

## 1. Introdução

Catalisadores de molibdênio suportado em aluminas são muito importantes em vários processos tecnológicos, tais como: metatase do propeno (ONO et al., 1986, LIU et al., 1989), oxidação do propeno (GIORDANO et al., 1987) oxidação do metanol (LOUIS et al., 1988), desidrogenação oxidativa do etanol (ONO et al., 1986), oxidação seletiva de amônia para nitrogênio (DE BOER et al., 1991), reações fotoquímicas (YANG e LUNSFORD 1987) e nos mais importantes processos de hidrodessulfurização (KASZTELAN et al., 1986), os quais representam um dos maiores grupos de processos catalíticos na indústria petroquímica. Da mesma maneira, catalisadores de tungstênio suportado em zircônia têm sido estudados em função de sua estabilidade, seletividade e atividade em reações catalisadas por ácidos, como por exemplo a isomerização de alcanos (R. D. WILSON et al., 2000, S. de ROSSI et al., 2002), alquilação de aromáticos (HUCKNALL et al., 1974, MURAKAMI et al., 1981), nitração do benzeno (V. V. BREI et al., 2003) e também na redução de óxido nítrico em amônia (INOMATA et al., 1980, BAUERLE et al., 1975). A densidade estrutural das espécies de óxido de tungstênio permite diferentes arranjos atômicos que proporcionam a força ácida necessária a tais reações.

Portanto, é de grande interesse o estudo desses tipos de catalisadores e de seus precursores.

Diferentes técnicas podem ser empregadas na preparação destes catalisadores. Normalmente, a técnica mais utilizada é a impregnação do suporte com soluções aquosas de heptamolibdato de amônio  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$  para catalisadores de molibdênio (CHENG e SCHRADER, 1979, LIU et al., 1985), e com soluções aquosas de metatungstato de amônio  $((\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$  para catalisadores de tungstênio (R.Y. SALEH et al., 1986), seguida de calcinação a temperaturas elevadas. Entretanto, estudos mostram que, para ambos catalisadores, a dispersão das espécies formadas por essa técnica sobre os suportes é baixa e depende da quantidade de Mo (DESIKAN et al., 1992, LOUIS et al., 1988, WILLIAMS et al., 1991) e (SCHEITHAUER et al., 1998). Assim, quando o

objetivo é facilitar a formação de espécies dispersas de Mo e W, as técnicas de preparação utilizadas são a adsorção em equilíbrio em fase líquida (CHAN et al., 1984, WANG e HALL, 1980 e 1983, GAZZOLI et al., 1997) ou gasosa (WANG e HALL, 1983, SONNEMANS e MARS, 1973). No entanto, essas técnicas requerem várias etapas e muitas vezes, utilizam precursores muito caros. Portanto, a preparação de catalisadores por essas técnicas se torna muito trabalhosa, dispendiosa e tem sido considerada como ambientalmente incorreta.

Recentemente, tem sido mostrado que alguns óxidos e sais podem se dispersar espontaneamente sobre a superfície de alguns óxidos durante tratamentos térmicos, com formação de monocamada ou submonocamada (XIE et al., 1982), ou seja, óxidos ou sais cristalinos são transformados em espécies bidimensionais sobre a superfície de suportes pelo efeito de tratamentos térmicos. Esse fenômeno tem sido chamado de espalhamento térmico (“thermal spreading”) ou de interação sólido-sólido (“solid-solid interactions”), e vem sendo considerado como uma rota potencial para preparação de catalisadores suportados. Além disso, esse procedimento de preparo pode ser considerado como uma tecnologia limpa, ou ambientalmente correta, visto que grandes quantidades de água de lavagem, rejeitos, subprodutos e etapas adicionais de calcinação são evitados.

Desde que o fenômeno do espalhamento térmico, ou interação sólido-sólido, foi relatado, alguns mecanismos foram propostos para explicar sua ocorrência. A princípio, foram propostos três mecanismos: 1) transporte por fase gasosa devido à formação de espécies voláteis; 2) transporte por difusão superficial devido a gradientes de concentração, e 3) transporte por molhagem sólido-sólido devido a diferenças na energia livre de superfície. A princípio, era considerado que a migração de um sólido sobre a superfície de outro sólido resultava da difusão superficial dos constituintes do retículo cristalino do sólido que se dispersa devido a gradientes de concentração. Entretanto, HABER (1984), a partir de estudos da dispersão de  $V_2O_5$  em anatase e rutilo, tendo verificado que a interação do  $V_2O_5$  ocorre com anatase mas não com rutilo, sugeriu que o mecanismo responsável pela migração superficial de sólidos não fosse atribuído a forças de tensão superficial devido a gradientes de concentração, mas sim à molhagem sólido-sólido, devido a mudanças na energia livre de superfície. Trabalhos posteriores de LEYRER et al. (1986), utilizando  $MoO_3$  e alumina, demonstraram que o

transporte por fase gasosa não ocorre em temperaturas próximas a 773 K, a qual tem sido geralmente utilizada, visto que a pressão de vapor do  $\text{MoO}_3$  é muito baixa nessas condições. Por outro lado, estudos posteriores de LEYRER et al. (1990) confirmaram que nem transporte por fase gasosa, nem difusão superficial em um gradiente de concentração, são os principais mecanismos responsáveis pelo espalhamento do  $\text{MoO}_3$  em alumina. Esses autores também sugeriram que uma diminuição da energia livre de superfície atuava como força propulsora da interação entre esses sólidos, tendo sido considerado como mecanismo responsável, a molhagem sólido-sólido. Nesse trabalho, os autores demonstraram que o transporte do  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocorre sobre distâncias macroscópicas, isto é, sobre centenas de micrômetros, dependendo das condições experimentais. Assim, essa interação é caracterizada pela dispersão, sobre distâncias macroscópicas, de um composto cristalino em fase sólida sobre a superfície de um óxido suporte pelo mecanismo de molhagem sólido-sólido (LEYRER et al., 1988, LEYRER et al., 1990, MARGRAF et al., 1987, MESTL e SRINIVASAN, 1998). Recentemente, BRAUN et al. (2000) demonstraram que cristais de  $\text{MoO}_3$  são destruídos pelo simples efeito térmico reagindo com os grupos hidroxila da superfície da alumina formando espécies dispersas de Mo. Entretanto, não existem estudos sobre o efeito da porosidade de aluminas na interação sólido-sólido com os cristais de óxido de molibdênio.

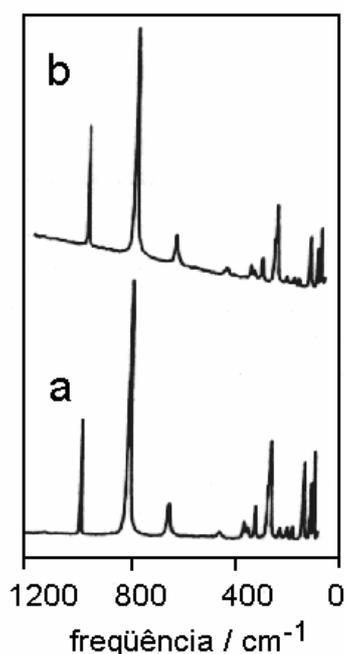
Para o caso do óxido de tungstênio, tem sido relatada a ocorrência da interação sólido-sólido com alumina e titânia (KNÖZINGER et al., 1997, JENTOFT et al., 1997), porém, estudos acerca da interação com zircônia não existem.

Desta forma, esse trabalho visa estudar a reação em estado sólido entre  $\text{MoO}_3$  e aluminas porosas e entre  $\text{WO}_3$  e zircônia.

### 1.1. Sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

LEYRER et al. (1986) estudaram a interação entre  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultante de tratamento térmico com auxílio de espectroscopia Raman. A alumina utilizada foi obtida pela calcinação do respectivo hidróxido, e apresentou área específica de  $145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Assim, uma mistura contendo 9% em massa de  $\text{MoO}_3$  foi pulverizada em almofariz, e posteriormente, calcinada *in situ* a 723 K por 30 h sob fluxo de

oxigênio seco. Os autores reportam que o espectro do composto preparado foi idêntico ao do  $\text{MoO}_3$  puro, e, com isso, concluíram que o espalhamento térmico do  $\text{MoO}_3$  em alumina não ocorreu. Entretanto, em trabalhos posteriores, MARGRAF et al. (1987a) e LEYRER et al. (1988) estudaram novamente o fenômeno de espalhamento térmico do  $\text{MoO}_3$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por espectroscopia Raman *in situ* e por espectroscopia de espalhamento de íons (ISS). Assim, as misturas físicas de  $\text{MoO}_3$  e alumina ( $128 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), cuja proporção em massa de  $\text{MoO}_3$  utilizada foi de 7,6%, foram preparadas por pulverização em almofariz por 20 minutos, sendo, posteriormente, calcinada *in situ* sob fluxo de  $\text{O}_2$  a 720 K por 30 h. Os autores reportam que, novamente, o espectro se mostrou idêntico ao da mistura física antes do tratamento térmico, os quais são mostrados na Figura 1, o que evidencia a presença exclusiva de  $\text{MoO}_3$ .

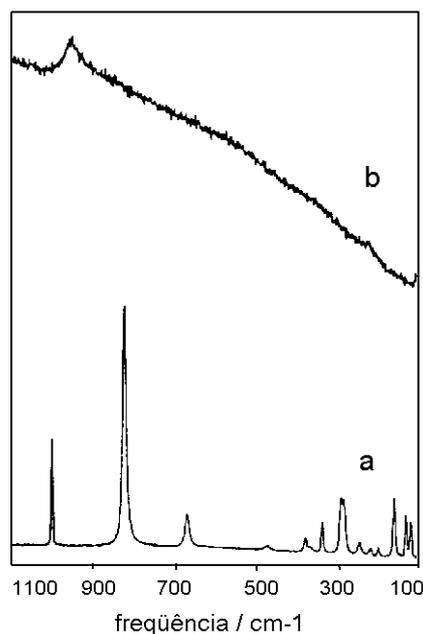


**Figura 1: Espectros Raman da mistura física contendo 7,6% em massa de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), e da mesma após calcinação *in situ* a 720 K por 24 h sob fluxo de  $\text{O}_2$  seco (b). [LEYRER et al., 1988].**

Entretanto, o perfil de profundidade, ou seja, o gráfico obtido considerando-se as razões entre as intensidades dos picos relativos ao molibdênio e ao alumínio ( $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}}$ ) obtidos pelas análises de ISS mostraram que a mistura física apresenta uma distribuição aleatória de Mo e Al independente do tempo de bombardeamento de  $\text{He}^+$ , mas que, após o tratamento térmico, a razão  $I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}}$

aumenta muito, o que significa que aumentou consideravelmente a quantidade de molibdênio na superfície externa do suporte. Por esses resultados, os autores concluem que o espalhamento térmico do  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície da alumina realmente ocorreu, a despeito dos resultados obtidos por espectroscopia Raman.

STAMPFL et al. (1987) estudaram o fenômeno de espalhamento térmico de  $\text{MoO}_3$  em alumina, sílica e titânia, entre outros suportes. Uma alumina comercial (Davison SMR 7-5913) foi utilizada, e o  $\text{MoO}_3$  foi preparado pela decomposição térmica de  $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a 720 K em ar por 6 h. A quantidade de  $\text{MoO}_3$  utilizada em cada caso foi calculada para ser menor que a necessária para formação da monocamada, sendo de 10% em massa de  $\text{MoO}_3$  ( $4,5 \mu\text{molMo}/\text{m}^2$ ) para o sistema baseado em alumina. As misturas físicas foram preparadas pela mistura mecânica dos respectivos óxidos; entretanto, os autores não fornecem detalhes de como essa mistura mecânica foi preparada, como tempo de moagem, rotação do moinho, etc. O tratamento térmico da mistura mecânica foi realizado em ar a 720 K por 24 h; entretanto, não fica claro se, durante a calcinação, foi utilizado ar seco, nem se em atmosfera estática ou dinâmica. As técnicas de caracterização utilizadas foram: espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e difração de raios-X. Os autores afirmam que as reflexões referentes ao  $\text{MoO}_3$  cristalino detectadas na mistura mecânica não estão presentes no difratograma do catalisador (resultados não mostrados). Da mesma maneira, os modos de vibração característicos do  $\text{MoO}_3$  dominantes no espectro Raman da mistura mecânica não são detectados no espectro do catalisador, sendo somente detectada uma banda larga em  $947 \text{ cm}^{-1}$ . Esses espectros estão dispostos na Figura 2. Espectros de FTIR após adsorção de piridina da mistura mecânica  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$  evidenciam ausência de bandas em  $1540$  e  $1638 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que esse resultado demonstra que a mistura mecânica não possui acidez de Brønsted. Entretanto, o catalisador apresentou sítios ácidos de Brønsted. Os autores inferem, portanto, que a calcinação gerou um maior grau de interação entre os óxidos. A partir desses resultados, os autores concluem que o fenômeno de espalhamento térmico do  $\text{MoO}_3$  ocorreu sobre alumina e que molibdatos superficiais foram formados.



**Figura 2: Espectros Raman da mistura mecânica contendo 10% em massa de  $\text{MoO}_3$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), e do catalisador obtido após calcinação a 720 K em ar por 24 h da mistura mecânica (b). [STAMPFL et al., 1987].**

Os resultados obtidos por esses autores mostram que molibdatos superficiais se formaram sobre a superfície da alumina. Entretanto, considerando-se trabalhos de LEYRER et al. (1988), os quais mostraram que esses molibdatos somente se formam quando a atmosfera de purga contém vapor d'água, o qual reage com o  $\text{MoO}_3$  gerando espécies voláteis de Mo, é possível que esses resultados reflitam a ocorrência de outro fenômeno que não o espalhamento térmico conforme descrito na introdução, principalmente se considerado que os autores não salientam o tipo de atmosfera de purga utilizada.

LEYRER et al. (1990) estudaram o fenômeno de espalhamento térmico de  $\text{MoO}_3$  em alumina por meio de espectroscopia Raman. Uma pastilha, formada por duas metades distintas, uma de alumina (obtida pela calcinação do respectivo hidróxido, Pural SB, Condea, de área  $123 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e outra de  $\text{MoO}_3$ , foi calcinada *in situ* a 800 K por 100 h sob atmosfera de  $\text{O}_2$  seco. Antes e após a calcinação, foram registrados espectros Raman dessa pastilha ao longo de uma linha imaginária, conforme Figura 3. Verificou-se que antes do tratamento térmico, o espectro mostrava apenas um ruído de fundo, característico da alumina. Entretanto, após a calcinação, bandas características de modos vibracionais do  $\text{MoO}_3$  foram detectadas em distâncias de até 660  $\mu\text{m}$  desde a interface da pastilha.

Com esse procedimento, os autores puderam mostrar que, não estando os dois óxidos em íntimo contato, a detecção de  $\text{MoO}_3$  na região da pastilha formada por alumina realmente indica que o espalhamento do  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície da alumina ocorreu e em distâncias macroscópicas, e que ainda assim, o espectro Raman indica apenas a presença de  $\text{MoO}_3$ .

KISFALUDI et al. (1991) realizaram análises de EXAFS de misturas de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , antes e após calcinação a 720 K sob atmosfera de oxigênio seco. A mistura foi pulverizada em almofariz por 20 minutos. Foi utilizada uma alumina

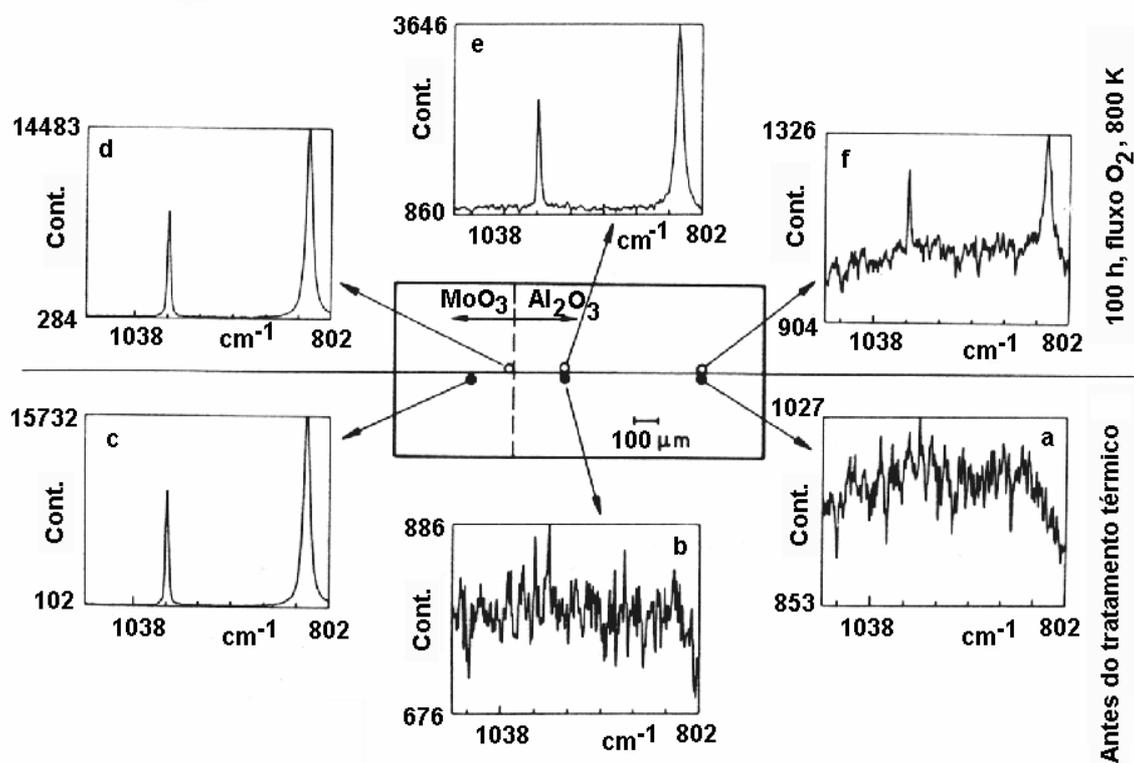
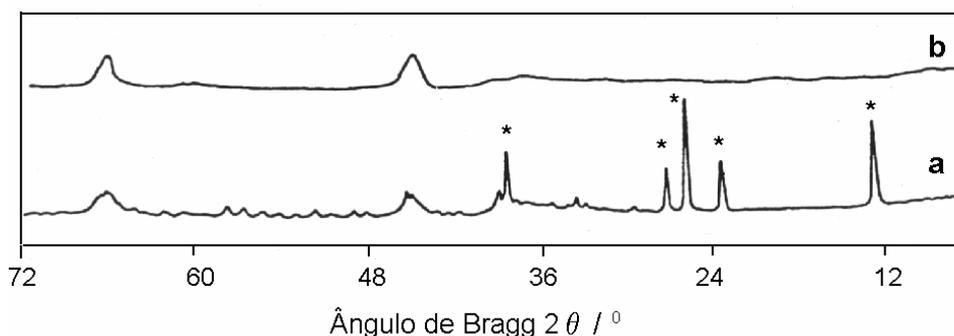


Figura 3: Espectros Raman da pastilha  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (consistindo de metade de  $\text{MoO}_3$  e a outra metade de alumina) registrados nas regiões da pastilha indicadas na figura, antes (a-c) e após tratamento térmico (d-f) a 800 K por 24 h sob oxigênio seco. [LEYRER et al., 1990].

preparada pela calcinação do hidróxido (Pural SB, Condea) e  $\text{MoO}_3$  da Merck. Os autores reportam que ocorreu uma enorme perda do ordenamento em longa distância do  $\text{MoO}_3$  quando a mistura física foi tratada termicamente, levando a uma diminuição no número de coordenação das ligações Mo-Mo, enquanto que a ordem local em volta do molibdênio permanece próxima à do  $\text{MoO}_3$ . Segundo os

autores, esses resultados confirmam resultados de trabalhos anteriores de que não ocorre a transformação do  $\text{MoO}_3$  em molibdatos ou polimolibdatos quando a mistura física é tratada termicamente sob atmosfera de ar seco. Assim, segundo os autores, o espalhamento térmico do  $\text{MoO}_3$  ocorreu em alumina, com novas distâncias de ligação Mo-Al, em uma configuração Mo-O-Al, observadas após o tratamento térmico, as quais poderiam indicar a formação de ligações tipo âncora entre o óxido de molibdênio e a superfície da alumina.

REDDY et al. (1992) também prepararam um catalisador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir da calcinação de uma mistura física de  $\text{MoO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 773 K em atmosfera de ar seco. Foi utilizada uma alumina (Harshaw Al-III-61) e  $\text{MoO}_3$  (May & Baker) comerciais. A concentração de  $\text{MoO}_3$  foi de 10,5% em massa ( $4 \mu\text{molMo}/\text{m}^2$ ). A mistura física foi preparada por pulverização em almofariz de ágata por 30 minutos, sendo, posteriormente, calcinada a 773 K por 24 h em fluxo de  $\text{O}_2$  seco. Os padrões de difração de raios-X registrados para a mistura física antes e após calcinação demonstram, segundo os autores, que ocorreu uma alta dispersão do  $\text{MoO}_3$  sobre a alumina, visto que as reflexões referentes ao  $\text{MoO}_3$  cristalino não foram detectadas no padrão de difração da mistura após calcinação, conforme mostrado na Figura 4.

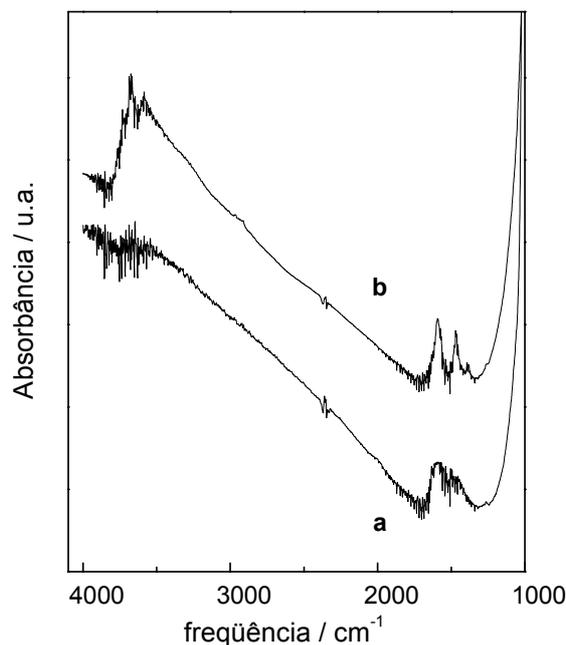


**Figura 4: Padrões de difração da mistura física  $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  contendo 10,5 % em massa de  $\text{MoO}_3$  (a) e dessa mesma mistura após calcinação a 773 K por 24 h (b). Os asteriscos indicam reflexões do  $\text{MoO}_3$  cristalino [REDDY et al., 1992].**

BRAUN et al. (2000) estudaram o fenômeno do espalhamento térmico de  $\text{MoO}_3$  sobre alumina e sílica. Uma alumina comercial (Degussa, tipo-C com  $136 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e  $\text{MoO}_3$  (Aldrich) foram utilizados.

O suporte foi previamente tratado a 773 K por 4 h. A mistura física foi preparada a partir da pulverização em almofariz dos respectivos óxidos por dez

minutos. Essa mistura física foi então aquecida, tendo seguido uma razão de aquecimento de  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  a partir da temperatura ambiente até  $773 \text{ K}$  por  $24 \text{ h}$  em mufla. A quantidade de  $\text{MoO}_3$  utilizada foi calculada para ser igual ou menor que a necessária para formação da monocamada, sendo de  $12 \%$  em massa de  $\text{MoO}_3$  ( $11,2 \mu\text{molMo}/\text{m}^2$  de alumina). As técnicas de caracterização utilizadas foram: Difração de raios-X, Espectroscopia Raman e Espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os difratogramas mostraram que cristais de  $\text{MoO}_3$  foram transformados em espécies dispersas de Mo sobre a superfície da alumina, por tratamento térmico. Os espectros Raman também evidenciaram a transformação de cristais de  $\text{MoO}_3$  em pequenos clusters de Mo e/ou espécies de Mo as quais estão altamente distorcidas, interagindo com o suporte. Espectros de FTIR da mesma maneira, evidenciaram a reação de cristais de  $\text{MoO}_3$  com os grupos hidroxila de superfície da alumina. Esses espectros estão dispostos na Figura 5.



**Figura 5: Espectros de absorção na região do infravermelho do catalisador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) e da alumina (b).**

Apesar dos trabalhos citados confirmarem que ocorreu a reação do  $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , não existem estudos utilizando aluminas porosas. Assim, o objetivo deste

trabalho é verificar a ocorrência da reação do óxido de molibdênio em aluminas porosas.

## 1.2. Sistema $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$

BARTON et al. (1999) realizaram estudos sobre a interação do  $\text{WO}_3$  sobre a zircônia pelo método de impregnação do oxihidróxido de zircônia ( $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ ), com solução aquosa de metatungstato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ), seguido de calcinação. Vários catalisadores  $\text{W}/\text{ZrO}_2$  foram preparados com diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  e temperaturas de calcinação. Esses sistemas foram caracterizados por: espectroscopia de reflectância difusa do UV-visível, quimiossorção de  $\text{CO}_2$  e espectroscopia Raman. Os espectros de DRS demonstraram, segundo os autores, a ocorrência de dispersão de cristais de  $\text{WO}_3$  em espécies de W sobre a superfície da zircônia, conforme mostrado nas Figuras 6 e 7.

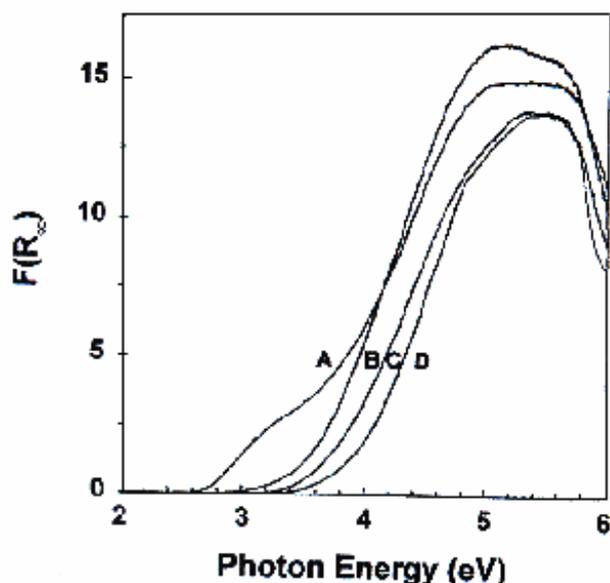


Figura 6: Espectroscopia de Reflectância Difusa do UV-visível da amostra contendo 26%  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  e calcinada: (A) 1073 K, (B) 973 K, (C) 873 K e (D) 773 K.

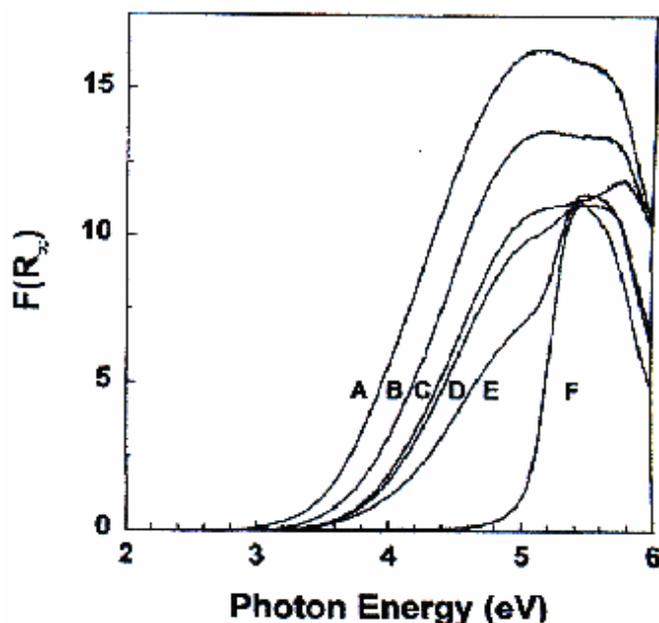


Figura 7: Espectroscopia de Reflectância Difusa do UV-visível da amostra  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  calcinada a 973 K contendo: (A) 26%, (B) 20%, (C) 12%, (D) 9%, (E) 3% e (F) 0% de  $\text{WO}_3$ .

Os autores inferiram também que a estrutura e a atividade catalítica das espécies de W sobre a  $\text{ZrO}_2$  foi controlada somente pela densidade superficial de W ( $\text{W}\cdot\text{nm}^{-2}$ ) sendo independente da concentração de W, temperatura de calcinação e área de superfície da  $\text{ZrO}_2$ .

SCHEITHAUER et. al. (1998) também estudaram sistemas preparados pela impregnação do oxohidróxido de zircônia com solução aquosa de metatungstato de amônio, utilizando diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$  e temperaturas de calcinação. As técnicas de caracterização foram: Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Espectroscopia de reflectância difusa do UV-visível, e Difração de raios-X. Os resultados mostraram que a atividade, na reação de isomerização do n-pentano depende da concentração de  $\text{WO}_3$  e da temperatura de calcinação, embora não tenham sido relatadas as estruturas de W formadas.

Assim, considerando-se que a obtenção de diferentes espécies de W sobre  $\text{ZrO}_2$  é importante, pois determina a acidez desses compostos, espera-se neste trabalho, verificar se a interação entre  $\text{WO}_3$  e  $\text{ZrO}_2$  ocorre no estado sólido.