al., 1991; Nakamoto, 1970). A banda observada a 1552 cm^{-1} é devido a deformação da ligação HOH (Cerrato et al., 1997). Nawrocki e colaboradores (1993) relataram a existência de três tipos diferentes de hidroxila na superfície da zircônia. Neste trabalho, a identificação do tipo de hidroxila presente não foi possível devido a larga banda na faixa de 3000 a 3700 cm^{-1} . A Figura 7.9 mostra o espectro de absorção para $ZrO(NO_3)_2$, onde foram observadas bandas de absorção referentes as ligações NO do nitrato e HOH das águas presentes no composto. O nitrato pode estar monodentado, bidentado, em ponte ou ainda não coordenado ao zircônio. A evidência da coordenação pode ser sugerido pelo espectro IV, visto que ocorre um aumento do número de bandas quando há coordenação. O número de bandas aumenta devido ao desdobramento de algumas bandas, como também devido a ativação no infravermelho da banda ν_2 . As bandas observadas a 1625, 1545, 1384, 1305, 1033, 914, 827 e 767 cm^{-1} são um indicativo da existência de nitratos coordenados ao zircônio. Neste caso, o composto $ZrO(NO_3)_2$ pode

conter nitratos mono como também bidentados, pois exibiram bandas relativas aos dois modos de coordenação do nitrato ao íon metálico central.

O espectro de absorção do cloreto de platina (Figura 7.10) mostrou duas bandas a 1384 e 1591 atribuídas a ligação Pt-Cl.

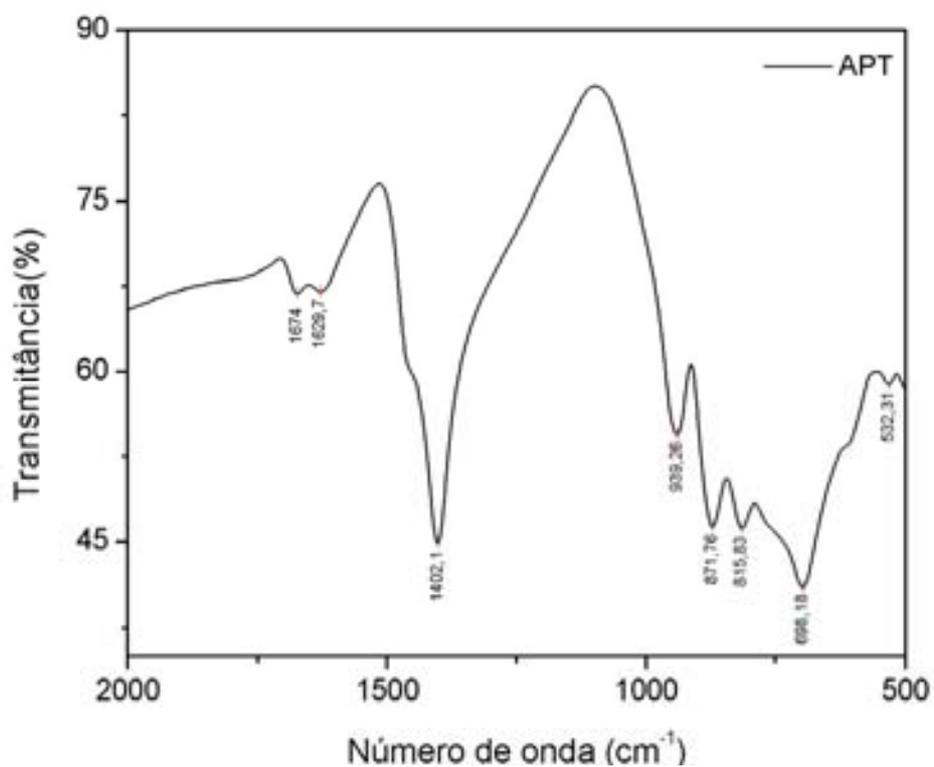


Figura 7.6. Espectro de absorção na região do infravermelho do APT.

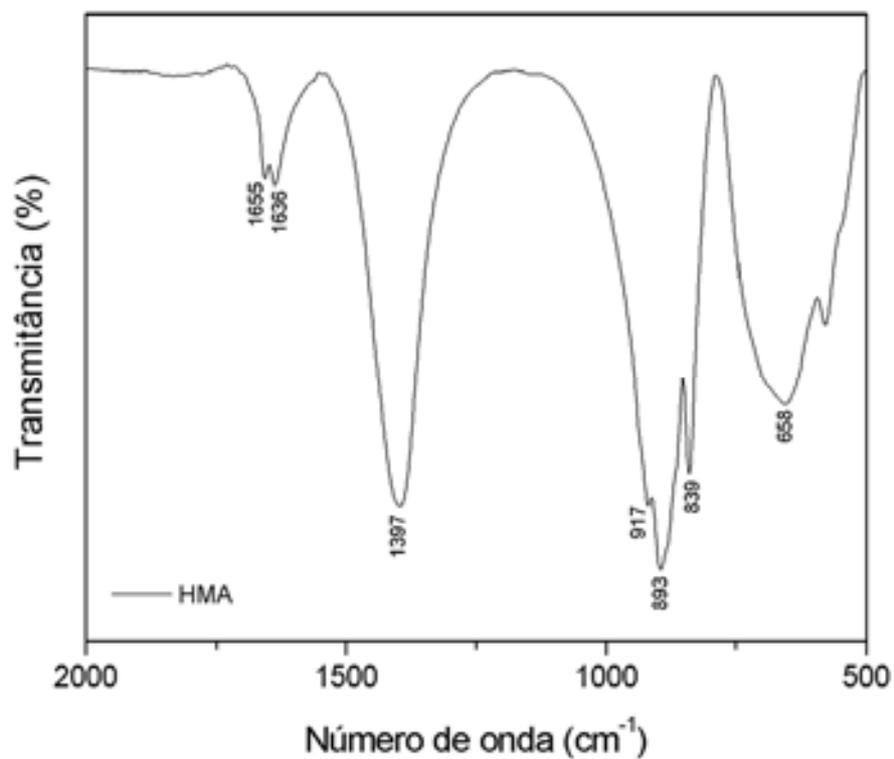
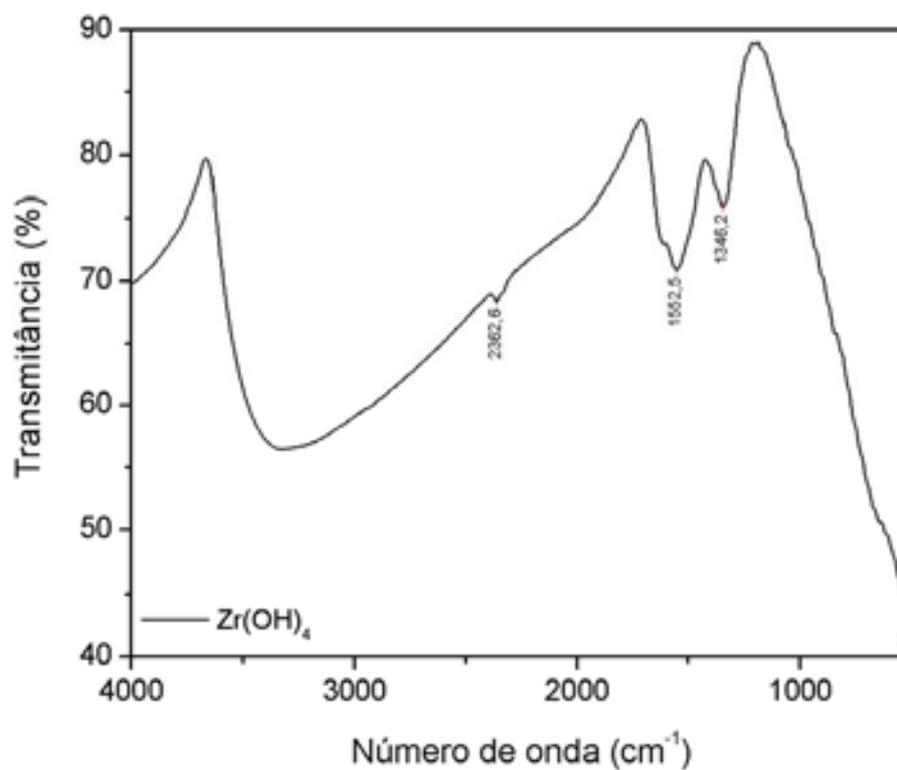
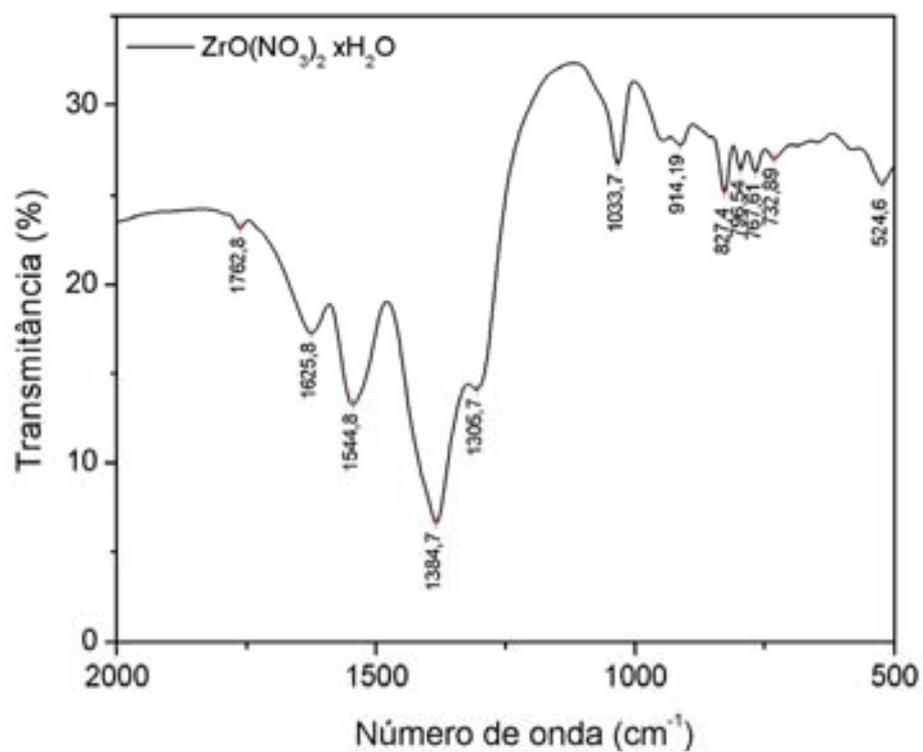
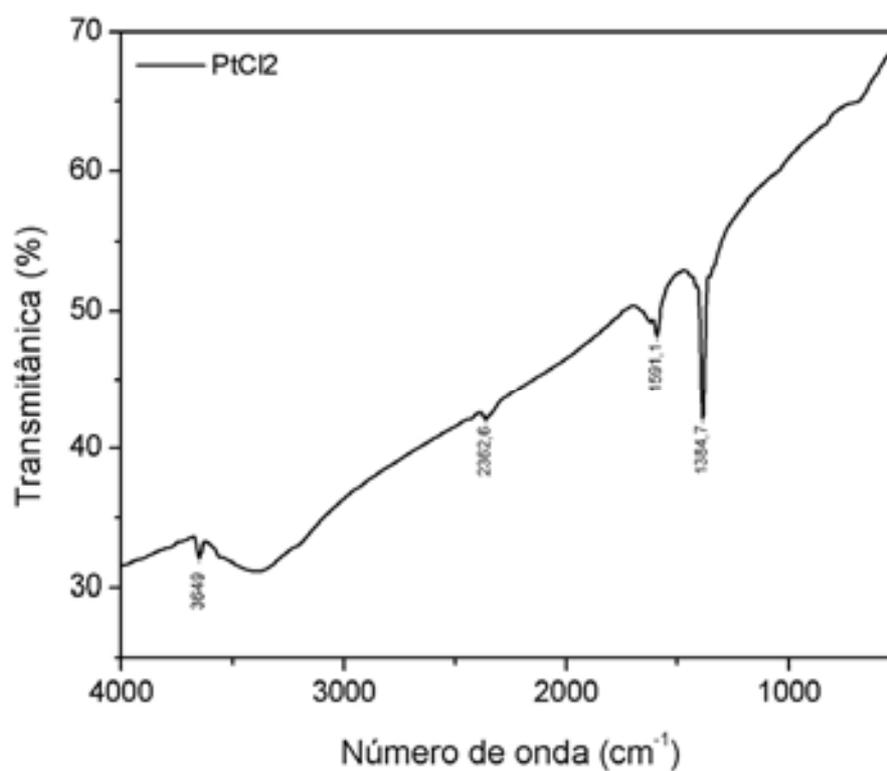


Figura 7.7. Espectro de absorção na região do infravermelho do HMA.

Figura 7.8. Espectro de absorção na região do infravermelho do Zr(OH)₄.

Figura 7.9. Espectro de absorção na região do infravermelho do $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$.Figura 7.10. Espectro de absorção na região do infravermelho do PtCl_2 .

7.2. Cartas Utilizadas para Identificação de fases

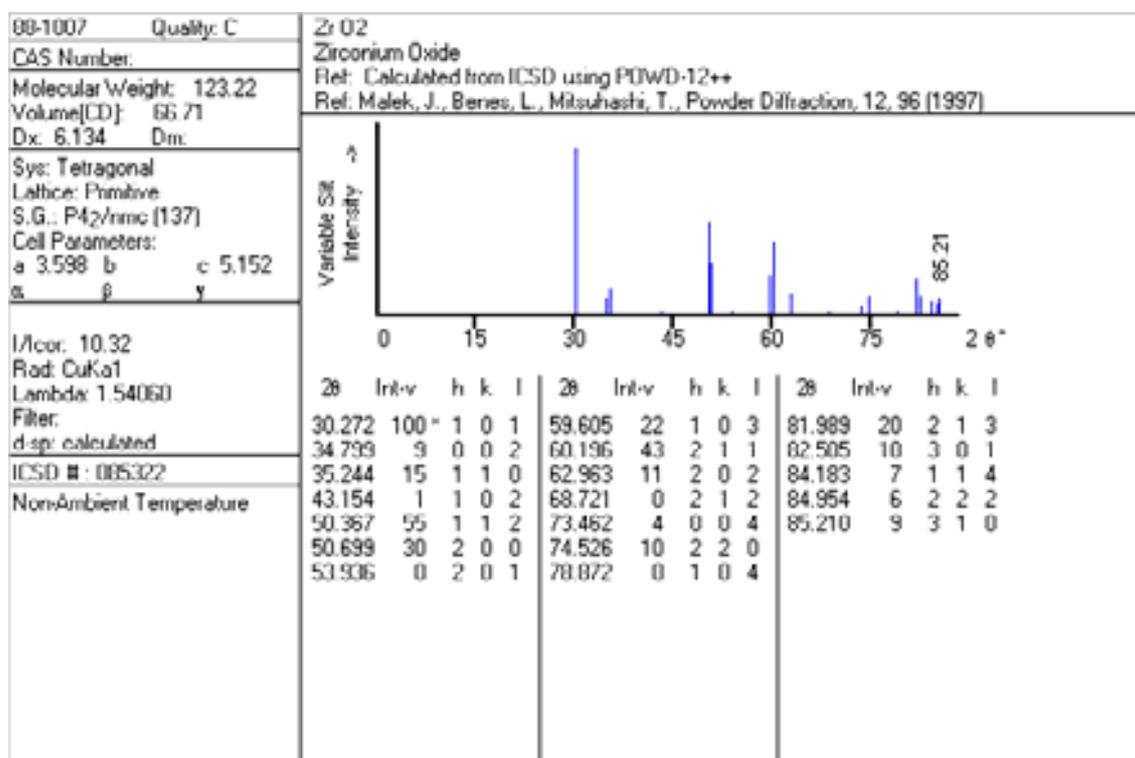


Figura 7.11. Carta utilizada para identificação do t-ZrO₂.

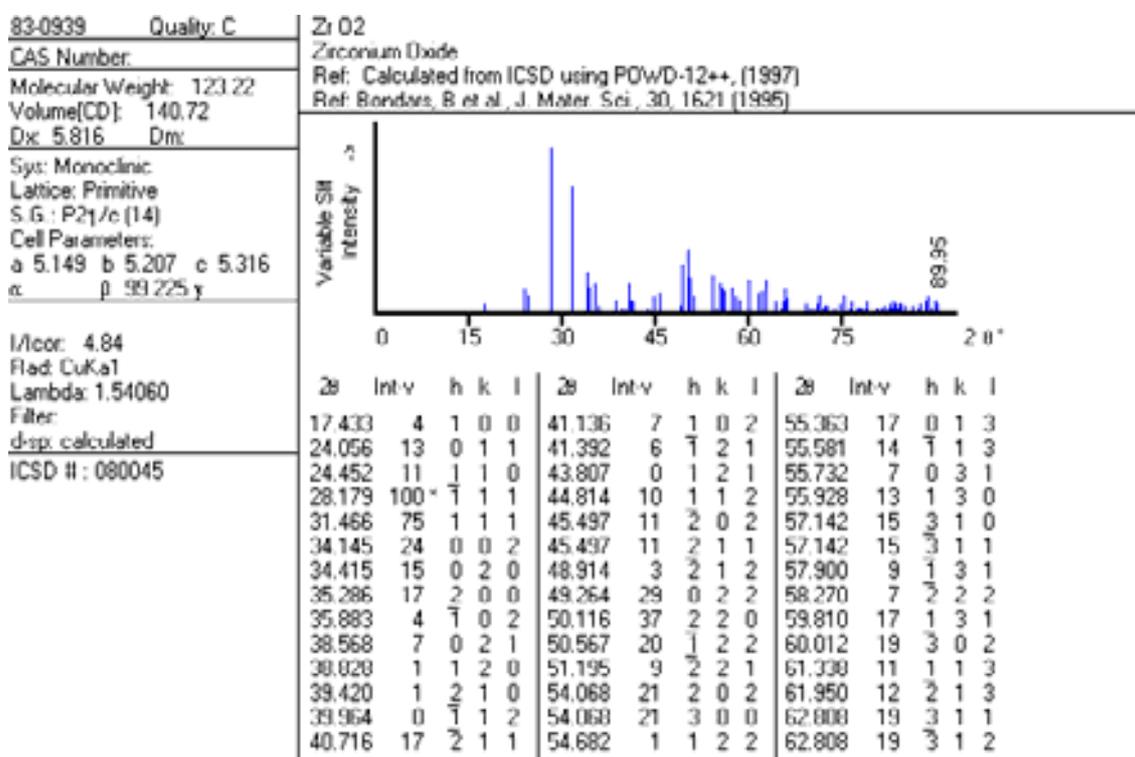


Figura 7.12. Carta utilizada para identificação do m-ZrO₂.

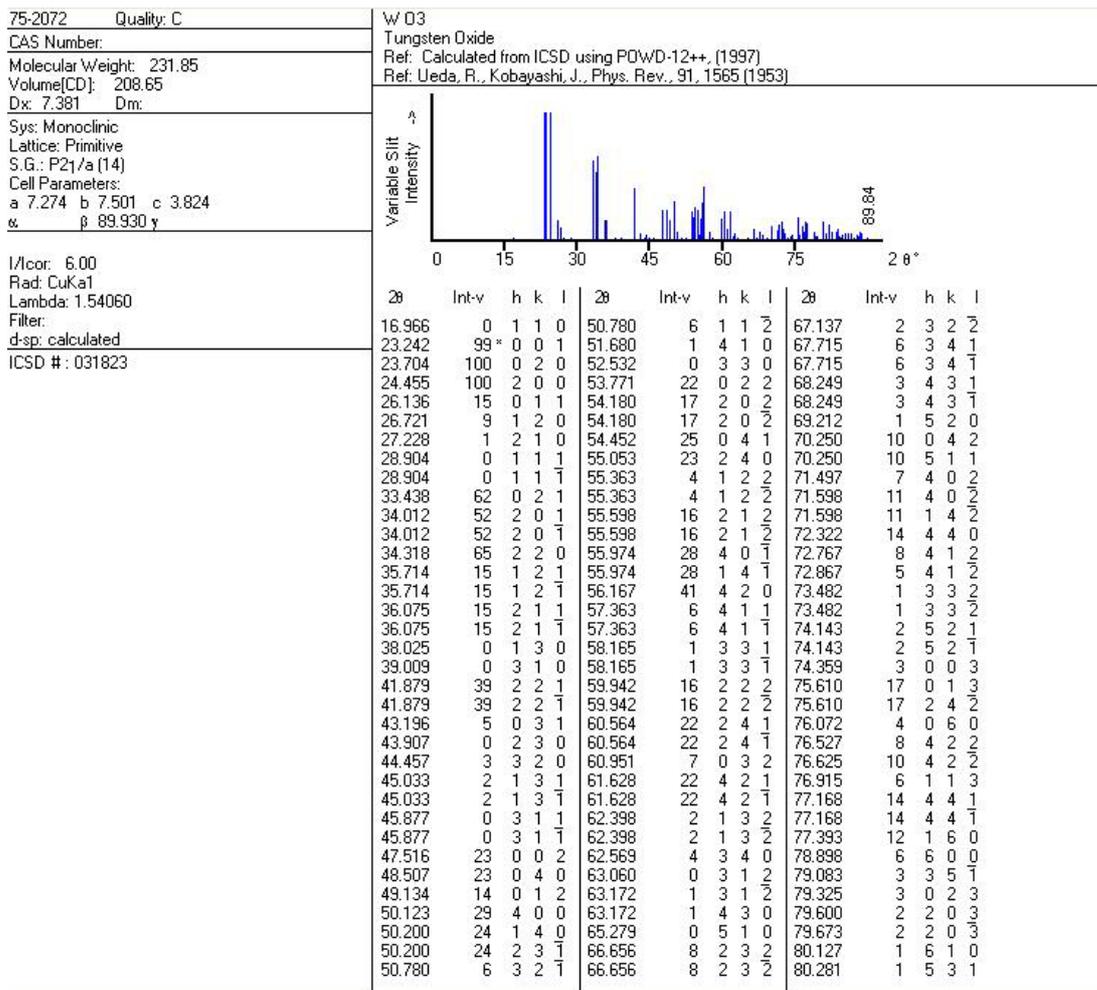


Figura 7.13. Carta utilizada para identificação do m-WO₃.

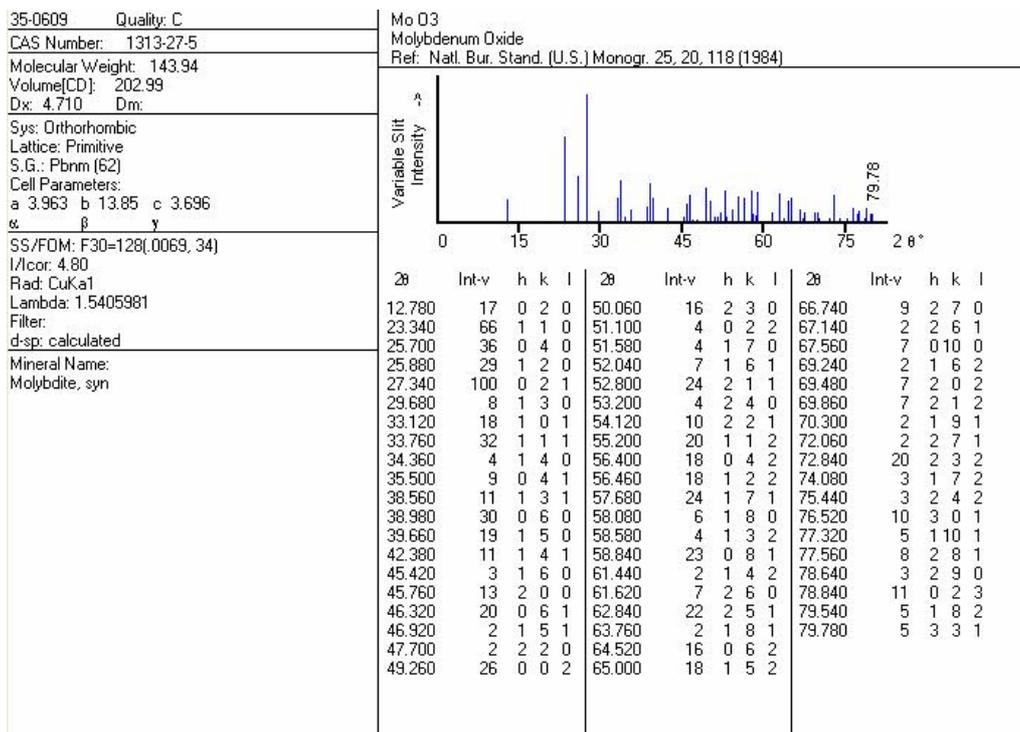


Figura 7.14. Carta do o-MoO₃.

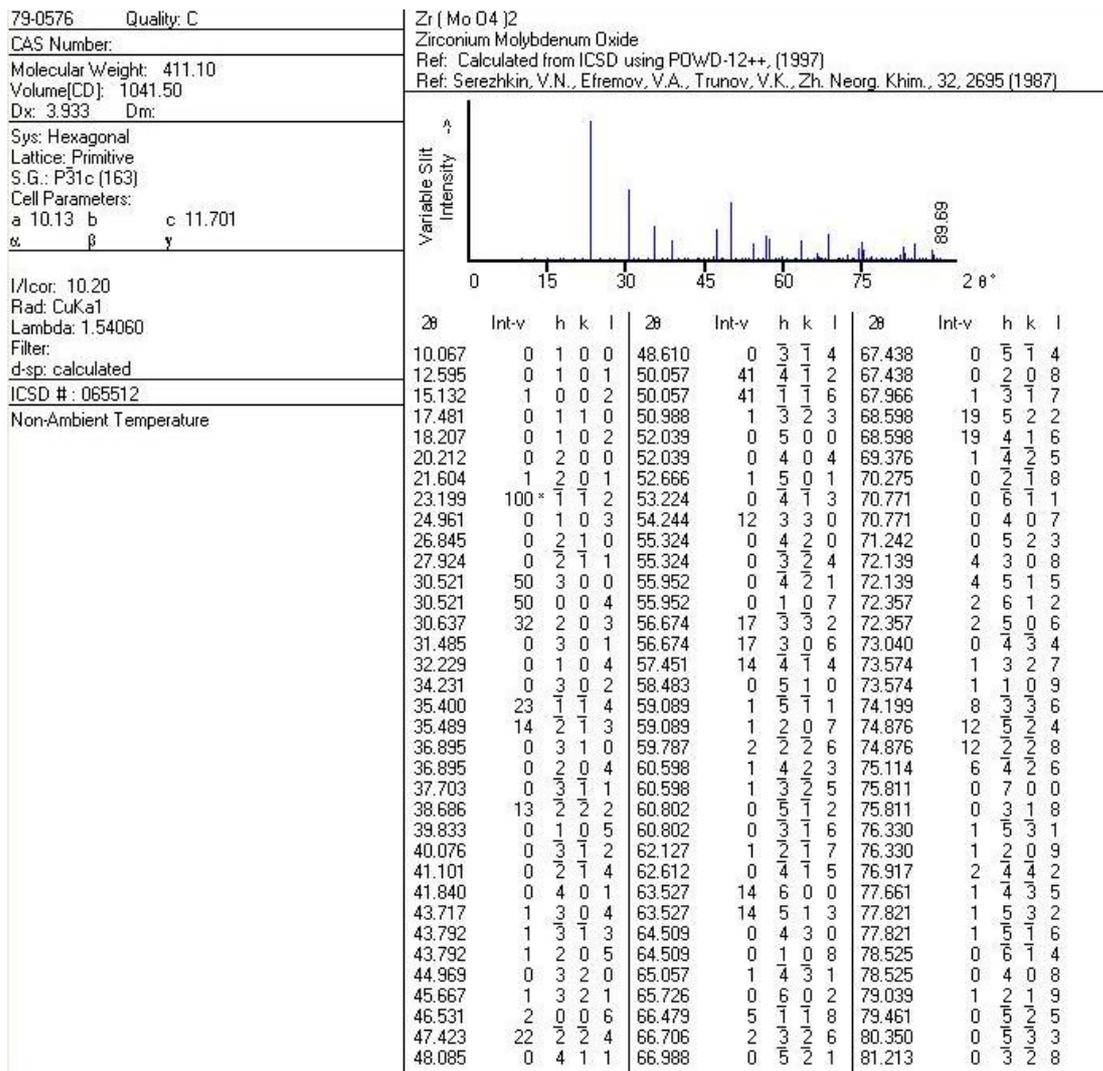


Figura 7.15. Carta utilizada para identificação do h-Zr(MoO₄)₂.

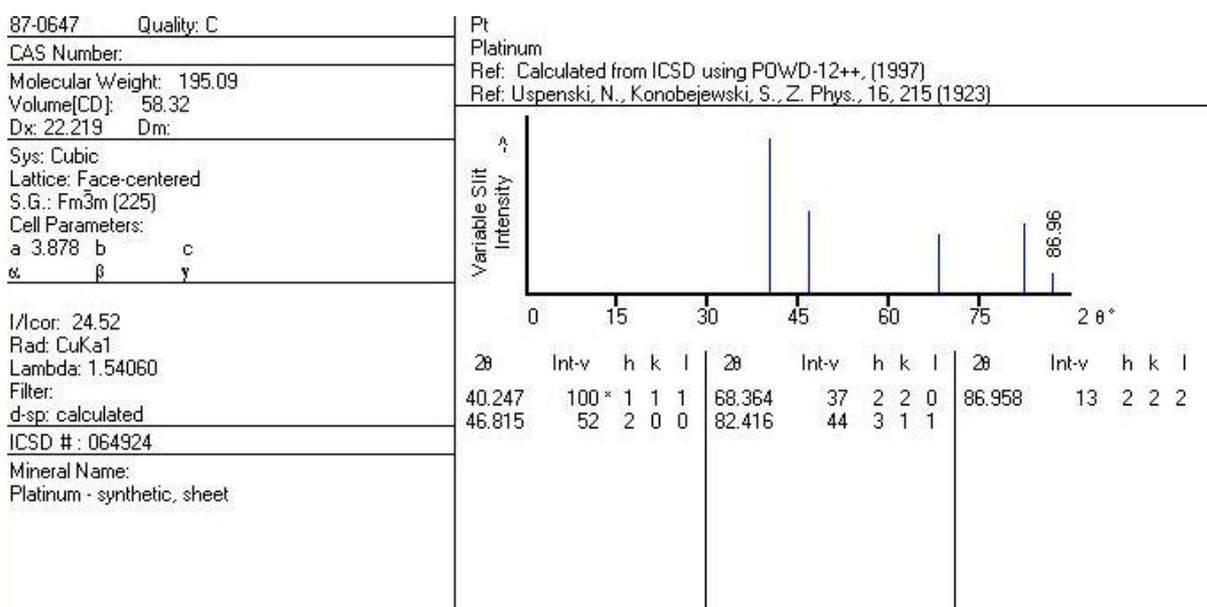


Figura 7.16. Carta utilizada para identificação do c-Pt.

7.3. Caracterização dos óxidos individuais por DRX

Os difratogramas de raios-X do óxido de zircônio calcinados (obtido apenas por decomposição do precursor) mostraram picos característicos das fases monoclinica e tetragonal, com predomínio da primeira fase. As reflexões características das fases monoclinica (m) e tetragonal (t) foram identificadas pelos principais picos de difração com $2\theta = 28,2$ (m); $30,2$ (t) e $31,4$ (m). A Tabela 7.1 mostra o percentual das fases tetragonal e monoclinica da zircônia em cada amostra. Sabe-se que a zircônia pode ser encontrada em quatro formas diferentes: amorfa, monoclinica, tetragonal e cúbica. Essas formas cristalográficas podem sofrer transformações entre si dependendo do método de preparação e da temperatura de calcinação. Segundo vários trabalhos relatados na literatura (Cerrato et al., 1997; Liang et al., 2003), a zircônia pode sofrer transformações entre as fases tetragonal e monoclinica na faixa de temperatura entre 300 e 1200 °C. No caso das amostras utilizadas neste trabalho pode-se observar que há uma predominância de uma das fases em relação a temperatura de calcinação, ou seja, com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição da fase tetragonal (Figuras 7.17 a 7.19). Este resultado também tem sido observado por outros autores (Cerrato et al., 1997; Liang et al., 2003).

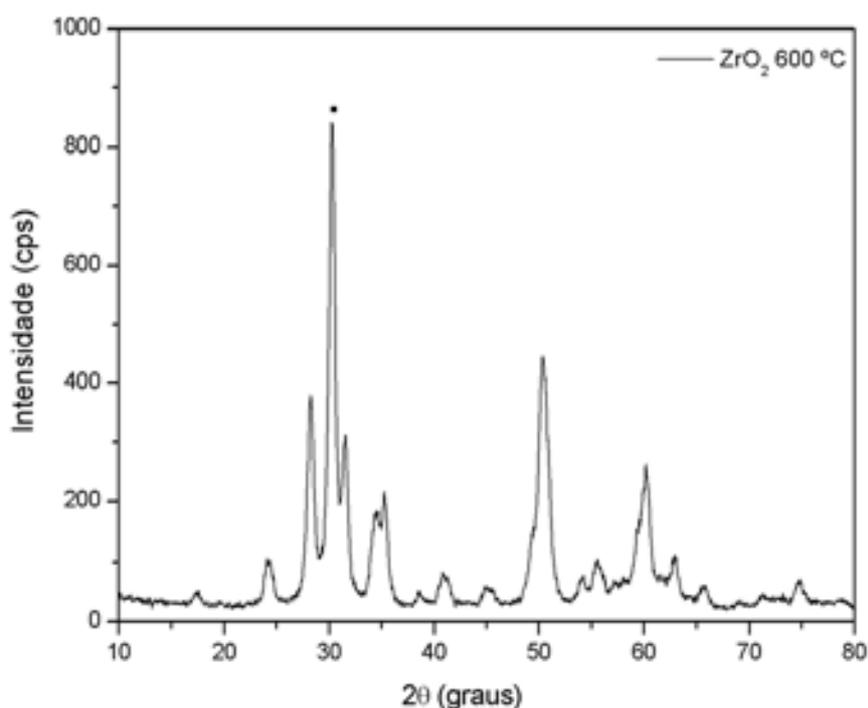


Figura 7.17. Difratograma de raios-X do óxido de zircônio calcinado a 600 °C, onde o símbolo indica o principal pico da fase tetragonal.

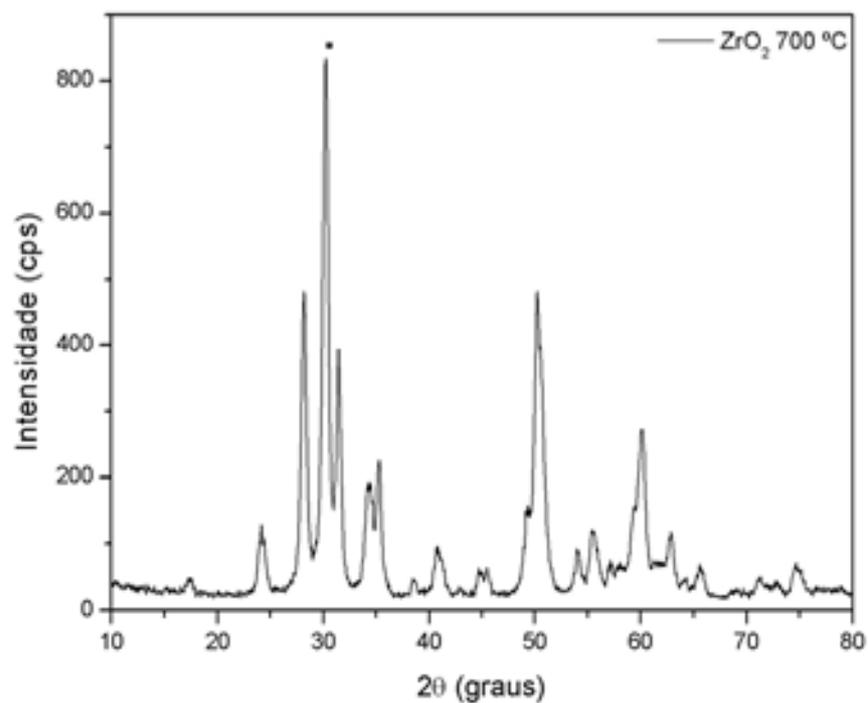


Figura 7.18. Difratoograma de raios-X do óxido de zircônio calcinado a 700 °C, onde o símbolo indica o principal pico da fase tetragonal.

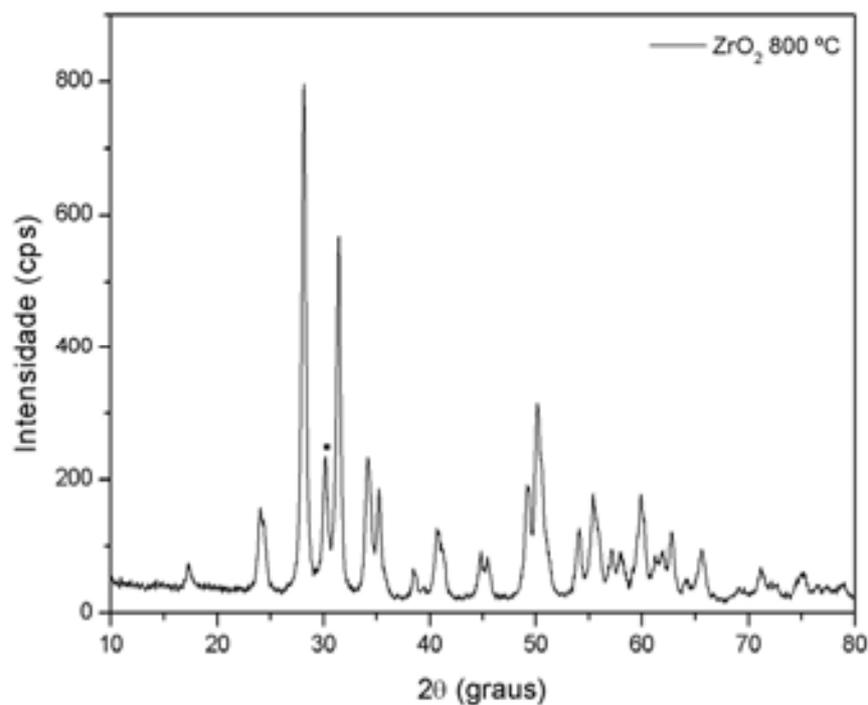


Figura 7.19. Difratoograma de raios-X do óxido de zircônio calcinado a 800 °C, onde o símbolo indica o principal pico da fase tetragonal.

A cristalização do WO_3 pode ser evidenciada nos difratogramas de raios-X mostrados nas Figuras 7.20 a 7.22. De acordo com estes resultados, pode-se observar que as amostras são formadas por um material monofásico com célula unitária ortorrômbica primitiva, grupo P (JCPDS nº 20-1324). Estes difratogramas apresentam três intensas reflexões a $2\theta = 23,1^\circ$; $23,7^\circ$ e $24,4^\circ$ relativas aos planos (001), (020) e (200) do óxido de tungstênio (WO_3), respectivamente. Esse tripleto é característico do óxido WO_3 com esta estrutura (Zhu et al., 2003). Ainda analisado os difratogramas, pode-se observar que não há nenhuma transformação cristalina do WO_3 quando se varia a temperatura de calcinação de 600 a 800 °C.

Na Tabela 7.1 pode ser visto o diâmetro médio dos cristalitos (D_m) para os óxidos de zircônio e tungstênio mássicos. Pode-se observar que ocorre um aumento dos cristalitos da zircônia e do óxido de tungstênio com o aumento da temperatura de calcinação. O aumento dos cristalitos da zircônia com o aumento da temperatura de calcinação ocorre devido a transição de fase de monoclinica para tetragonal. Estes valores de tamanhos de cristalitos estão na faixa dos encontrados por outros trabalhos na literatura (Tanabe, 1985).

Na Figura 7.23 pode ser visto o difratograma de raios-X para o MoO_3 calcinado a 700 °C. De acordo com estes resultados, pode-se observar que após calcinações é obtido o óxido de molibdênio, MoO_3 , com célula unitária ortorrômbica, grupo Pbnm (JCPDS nº 35-0906). Estes difratogramas apresentam três intensas reflexões a $2\theta = 27,36^\circ$; $23,39^\circ$ e $25,64^\circ$ relativas aos planos (021), (110) e (120) do óxido de molibdênio (MoO_3), respectivamente.

Tabela 7.1. Características dos óxidos de zircônio e tungstênio calcinados a diferentes temperaturas.

Amostras	T_{calc.}	Z_t (%)	Z_m (%)	D_m (nm)
ZrO ₂	600 °C	49,7	50,3	15,4
ZrO ₂	700 °C	47,1	52,9	18,0
ZrO ₂	800 °C	12,0	88,0	19,2
WO ₃	600 °C	-	-	24,9
WO ₃	700 °C	-	-	39,3
WO ₃	800 °C	-	-	45,9

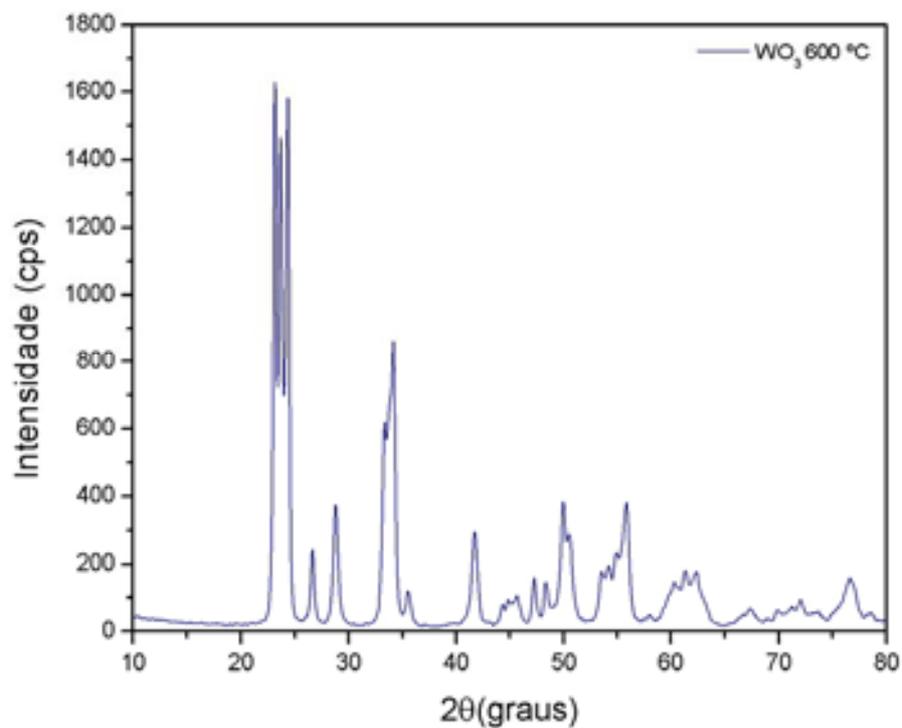


Figura 7.20. Difratoograma de raios-X para o WO_3 calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

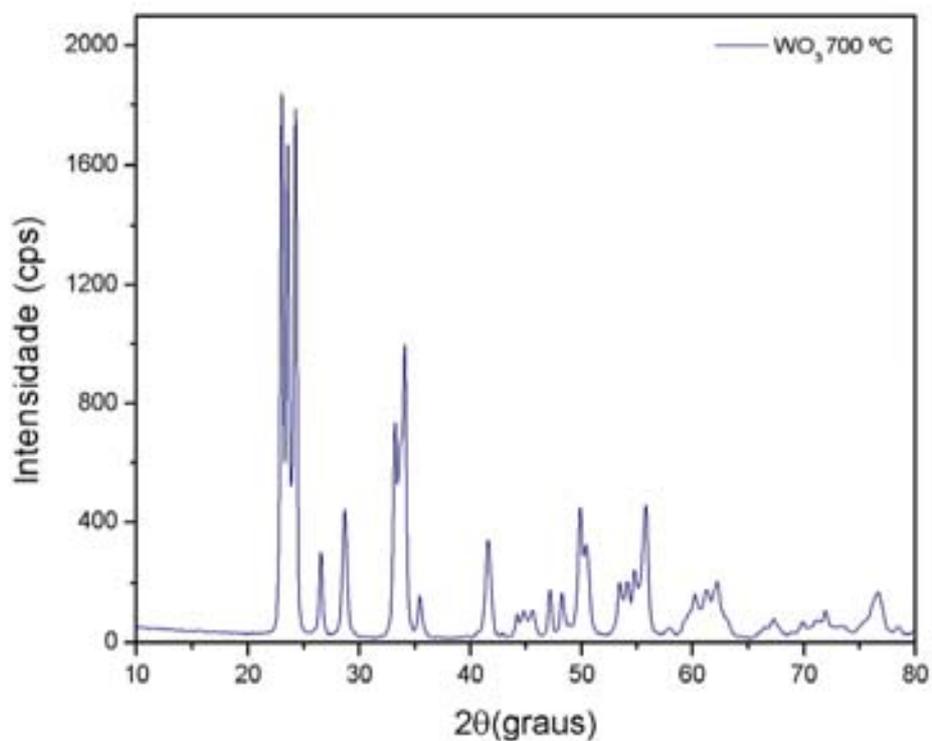


Figura 7.21. Difratoograma de raios-X para o WO_3 calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

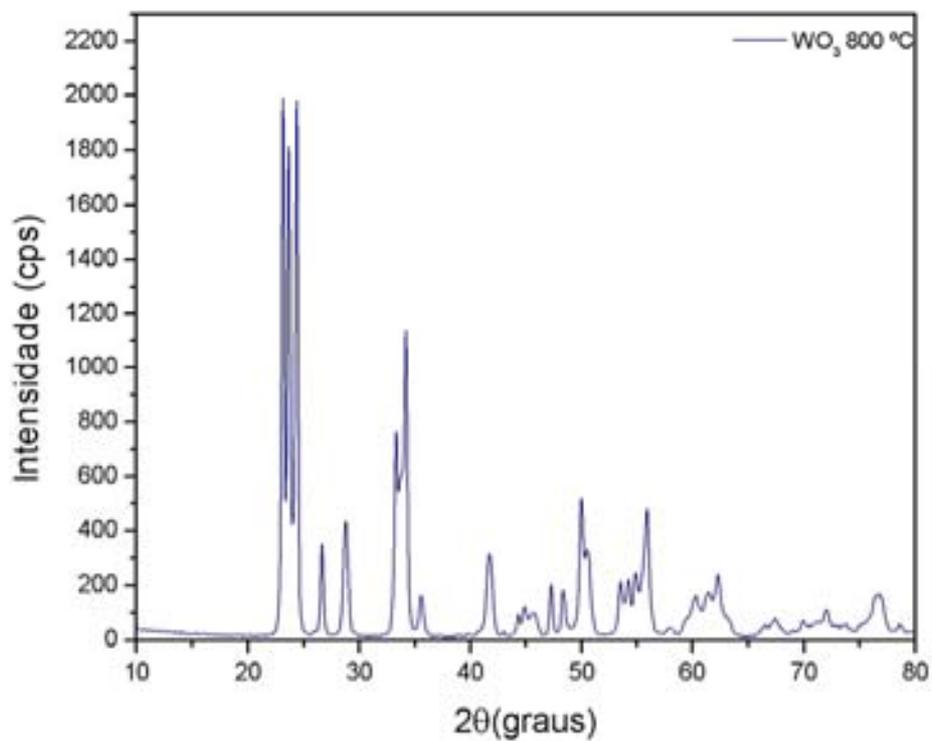


Figura 7.22. Difratoograma de raios-X para o WO_3 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

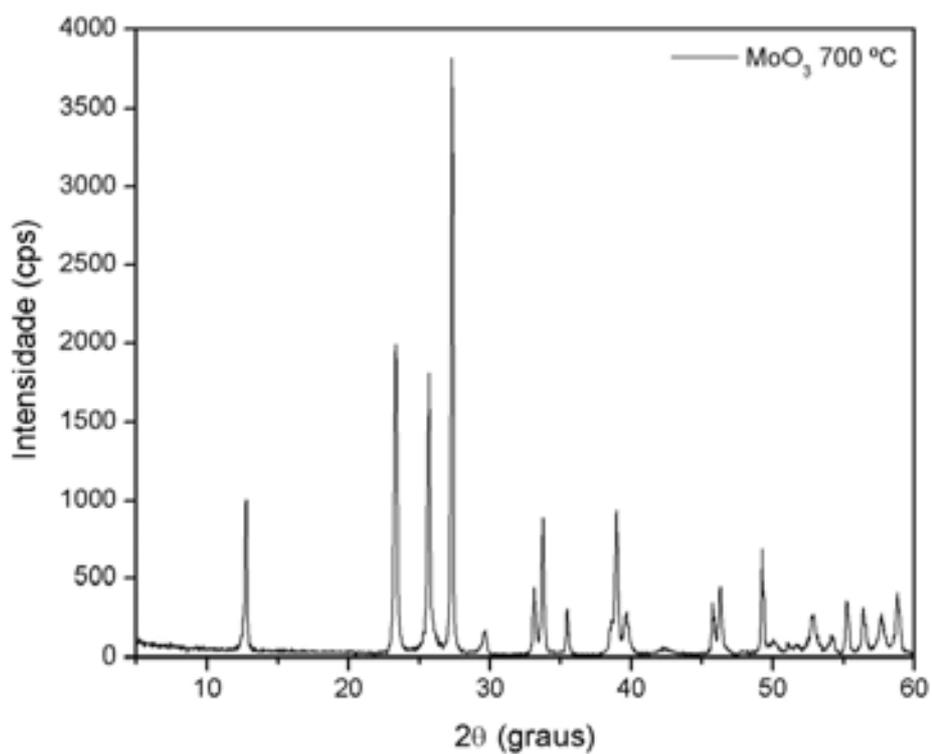


Figura 7.23. Difratoograma de raios-X para o MoO_3 calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

7.4. Definição dos principais termos utilizados

7.4.1. Octanagem

A octanagem mede a capacidade da gasolina resistir à detonação, ou a sua capacidade de resistir às exigências do motor sem entrar em auto-ignição antes do momento programado. A detonação, também conhecida como "batida de pino", leva à perda de potência e pode causar sérios danos mecânicos ao motor. A octanagem da gasolina pode ser avaliada por dois métodos distintos: método Motor e método Pesquisa. O método Motor (MON-Motor Octane Number) avalia a resistência da gasolina à detonação quando o motor está operando em condições mais severas (alta rotação e plena carga) como acontece em subidas com marcha reduzida e velocidade alta. O método Pesquisa (RON-Reserch Octane Number) avalia a resistência da gasolina à detonação quando o motor está operando em condições mais suaves (baixa rotação) como acontece em subidas com marcha alta.

A estrutura química dos hidrocarbonetos constituintes no combustível tem enorme influência na tendência a causar detonação. Vários estudos foram realizados procurando verificar quais componentes da gasolina resistiam a compressão sem detonar. Descobriu-se que n-heptano tem o número de octanas zero e o 2,2,4-trimetilpentano (iso-octano) o número de octanas 100. As parafinas de cadeia linear têm menor resistência a detonação do que as parafinas de cadeia ramificada, as olefinas ou hidrocarbonetos cíclicos; já os naftênicos (cíclicos saturados), têm menor tendência a detonação do que os aromáticos (cíclicos insaturados). Logo, o poder antidetonante de uma gasolina dependerá fundamentalmente de sua composição química (Campbell, 1988; Ciola, 1981; Bond, 1987). A Figura 7.24 apresenta como o número de octanagem varia com as características estruturais de algumas das moléculas de hidrocarbonetos para constituintes normalmente encontrados na gasolina. Em todos os casos, o número de octanagem diminui com o aumento do número de átomos de carbono, aumenta com a complexidade da cadeia e aumenta com o deslocamento da dupla ligação para o interior da cadeia (Campbell, 1988; Ciola, 1981; Bond, 1987).

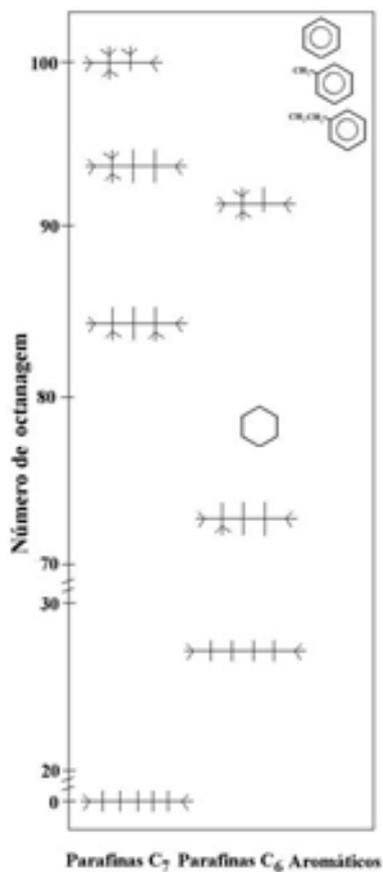


Figura 7.24. Variação do número de octanagem em algumas estruturas de hidrocarbonetos na faixa da gasolina.