

3. Materiais e métodos

3.1. Materiais de partida

Para preparação das amostras utilizamos como suportes, uma γ - alumina não-porosa esférica, fornecida pela Degussa e que será denominada nesse trabalho de “D”, uma γ - alumina porosa convencional, fornecida pela Norpro que será denominada de “N”, uma γ - alumina porosa, fornecida pela Engelhard que será denominada de “E” e uma zircônia porosa, fornecida pela Norpro que será denominada de “Z”.

Todos esses compostos foram pré-tratados a 773 K por 4 h, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, com objetivo de eliminar as impurezas adsorvidas.

Utilizamos nesse trabalho dois óxidos, um de molibdênio (MoO_3) e outro de tungstênio (WO_3), fornecidos pela Aldrich.

3.2. Preparação das amostras

O procedimento para preparação das amostras pela interação sólido-sólido consistiu na pulverização, em almofariz, das respectivas misturas físicas de um determinado suporte com o óxido de molibdênio ou tungstênio por dez minutos. Em seguida essas misturas físicas foram tratadas em mufla a 773 K por 24 h. Para uma mistura específica de óxido de tungstênio com zircônia, o tratamento em mufla foi de 973 K por 24 h. Todas as amostras seguiram uma taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ a partir da temperatura ambiente, sob atmosfera controlada e seca, com uma vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

As concentrações nominais de molibdênio e tungstênio escolhidas para a obtenção da monocamada em cada um dos suportes foram: 5 e $10 \mu\text{molMo}/\text{m}^2$ na alumina Degussa, 5 e $10 \mu\text{molMo}/\text{m}^2$ na alumina Norpro, 5 e $10 \mu\text{molMo}/\text{m}^2$ na alumina Engelhard, 10 e $16 \mu\text{molW}/\text{m}^2$ na zircônia Norpro. As amostras preparadas a partir de MoO_3 estão designadas pelo número relativo à quantidade de Mo em $\mu\text{molMo}/\text{m}^2$ de suporte, seguidas das letras que denominam o suporte, conforme indicado a seguir: 5MoD, 10MoD, 5MoN, 10MoN, 5MoE e 10MoE.

Para as amostras preparadas a partir do óxido de tungstênio suportado em zircônia, segue a mesma denominação do óxido de molibdênio, sendo acrescido do número final 7 ou 9, para representar as temperaturas de 773 K e 973 K respectivamente, às quais estão indicadas da seguinte forma: 10WZ7, 10WZ9, 16WZ7 e 16WZ9.

Alíquotas de algumas misturas físicas, antes do tratamento térmico, foram separadas para fins de comparação com as respectivas amostras, às quais estão designadas pelo mesmo código designada à amostra seguido das letras **mf**.

As misturas físicas com alumina Degussa apresentaram coloração predominantemente branca, que é a cor apresentada pelo suporte, devido à baixa densidade e à massa relativa suporte/MoO₃ utilizada. No entanto, para as outras misturas físicas onde se utilizam outros suportes, de maiores densidades, a cor que ressalta é a do óxido de molibdênio (amarelo) e a do óxido de tungstênio (verde claro). Após o tratamento térmico das misturas físicas, não há mudança significativa de coloração.

3.3. Caracterização das amostras preparadas

Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

3.3.1. Adsorção de N₂ para medida de área específica e distribuição de volume de poros

Utilizou-se um equipamento Micromeritics ASAP 2010, para medida de área específica (método BET) e distribuição de volume de poros. A área relativa aos microporos foi determinada pelo método 't-plot' e o volume específico dos poros foi determinado a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pelo método BJH.

Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas em estufa a 393 K por 24 h; em seguida, cada amostra foi submetida a vácuo primário, de forma que a mesma não fluidizasse na temperatura ambiente. Após, foi aplicado um vácuo secundário, e a temperatura aumentada de 50 em 50 K, sendo que, para cada passo, com a pressão estabilizada até temperatura final de 423 K. Ao final desse processo, o sistema foi deixado resfriar sob vácuo, até que a temperatura ambiente fosse alcançada. Esperou-se então, que a pressão se estabilizasse, para iniciar a análise.

3.3.2. Difração de raios-X (XRD)

Utilizou-se dois difratômetros. Para as amostras ZrO₂, WO₃, 10WZ7, 10WZ9, 16WZmf, 16WZ7 e 16WZ9, foi utilizado um Rigaku, modelo Miniflex, operando com radiação de cobre (CuK α = 1,5418 Å) e filtro de níquel. A faixa angular estudada foi de 19 a 80°, com incrementos de 0,02° e tempo de contagem de 0,8 segundo por passo. Para as demais amostras, foi utilizado um X'-Pert Pro com radiação CuK α (40 KV, 30 mA) e monocromador de grafite. A faixa angular foi de 10 a 80°, sendo que o passo e o tempo de contagem por passo, são os mesmos que foram empregados no primeiro difratômetro.

3.3.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)

Os espectros foram registrados utilizando-se um espectrofotômetro Varian Cary 500 Scan (UV-vis-NIR), equipado com um acessório de reflectância difusa de geometria “Praying Mantis” e janelas de dióxido de silício. As amostras foram colocadas em porta-amostras da célula de aquecimento. Os respectivos suportes foram utilizados como referência, visto que, os mesmos absorvem na faixa de radiação utilizada. A faixa espectral estudada, foi de 190 nm a 800 nm com velocidade de varredura de 1800 nm.min⁻¹. Não foi realizado pré-tratamento nas amostras antes da aquisição do espectro.

3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) das amostras foram obtidos em um equipamento Nicolet Magna 560, empregando-se célula de vidro com janelas de CaF₂. Foram utilizadas pastilhas auto-suportadas das amostras (~20 mg). Essas foram submetidas ao seguinte pré-tratamento: aquecimento a 500 °C por 1 h sob alto-vácuo, seguida de exposição ao ar por 30 min, e, na seqüência, exposição a alto-vácuo por 30 min. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente com resolução de 4 cm⁻¹, sendo, então, normalizados tendo-se em vista a massa das pastilhas. A densidade dos grupos hidroxila das aluminas foi obtida a partir da razão entre as áreas sob as curvas dos

espectros, fixando-se a mesma região de frequência, e a área superficial referente à quantidade de massa utilizada na confecção das respectivas pastilhas.