

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO MÉTODO DE MISTURA DAS SUSPENSÕES PRECIPITADAS  
(MPS) PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES DE TUNGSTÊNIO  
SUPPORTADOS EM ZIRCÔNIA ( $WO_x/ZrO_2$ )**

Diógenes Honorato Piva

São Carlos-SP  
2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DO MÉTODO DE MISTURA DAS SUSPENSÕES PRECIPITADAS  
(MPS) PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES DE TUNGSTÊNIO  
SUPPORTADO EM ZIRCÔNIA ( $WO_x/ZrO_2$ )**

Diógenes Honorato Piva

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Márcio Raymundo Morelli

Coorientador: Dr. Ernesto Antonio Urquieta González

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP  
2017



## DEDICATÓRIA

*À minha namorada*

*Aos meus pais e irmãos*

## VITAE DO ALUNO

Mestre em Engenharia com ênfase em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2014).

Bacharel em Engenharia Cerâmica pela Unibave (2012).





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Diógenes Honorato Piva, realizada em 16/11/2017:



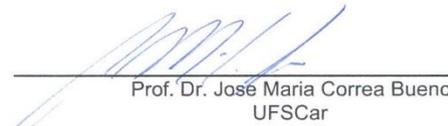
---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
UFSCar



---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
UFSCar



---

Prof. Dr. José Maria Correa Bueno  
UFSCar



---

Profa. Dra. Cátia Fredericci  
IPT



---

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli  
UNESP



## AGRADECIMENTOS

Gostaria, primeiramente, de agradecer aos Professores Dr. Márcio Raymundo Morelli e Dr. Ernesto Antonio Urquieta González pela orientação, apoio e confiança depositada.

Ao técnico do DEMa Walter Mariano, pelas análises realizadas para a elaboração dessa tese. Aos técnicos do laboratório de caracterização estrutural - UFSCar, pelo auxílio na utilização dos microscópios eletrônicos.

Ao Prof. Dr. Oscar Rubem Klegues Montedo responsável pelo Laboratório de Cerâmica Técnica - UNESC devido aos valerosos ensaios de análise térmica. À Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas por permitir a utilização do liofilizador.

Aos meus colegas do Laboratório de Síntese e Formulações Cerâmica e aos colegas do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE) e em especial a Dra. Cristiane Alves Sierra Pereira pela ajuda nos experimentos e esclarecimentos dos resultados de catálise.

Agradeço aos meus pais Valério e Sueli que em toda a minha vida me apoiaram nas minhas decisões e foram o meu suporte para superar os desafios que encontrei. Agradeço a minha irmã Daiani pelos momentos de descontração que passamos juntos.

Agradeço em especial ao meu irmão Dr. Roger Honorato Piva, que sempre esteve ao meu lado. Obrigado pelas horas que passamos juntos na universidade e em casa discutindo resultados. A sua contribuição para a minha formação é inestimável.

Por fim, gostaria de agradecer a minha namorada Daiana, que durante essa jornada sempre se manteve ao meu lado e me ajudou a enfrentar todos os desafios encontrei. Obrigado por estar ao meu lado. Agradeço também aos seus pais por todo o carinho que recebi.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos meus sinceros agradecimentos



## RESUMO

Óxido de tungstênio suportado em zircônia ( $WO_x/ZrO_2$ ) é considerado um dos mais eficientes catalisadores ácidos, ao passo que o desenvolvimento de novos métodos para sua preparação é um tópico amplamente estudado nas últimas décadas. Esta tese apresenta o estudo de um novo método para a preparação de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ , denominado de Mistura das Suspensões Precipitadas (MPS). O método consiste na combinação das suspensões precipitadas contendo os elementos precursores de interesse, adequada homogeneidade durante a etapa de mistura e ativação via tratamento térmico. A dependência das características do catalisador final, como: as condições durante a síntese (tempo e temperatura de mistura), concentração de tungstênio e temperatura de calcinação foram estudadas. As propriedades dos catalisadores foram caracterizadas e sua atividade avaliada utilizando a reação de dessulfurização oxidativa (ODS) de um combustível modelo contendo dibenzotiofeno (DBT). Os resultados demonstraram que o aumento no tempo de mistura das suspensões favorece a formação de  $ZrO_2$  tetragonal e aumenta a área superficial do catalisador. Ainda, uma melhora na atividade foi observada nos catalisadores obtidos em maiores tempos de mistura, o que foi atribuído à formação de espécies de clusters  $Zr-WO_x$  distorcidos, politungstatos e ausência de  $WO_3$  cristalino. A presença de tungstita e o aumento da temperatura durante a etapa de mistura foram prejudiciais para a obtenção dos catalisadores. Por outro lado, o aumento da concentração de tungstênio eleva a densidade superficial de tungstênio para valores acima da cobertura em monocamada ( $4,5 W nm^{-2}$ ), favorecendo a formação de espécies mais ativas e catalisadores mais eficientes. Além do mais, o método MPS manteve a composição nominal e produziu catalisadores com atividade superior aos preparados por impregnação, indiferente da temperatura de calcinação. Esses resultados demonstram a potencialidade da utilização do método MPS na preparação de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ .

**Palavras-chave:** catálise heterogênea; sólidos ácidos; óxido de tungstênio; óxido de zircônio; precipitação; dessulfurização oxidativa.



**STUDY OF THE METHOD OF MIXED PRECIPITATED SUSPENSIONS (MPS)  
FOR THE SYNTHESIS OF ZIRCONIA-SUPPORTED TUNGSTEN OXIDE  
CATALYSTS ( $WO_x/ZrO_2$ )**

**ABSTRACT**

Zirconia-supported tungsten oxide ( $WO_x/ZrO_2$ ) is one of the main acid catalysts. The development of new methods for its preparation has been widely studied lately. This thesis presents a study of a new synthesis method, named Mixed Precipitated Suspension (MPS), to prepare  $WO_x/ZrO_2$  catalysts. This method consists in the mix of the precipitated suspensions containing the elements of interest, appropriate homogeneity during the mixing step and activation by heat treatment. The dependence of the catalyst properties were investigated as function of synthesis conditions (time and temperature during the mixing step), tungsten content and calcination temperature. The catalysts were characterized and their activity evaluated for oxidative desulfurization (ODS) of model fuel containing dibenzothiophene (DBT). Results show that high mixing time of the suspensions increase the tetragonal  $ZrO_2$  phase concentration and the surface area of the catalysts. Furthermore, an improvement of the activity is observed in the catalysts obtained after larger mixing time, which was attributed to the high dispersed distorted Zr- $WO_x$  clusters, polytungstate species and no formation of crystalline  $WO_3$ . The presence of tungstite and the increase of the temperature during the mixing step are prejudicial to achieve highly active catalysts. In addition, the increase in the  $WO_x$  surface density to values above the monolayer surface coverage ( $4.5 \text{ W nm}^{-2}$ ) aid the formation of active species and, consequently, catalysts more effective. Moreover, MPS method maintained the nominal composition and prepared catalysts with higher activity than those obtained by impregnation, for all calcination temperature studied. These results demonstrate the potentiality of MPS method for preparing  $WO_x/ZrO_2$  catalysts.

**Keywords:** heterogeneous catalysis; solids acid; tungsten oxide; zirconium oxide; precipitation; oxidative desulfurization.



## PUBLICAÇÕES

Artigos originados da tese e colaborações.

**Piva, D.H.**, Piva, R.H., Rocha, M.C., Dias, J.A., Montedo, O.R.K., Malavazi, I., Morelli, M.R. Antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles from Zn(OH)<sub>2</sub> dehydrated by azeotropic distillation, freeze drying, and ethanol washing. **Advanced Powder Technology**, v. 28, p. 463–472, 2017.

Piva, R.H., **Piva, D.H.**, Montedo, O.R.K., Morelli, M. R. Improving physical properties of cubic InO<sub>1.5</sub>-stabilized zirconia by alloying with MoO<sub>3</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 593-603, 2016.

Piva, R.H., **Piva, D.H.**, Morelli, M. R. Synthesis by coprecipitation of indium-stabilized zirconia and codoping with MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, TaO<sub>2.5</sub>, or NbO<sub>2.5</sub> for application as thermal barrier coatings. **Materials Research**, v.19, p. 31-39. 2016.

**Piva, D.H.**, Piva, R.H., Rocha, M.C., Montedo, O.R.K., Morelli, M. R. Resistance of InO<sub>1.5</sub>-stabilized tetragonal zirconia polycrystals to low-temperature degradation. **Materials Letters**. v. 163, p.226-230, 2016.

Piva, R.H., **Piva, D.H.**, Pierri, J.J., Montedo, O.R.K., Morelli, M. R. Azeotropic distillation, ethanol washing, and freeze drying on coprecipitated gels for production of high surface area 3Y–TZP and 8YSZ powders: A comparative study. **Ceramics International**. v. 41, p.14148-14156, 2015.

:



## ÍNDICE DE ASSUNTOS

|  |       |
|--|-------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO.....  | i     |
| AGRADECIMENTOS.....  | iii   |
| RESUMO.....  | v     |
| ABSTRACT.....  | vii   |
| PUBLICAÇÕES.....   | ix    |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS.....  | xi    |
| ÍNDICE DE TABELAS.....   | xv    |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....   | xvii  |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....   | xxvii |
| 1 INTRODUÇÃO.....  | 1     |
| 2 JUSTIFICATIVA.....   | 5     |
| 3 OBJETIVOS.....   | 7     |
| 3.1 Objetivos específicos.....   | 7     |
| 4 APLICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES $WO_x/ZrO_2$ ...   | 9     |
| 4.1 Óxido de tungstênio suportado em zircônia: Um promissor sólido ácido para a catálise heterogênea.....                                  | 9     |
| 4.2 A utilização de catalisadores $WO_x/ZrO_2$ na reação de ODS.....   | 11    |
| 4.2.1 Dessulfurização oxidativa: Um processo promissor para remoção de compostos organossulfurados refratários.....                        | 11    |
| 4.2.2 Remoção de compostos organossulfurados pela reação de ODS utilizando catalisadores $WO_x/ZrO_2$ .....                                | 14    |
| 4.3 Relação entre as características do catalisador $WO_x/ZrO_2$ e sua atividade.....  | 16    |
| 4.3.1 Efeito da cristalinidade e da estrutura polimórfica do $ZrO_2$ sobre a atividade catalítica.....                                     | 16    |
| 4.3.2 Dependência das características do suporte de $ZrO_2$ com a presença de óxido de tungstênio.....                                     | 17    |
| 4.3.3 Dependência da atividade dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$ com a densidade superficial de $WO_x$ e com a temperatura de calcinação..... | 19    |
| 4.4 Formação das espécies $WO_x$ sobre a superfície do suporte de $ZrO_2$ .....  | 23    |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.4.1 | Determinação da formação de uma cobertura em monocamada utilizando técnicas espectroscópicas .....                         | 23 |
| 4.4.2 | Determinação da formação de uma cobertura em monocamada utilizando sondas químicas .....                                   | 25 |
| 4.4.3 | Determinação da formação de uma cobertura em monocamada utilizando cálculos teóricos de estrutura $WO_x$ hipotéticas ..... | 26 |
| 4.5   | Identificação dos sítios ácidos ativos dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$ .....  | 27 |
| 4.5.1 | Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores da Universidade da Califórnia .....                        | 28 |
| 4.5.2 | Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores da Universidade Munique.....                               | 31 |
| 4.5.3 | Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores da Mobil.....  | 33 |
| 4.5.4 | Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores das Universidades de Lehigh, Rice e Virginia.....          | 34 |
| 5     | PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES $WO_x/ZrO_2$ .....  | 41 |
| 5.1   | A importância das características do precursor do suporte e dos métodos de síntese nas características do catalisador..... | 41 |
| 5.1.1 | Principais métodos de preparação dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$ .....  | 41 |
| 5.1.3 | Novos métodos de preparação dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$ .....   | 45 |
| 6     | MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 51 |
| 6.1   | Síntese dos catalisadores .....  | 51 |
| 6.1.1 | Materiais e reagentes utilizados .....   | 51 |
| 6.1.2 | Preparação dos catalisadores de $WO_x/ZrO_2$ por MPS .....   | 51 |
| 6.1.3 | Preparação dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$ por impregnação e coprecipitação .....   | 53 |
| 6.2   | Caracterização dos catalisadores .....   | 54 |
| 6.2.1 | Análise química elementar .....  | 54 |
| 6.2.2 | Análise térmica.....   | 54 |
| 6.2.3 | Difração de raios X.....   | 55 |
| 6.2.4 | Espectroscopia Raman .....   | 56 |
| 6.2.5 | A área superficial específica ( $S_{BET}$ ) .....  | 57 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 6.2.6 | Microscopia eletrônica .....   | 57  |
| 6.2.7 | Densidade superficial de átomos de tungstênio ( $\rho W_{\text{sup}}$ ).....   | 58  |
| 6.2.8 | Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....   | 58  |
| 6.2.9 | Termodessorção programada de amônia (TPD-NH <sub>3</sub> ).....  | 58  |
| 6.3   | Atividade catalítica .....   | 59  |
| 6.3.1 | Reação de dessulfurização oxidativa (ODS) .....  | 59  |
| 6.3.2 | Estabilidade dos catalisadores.....  | 61  |
| 7     | RESULTADOS PARTE I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....   | 63  |
| 7.1   | Fases precipitadas nas suspensões precursoras do suporte e da fase ativa.....  | 63  |
| 7.2   | Formação de fases durante a mistura dos precipitados.....  | 65  |
| 7.2.1 | Efeito do tempo de mistura e da temperatura nas fases formadas.....  | 65  |
| 7.2.2 | Hipótese para a desprecipitação da WO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O durante a etapa de mistura das suspensões precipitadas.....                                 | 68  |
| 7.3   | Concentração de tungstênio nos catalisadores preparados por MPS, impregnação e coprecipitação.....   | 71  |
| 7.4   | Ativação dos catalisadores.....  | 72  |
| 7.4.1 | A Influência da etapa de mistura na formação de fases do catalisador final... ..   | 72  |
| 7.4.3 | Efeito da temperatura de calcinação nas fases formadas nos catalisadores preparados por MPS: Uma comparação com os catalisadores preparados por impregnação..... | 87  |
| 7.4.4 | A estabilização da fase t-ZrO <sub>2</sub> nos catalisadores WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> .....   | 92  |
| 7.5   | Área superficial e densidade superficial de átomos de tungstênio nos catalisadores .....   | 98  |
| 7.5.1 | Morfologia das partículas nos catalisadores WO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> preparados por MPS.....  | 102 |
| 7.6   | Características morfológicas das partículas utilizando TEM e HRTEM ..  | 106 |
| 7.7   | Formação das espécies de WO <sub>x</sub> sobre a superfície da t-ZrO <sub>2</sub> nos catalisadores preparados por MPS .....                                     | 111 |
| 7.7.1 | Identificação das espécies superficiais por espectroscopia Raman ...   | 111 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 7.7.2 | Observação das espécies $WO_x$ superficiais utilizando STEM-HAADF e HRTEM .....                          | 118 |
| 7.8   | Avaliação das espécies de tungstênio sobre a superfície utilizando TPR- $H_2$ .....                      | 126 |
| 7.9   | Determinação da acidez pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD- $NH_3$ ).....  | 133 |
| 8     | RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE II: Atividade catalítica .....  | 141 |
| 8.1   | Reação de ODS utilizado um combustível modelo contendo DBT .....   | 141 |
| 8.1.1 | Atividade dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) preparados após diferentes tempos.....                      | 141 |
| 8.1.2 | Atividade dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio.....                         | 146 |
| 8.1.3 | Efeito da temperatura da calcinação na atividade dos catalisadores preparados por MPS e impregnação..... | 147 |
| 8.1.4 | Dependência da atividade dos catalisadores preparados por MPS com suas propriedades.....                 | 149 |
| 8.1.5 | Reutilização dos catalisadores .....   | 150 |
| 9     | CONCLUSÕES.....  | 153 |
| 10    | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....  | 155 |
| 11    | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 157 |
|       | APÊNDICE A.....  | 185 |
|       | APÊNDICE B.....  | 187 |
|       | APÊNDICE C.....  | 189 |
|       | APÊNDICE D.....  | 191 |
|       | APÊNDICE E.....  | 195 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|            |   |   |    |
|------------|---|---|----|
| Tabela 4.1 | - | Valores de $\rho W_{\text{sup}}$ para a formação de uma cobertura em monocamada nos catalisadores $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . .....  | 27 |
| Tabela 6.1 | - | Condições operacionais do cromatógrafo.....   | 60 |
| Tabela 7.1 | - | Análise química por FRX das amostras de catalisadores preparadas por MPS, impregnação e coprecipitação.....   | 71 |
| Tabela 7.2 | - | Características térmicas dos pós precursores dos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos em diferentes tempos de mistura.....   | 73 |
| Tabela 7.3 | - | Quantificação e parâmetro de rede obtidos utilizando-se o método de Rietveld para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura. ....   | 79 |
| Tabela 7.4 | - | Volume da célula unitária das fases m-ZrO <sub>2</sub> e t-ZrO <sub>2</sub> e tetragonalidade da fase t-ZrO <sub>2</sub> presente nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após diferentes tempos de mistura. .... | 82 |
| Tabela 7.5 | - | Características térmicas dos catalisadores preparados MPS contendo diferentes concentrações de tungstênio.....  | 84 |
| Tabela 7.6 | - | Parâmetro de rede, volume da célula unitária e tetragonalidade da fase t-ZrO <sub>2</sub> obtidos pelo método de Rietveld para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas.....                | 90 |
| Tabela 7.7 | - | Tamanho de cristalito para a fase t-ZrO <sub>2</sub> dos catalisadores 14WZr-MPS(700) obtidos após diferentes tempos de mistura. ....   | 94 |
| Tabela 7.8 | - | Tamanho de cristalito para a fase t-ZrO <sub>2</sub> dos catalisadores contendo diferentes concentrações de WO <sub>3</sub> .....   | 95 |
| Tabela 7.9 | - | Tamanho de cristalito para a fase t-ZrO <sub>2</sub> dos catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP calcinados em diferentes temperaturas.....   | 95 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 7.10 - Tamanho de cristalito para o suporte $ZrO_2$ puro calcinado em diferentes temperaturas. (o plano (-111) foi utilizado para o cálculo).....       | 95  |
| Tabela 7.11 - Valores de $S_{BET}$ para os precursores dos catalisadores preparados por MPS, impregnação e coprecipitação. ....                                | 98  |
| Tabela 7.12 - Valores de $\rho W_{sup}$ e $S_{BET}$ para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após diferentes tempos de mistura.....                       | 99  |
| Tabela 7.13 - Efeito da concentração de tungstênio e da temperatura durante a etapa de mistura na $\rho W_{sup}$ e $S_{BET}$ . ....                            | 100 |
| Tabela 7.14 - Efeito da temperatura de calcinação na $\rho W_{sup}$ e $S_{BET}$ dos catalisadores preparados pelo método de MPS e Impregnação. ....            | 101 |
| Tabela 7.15 - Resultados de acidez para os catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos em diferentes tempos de mistura.....  | 135 |
| Tabela 7.16 - Resultados de acidez para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio, catalisador 14WZr-MPS/50(700) e para o suporte. .... | 137 |
| Tabela 7.17 - Resultados de acidez para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas.....  | 139 |
| Tabela C.1 - Resultados de acidez para os catalisadores preparados por impregnação e calcinados em diferentes temperaturas.....                                | 189 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 4.1 - Compostos organossulfurados refratários presentes nos combustíveis derivados do petróleo [64]. Onde: (1) tiofeno (Th); (2) benzotiofeno (BT); (3) dibenzotiofeno; (4) benzo(b)nafta 2,3-tiofeno; (5) 4-metildibenzotiofeno; (6) 4,6-dimetildibenzotiofeno; (7) 2,8-dimetil dibenzotiofeno; (8) 3,7-dimetildibenzotiofeno... 12
- Figura 4.2 - (a) Representação das etapas de oxidação (etapa 1) e separação/extração (etapa 2) durante o processo de ODS; (b) sequência da reação durante a oxidação do DBT para DBTO<sub>2</sub>. Adaptado das referências [71,72]. ..... 13
- Figura 4.3 - Evolução do número de artigos publicados sobre a reação de ODS nos últimos anos (autoria própria)..... 14
- Figura 4.4 - Dependência da atividade catalítica em função da fração volumétrica de m-ZrO<sub>2</sub> em frente à reação de desidratação do metanol para duas séries de catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Os catalisadores WZrOH (■) foram sintetizados utilizando ZrO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub> como precursor do suporte e calcinados em diferentes temperaturas, enquanto o catalisador WZrO<sub>2</sub> (símbolos abertos) foi sintetizado utilizando ZrO<sub>2</sub> cristalino e calcinado a 450 °C. Adaptado da referência [83]..... 17
- Figura 4.5 - (a) Concentração de t-ZrO<sub>2</sub>; (b) área superficial do suporte puro (ZrO<sub>2</sub>) e de um catalisador WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> contendo 7,9 %(m/m), ambos calcinados em diferentes temperaturas; (c) Concentração de t-ZrO<sub>2</sub> para uma série de catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e calcinado a 1073 K; (d) Efeito da concentração de tungstênio sobre a área superficial de catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> contendo 7,9 %(m/m) calcinados a 873 e 1073K (Adaptado da referência [86]). ..... 18
- Figura 4.6 - Isomerização do o-xileno (em TOR) em função da (a) temperatura de calcinação para catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e (b) da concentração

- de tungstênio para uma mesma temperatura de calcinação (Adaptado da referência [86])..... 20
- Figura 4.7 - (a) Taxa de turnover para a reação de isomerização do o-xileno em função da  $\rho W_{\text{sup}}$  para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  contendo diferentes concentrações de tungstênio (Adaptado da referência [86]); (b) Dependência da isomerização do n-pentano em função da  $\rho W_{\text{sup}}$  para duas séries de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  calcinados a 923 e 1098 K (Adaptado da referência [81]). ..... 20
- Figura 4.8 - Comparação da atividade catalítica para a desidratação do metanol em termos do (●) TOR e (○) TOF para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  contendo diferentes valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  (adaptado da referência [92]). ..... 22
- Figura 4.9 - Intensidade normalizada das bandas Raman das espécies superficiais  $\text{WO}_x$  ( $\sim 1000 - 1020 \text{ cm}^{-1}$ ) e partículas cristalinas  $\text{WO}_3$  ( $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$ ) como função da  $\rho W_{\text{sup}}$  para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . Normalização foi realizada utilizando a banda  $471 \text{ cm}^{-1}$  da  $\text{ZrO}_2$ . A linha tracejada indica a densidade superficial correspondente a de uma cobertura em monocamada (adaptado da referência [92]). ..... 24
- Figura 4.10 - Valores de  $E_g$  em função da  $\rho W_{\text{sup}}$  para uma série de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . A curva tracejada representa a taxa de isomerização do o-xileno (Adaptado da referência [82]). ..... 29
- Figura 4.11 - Evolução das espécies  $\text{WO}_x$  sobre a superfície do  $\text{ZrO}_2$  com o aumento da  $\rho W_{\text{sup}}$ , onde: (a) monotungstatos; (b) politungstatos e (c)  $\text{WO}_3$  cristalino. .... 31
- Figura 4.12 - Espectro IR obtidos a 85 K de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  ( $\sim 3.2 \text{ W nm}^2$ ) mostrando o deslocamento das bandas atribuído ao estiramento  $\text{W}=\text{O}$  após adsorção de CO em diferentes pressões de equilíbrio; (a) 0 mbar, (b) 0.1 mbar, and (c) 40 mbar [81]... 32
- Figura 4.13 - (a) Dependência da  $E_g$  com a  $\rho W_{\text{sup}}$  para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  preparados a partir da impregnação sobre (símbolos abertos)  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  e (■)  $\text{ZrO}_2$  cristalino [44]; (b) Relação entre

- $E_g$  e o número de ligações média W-O-W entorno de um cátion  $W^{6+}$  central em estruturas de tungstênio [95]..... 35
- Figura 4.14 - Espectros Raman para catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados a partir da impregnação sobre  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  (WZrOH) e  $ZrO_2$  cristalino (WZrO2), calcinados a 500 °C, contendo diferentes valores de  $\rho W_{sup}$  [83]. ..... 36
- Figura 4.15 - Imagens HRTEM para (a) um catalisador com uma baixa atividade catalítica ( $\rho W_{sup}$  de 2,9  $W\ nm^{-2}$  e calcinado a 500 °C); (b) um catalisador com alta atividade catalítica ( $\rho W_{sup}$  de 6,2  $W\ nm^{-2}$  e calcinado a 800 °C). Os círculos vermelhos destacam os clusters  $WO_x$  com dimensão entre 0,8 -1 nm [83]..... 37
- Figura 4.16 - Imagens em STEM-HAADF para os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com: (a)  $\rho W_{sup}$  igual a 2,9  $W\ nm^{-2}$  e baixa atividade e com (b)  $\rho W_{sup}$  acima da cobertura em monocamada (6,2  $W\ nm^{-2}$ ) e altamente ativo. Os círculos azuis destacam a presença das espécies de monotungstatos isolados. Os círculos verdes indicam as espécies de politungstatos. Os círculos vermelhos destacam os clusters Zr- $WO_x$  com diâmetro de entre 0,8 e 1 nm. Estes últimos grupos só são encontrados nas amostras de catalisadores altamente ativas (adaptado da referência [85]). .....38
- Figura 4.17 - Representação esquemática das espécies de monotungstatos superficiais (círculo azul), politungstatos oligoméricos bidimensionais (círculo verde), clusters Zr- $WO_x$  (círculo vermelho) e nanopartículas  $WO_3$  cristalina (sem círculo) presentes na superfície do  $ZrO_2$  [107]. ..... 39
- Figura 5.1 - Esquema proposto para a ancoragem das espécies  $[WO_4]^{2-}$  durante a coprecipitação [109].....43
- Figura 5.2 - Representação esquemática das etapas de síntese por coprecipitação dos catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$  demonstrando a perda de tungstênio durante a etapa de lavagem (autoria própria). ..... 44

- Figura 5.3 - Representação esquemática do processo de preparação de  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso através da combinação entre os métodos TPIH e síntese pelo método template. Brevemente, (1) água e uma solução orgânica contendo os precursores dos óxidos e do polímero são postos separadamente em uma autoclave contendo 2 câmaras. (2) com o aumento da temperatura, ambas as fases evaporam dentro da autoclave e a reação de hidrólise ocorre na interface das fases. (3) simultaneamente, óxido metálico é cristalizado dentro de vazios da matriz polimérica porosa. (4)  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso é obtido após a calcinação. .... 46
- Figura 5.4 - Representação esquemática das etapas de síntese de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados a partir da impregnação sobre UiO-66. Tipicamente, uma solução aquosa de metatungstato de amônio é lentamente adicionada a uma suspensão de UiO-66 e mantida sob agitação a 50 °C. Posteriormente a suspensão é filtrada e o pó resultante é seco e por fim calcinado [122]. .... 49
- Figura 5.5 - Síntese assistida por micro-ondas de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . Brevemente, para a síntese em meio ácido, uma solução precursora contendo tungstênio e zircônio é colocado em um forno de micro-ondas e a temperatura é aumentada e mantida por tempo adequado. Posteriormente, o precipitado formado é resfriado à temperatura ambiente e lavado e centrifugado várias vezes. Finalmente, a suspensão é seca e o precipitado seco é calcinado em elevada temperatura. A metodologia para a síntese em meio básico é semelhante à descrita acima, com a única diferença de que ureia é adicionada à solução aquosa inicial contendo os precursores de zircônio e tungstênio [28]... .... 50
- Figura 6.1 - Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese do catalisador  $WO_x/ZrO_2$  pelo método MPS.....52

- Figura 6.2 - Testes com solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  para acompanhar a ausência dos íons de  $\text{Cl}^-$  após as etapas de lavagem para; (a) suspensão precipitada A; (b) suspensão precipitada B. .... 53
- Figura 6.3 - Desenho esquemático representando o sistema experimental criado para a reação de ODS. .... 60
- Figura 6.4 - (a) Cromatogramas das soluções padrões de n-hexano contendo diferentes concentrações de DBT. (b) Curva de calibração para a solução de hexano contendo diferentes concentrações de enxofre em ppmw na forma de dibenzotiofeno. .... 61
- Figura 7.1 - Padrões de DRX dos pós obtidos após a secagem das suspensões precipitadas (a) A e (b) B. Fotografias inseridas nos gráficos exibem as suspensões precipitadas.....64
- Figura 7.2 - Sequência de imagens demonstrando a mudança de tonalidade das suspensões misturadas durante a etapa de mistura na preparação dos catalisadores (a) 7WZr-MPS, (b) 14WZr-MPS e (c) 27WZr-MPS pelo método de MPS..... 66
- Figura 7.3 - Padrões de DRX para os precursores dos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos após diferentes tempos de mistura. Imagens inseridas no gráfico exibem os pós obtidos para cada tempo de mistura. (As barras representam as posições de Bragg para os picos da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  conforme JCPDS no. 43-0679). .... 67
- Figura 7.4 - Padrões de DRX para os pós precursores dos catalisadores preparados por MPS contendo (a) diferentes concentrações de tungstênio; (b) 14WZr-MPS/50; (c) amostra obtida após mistura do  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em pó e a suspensão precipitada A. .... 68
- Figura 7.5 - Sequência de imagens demonstrando a desprecipitação da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presente na suspensão B quando misturada com uma solução contendo  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH. .... 69
- Figura 7.6 - Curva de (a) TG e (b) DSC para os precursores dos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos em diferentes tempos de mistura. .... 73

- Figura 7.7 - Curvas de TG/DSC para: (a) precipitado  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  seco; (b) precipitado  $WO_3 \cdot H_2O$  seco; (c) uma mistura entre os dois precipitados secos..... 75
- Figura 7.8 - Espectros Raman para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura..... 76
- Figura 7.9 - Espectros Raman para: (a)  $WO_3 \cdot H_2O$ ; (b) catalisador 14WZr-MPS/L obtido após 40 min de mistura, ambos calcinados em diferentes temperaturas. .... 78
- Figura 7.10 - Gráfico de Rietveld para o refinamento dos catalisadores 14WZr-MPS/L(500) obtidos em diferentes tempos de mistura (posições de Bragg de cima para baixo: t- $ZrO_2$ , m- $ZrO_2$  e m- $WO_3$ ). .... 79
- Figura 7.11 - Curvas de TG/DSC para os precursores dos catalisadores: (a) 7WZr-MPS; (b) 14WZr-MPS; (c) 14WZr-MPS/50; (d) 27WZr-MPS. .... 84
- Figura 7.12 - Padrões de DRX para os catalisadores: (a) contendo diferentes concentrações de  $WO_3$ ; (b) 14WZr-MPS-50(700)..... 86
- Figura 7.13 - Padrões de DRX para os catalisadores: (a) 14WZr-MPS; (b) 14WZr-IMP calcinados em diferentes temperaturas. .... 88
- Figura 7.14 - (a) Padrões de DRX para o suporte calcinado em diferentes temperaturas e (b) evolução da concentração da fase m- $ZrO_2$  com o aumento da temperatura de calcinação. .... 89
- Figura 7.15 - Gráfico de Rietveld para o refinamento dos catalisadores (a) 14WZr-MPS(500); (b) 14WZr-MPS(600); (c) 14WZr-MPS(700); (d) 14WZr-MPS(800). (posições de Bragg de cima para baixo: t- $ZrO_2$ , m- $ZrO_2$  e m- $WO_3$ ). .... 91
- Figura 7.16 - FWHM para o plano cristalográfico (101)<sub>t</sub> para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após diferentes tempos de mistura. .... 94
- Figura 7.17 - Mecanismo proposto para estabilização do tamanho do cristalito para as amostras obtidas por; (a) impregnação e (b) MPS..... 97

- Figura 7.18 - Imagens de MEV para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após (a-b) 5 min e (c-d) 90 min. .... 103
- Figura 7.19 - Imagens de MEV para os catalisadores: (a-b) 7WZr-MPS(700); (c-d) 14WZr-MPS(700); (e-f) 14WZr-MPS/50(700); (g-h) 27WZr-MPS(700)..... 105
- Figura 7.20 - Imagem em TEM modo bright-field dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após (a) 5 min e (b) 90 min. .... 106
- Figura 7.21 - Imagens de TEM modo bright-field e mapeamento químico por EDS dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após: (a) 5 min e (b) 90 min. .... 108
- Figura 7.22 - (a) Imagens em HRTEM do catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 min; (b) análise por EDS na posição 1; (c) análise por EDS na posição 2; (d) Padrão de SEAD da posição 1; (e) Padrão de SEAD da posição 2. O cobre e o carbono observado nas análises por EDS são correspondentes à grade de TEM utilizada..... 109
- Figura 7.23 - Imagem em TEM modo bright-field dos catalisadores: (a) 14WZr-MPS/50(700); (b) 14WZr-MPS(700). .... 110
- Figura 7.24 - Imagens em TEM modo bright-field dos catalisadores: (a) 14WZr-MPS(700)/50; (b) 14WZr-MPS/(700). .... 111
- Figura 7.25 - Espectros Raman para catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após diferentes tempos de mistura. .... 113
- Figura 7.26 - Espectros de Raman para os precursores dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o precursor do catalisador 14WZr-MPS/50..... 115
- Figura 7.27 - Espectros Raman para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o catalisador 14WZr-MPS/50(700)..... 116
- Figura 7.28 - Espectros Raman para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas. .... 117
- Figura 7.29 - Imagens em HAADF-STEM para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min. .... 119

|             |   |   |     |
|-------------|---|---|-----|
| Figura 7.30 | - | Imagens em HRTEM com diferentes desfocagens para: (a) $ZrO_2$ calcinado a $700^\circ C$ ; (b) 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min. (dimensão da barra da escala = 5 nm).....        | 121 |
| Figura 7.31 | - | Imagens em HRTEM dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após: (a) 5 min; (b) 90 min de mistura ( $\Delta f = -86$ ).....   | 122 |
| Figura 7.32 | - | Imagens em HRTEM para os catalisadores: (a) e (b) 7WZr-MPS(700); (c) e (d) 14WZr-MPS(700); (e) e (f) 27WZr-MPS(700) ( $\Delta f = -86$ ). ....                                      | 124 |
| Figura 7.33 | - | Imagem em HRTEM do catalisador 27WZr-MPS(700). ....   | 125 |
| Figura 7.34 | - | Perfil de redução para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após (a) 5 min, (b) 40 min e (c) 90 min de mistura. ...   | 127 |
| Figura 7.35 | - | Perfil de redução para $WO_3$ . ....  | 127 |
| Figura 7.36 | - | Padrão de DRX para o catalisador 14WZr-MPS/L700 obtido em 90 min, após o ensaio de TPR- $H_2$ (as imagens inseridas no gráfico demonstram o catalisador antes e após o ensaio). ... | 129 |
| Figura 7.37 | - | Perfil de redução para as amostras: (a) $ZrO_2(700)$ ; (b) 7WZr-MPS(700); (c) 14WZr-MPS(700); (d) 14WZr-MPS/50(700); (e) 27WZr-MPS(700). ....                                       | 130 |
| Figura 7.38 | - | Perfil de redução obtidos pelo ensaio de TPR- $H_2$ dos catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas. ....   | 131 |
| Figura 7.39 | - | TPR- $H_2$ para o catalisador 14WZr-IMP(700).....   | 132 |
| Figura 7.40 | - | Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura.....   | 134 |
| Figura 7.41 | - | Perfis de dessorção de amônia para as catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio, catalisador 14WZr-MPS/50(700) e para o suporte. ....                           | 136 |
| Figura 7.42 | - | Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas. ....   | 138 |
| Figura 7.43 | - | Dependência da concentração de $NH_3$ adsorvida com (a) $S_{BET}$ e (b) $\rho W_{sup}$ . ....   | 140 |

- Figura 8.1 - (a) Efeito da razão molar O/S sobre a remoção de enxofre no combustível modelo contendo inicialmente 500 ppmw de enxofre utilizando o catalisadore 14WZr-MPS/L(700) obtido após diferentes tempos de mistura e para o branco (reação sem catalisador) (Condições de reação:  $t = 60$  min,  $T = 30$  ° C). (b) Efeito do tempo de reação sobre a remoção de enxofre utilizando o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min. (Condições de reação: O/S = 8,  $T = 30$  ° C).....143
- Figura 8.2 - Mecanismo proposto para o processo de ODS no sistema líquido-líquido-sólido (L-L-S) utilizando catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . ..... 146
- Figura 8.3 - Dependência da remoção de enxofre com o tempo de reação para catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio. Condições de reação: O/S = 8,  $T = 30$  ° C. .... 147
- Figura 8.4 - Desempenho dos catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP calcinados em diferentes temperaturas. (Condições de reação: O/S = 8,  $t = 60$  min,  $T = 30$  ° C). ..... 148
- Figura 8.5 - Eficiência do catalisador 14WZr-MPS(700) após etapas de reciclagem. .... 151
- Figura A.1 - Imagem em HRTEM do  $WO_3$  obtido a partir da calcinação do  $WO_3 \cdot H_2O$  a 700 °C. O SEAD foi indexado ao eixo de zona [010] conforme JCPDS no. 75-2072. As abreviações Sim e Exp referem-se ao padrão SEAD simulado utilizando o software JEMS e obtido experimental, respectivamente.....185
- Figura A.2 - Imagem em TEM de aglomerados formado por partículas de  $WO_3$  presentes no catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 min..... 186
- Figura B.1 - Espectro de Raman para o precursor do catalisador 14WZr-IMP.....187
- Figura C.1 - Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores preparados por impregnação e calcinados em diferentes temperaturas.....189

- Figura D.1 - Cromatograma do combustível modelo contendo 500 ppmw de enxofre na forma de DBT. .... 191
- Figura D.2 - Cromatograma para o combustível modelo contendo 500 ppmw de enxofre após passar no filtro de PES. .... 192
- Figura D.3 - Cromatograma para combustível modelo após processo de dessulfurização por 5 min utilizando apenas catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min. (i.e. sem acetonitrila e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).  
..... 193
- Figura D.4 - Cromatograma para o combustível após agitação por 5 min a 30 °C com acetonitrila. Note o pico 12 referente ao DBT. A menor área quando comparada ao combustível modelo antes da reação (Figura D.1) demonstra a diminuição da concentração de DBT. .... 194

**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

|            |  |
|------------|--|
| BET        | Brunauer-Emmett-Teller   |
| BSE        | Elétrons retroespalhados   |
| CIF        | <i>Crystallographic Information File</i>                               |
| DBT        | Dibenzotiofeno   |
| DBTO2      | Dibenzotiofeno sulfona   |
| DRX        | Difração de raios X  |
| DRS-UV-Vis | Espectroscopia de Reflectância Difusa na região ultravioleta e visível |
| DSC        | Calorimetria exploratória diferencial                                  |
| DTA        | Análise térmica diferencial  |
| DTG        | Termogravimetria derivada  |
| EDS        | Espectroscopia por dispersão de energia                                |
| FRX        | Fluorescência de raios X   |
| FT-IR      | Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier            |
| FWHM       | Largura total à meia altura  |
| GSAS       | <i>General structure analysis system</i>                               |
| HAADF      | <i>High-angle annular dark-field</i>                                   |
| HDS        | Hidrodesulfurização  |
| HUMO       | Mais alto orbital molecular ocupado                                    |
| HRTEM      | Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução                |
| HRDRX      | Difração de raios X em alta temperatura                                |
| i.e.       | <i>id est</i>  |
| ICSD       | <i>Inorganic crystal structure database</i>                            |
| JCPDF      | <i>Joint committee on powder diffraction standarts</i>                 |
| LUMO       | Mais baixo orbital molecular não ocupado                               |
| MEV        | Microscopia eletrônica de varredura                                    |
| MOF        | <i>Metal organic framework</i>   |
| ODS        | Dessulfurização oxidativa  |
| pH         | Potencial hidrogeniônico   |
| ppmw       | Parte por milhão em massa  |

|                     |   |
|---------------------|---|
| S <sub>BET</sub>    | Área superficial específica                             |
| SEAD                | Difração de elétrons de área selecionada                |
| STEM                | Microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura |
| TEM                 | Microscopia eletrônica de transmissão                   |
| TG                  | Análise termogravimétrica                               |
| TOF                 | Frequência de turnover                                  |
| TOR                 | Taxa de turnover  |
| TPD-NH <sub>3</sub> | Termodesorção programada de amônia                      |
| TPIH                | <i>Two-phase Interface hydrolysis</i>                   |
| TPR-H <sub>2</sub>  | Redução com hidrogênio a temperatura programada         |
| XANES               | Espectroscopia de absorção de raios x próxima à borda   |
| XPS                 | Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X    |

## 1 INTRODUÇÃO

Sólidos ácidos desempenham um importante papel como catalisadores heterogêneos nas indústrias química, de petróleo e petroquímica. Estima-se que atualmente entre 80 a 85 % dos processos químicos industriais utilizam catalisadores heterogêneos [1]. Esta elevada porcentagem é consequência, principalmente, de sua facilidade de separação e posterior reutilização, menor corrosão nos reatores e ausência de descarte de líquidos ácidos, vantagens obtidas quando comparados a catálise homogênea [2]. Uma importante classe de catalisadores heterogêneos é composta de metais e óxidos metálicos suportados. Dos diversos catalisadores suportados desenvolvidos nas últimas décadas, destaca-se o óxido de tungstênio suportado em zircônia ( $WO_x/ZrO_2$ ). Este catalisador tem atraído grande atenção devido a sua elevada acidez, alta estabilidade sob condições redutoras e baixa perda das espécies ativas durante as reações [3]. A atual importância desse catalisador é evidente se considerado o elevado número de trabalhos reportados na literatura, demonstrando a sua efetividade em reações tanto em fase gasosa como em fase líquida [4–19].

Muitos fatores, como; característica do suporte, concentração de tungstênio, temperatura de calcinação e método de preparação são considerados responsáveis em modificar a atividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  [20,21]. Destas variáveis, um destaque deve ser dado aos métodos de preparação. De fato, nas últimas décadas diversos grupos de pesquisa têm estudado a dependência da atividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com o método de preparação. Alguns trabalhos utilizando o método sol-gel podem ser encontrados na literatura [22–24]. Ainda, novos métodos de síntese têm sido desenvolvidos na preparação desses catalisadores, destacando-se: a técnica de *two-phase interface hydrolysis* (TPIH) para a preparação de nanocatalisadores  $WO_x/ZrO_2$  [25]; o método combinado de TPIH e síntese utilizando método *template* para a obtenção de nanocatalisadores  $WO_x/ZrO_2$  mesoporosos [26]; método de automontagem via evaporação induzida para preparar  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso [27] e o método de síntese assistida por micro-ondas para a obtenção de  $WO_x/ZrO_2$  nanocristalino [28].

Embora inúmeras técnicas de síntese estejam disponíveis, a preparação de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  é concentrada em dois métodos: a impregnação e a coprecipitação [29,30]. Como consequência, um grande número de trabalhos comparando as características de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados pelos métodos mencionados acima foram reportados nos últimos anos [3,22,31–34]. Os resultados demonstram que os catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$  preparados por coprecipitação apresentam maior acidez e atividade quando comparado com os preparados por impregnação. No entanto, uma das principais desvantagens do método de coprecipitação na preparação desses catalisadores é a perda de tungstênio durante a etapa de síntese [35]. Para evitar essa perda, tratamentos hidrotérmicos e refluxo nos precipitados têm sido adotados, o que acaba tornando o processo longo e dispendioso [36]. Similarmente, a perda de cátions durante a síntese por coprecipitação é também um problema observado nos catalisadores de molibdênio suportados em zircônia ( $MoO_x/ZrO_2$ ) [37] e outros sistemas multicomponentes [38–40]. Dessa forma, o desenvolvimento de uma rota de síntese por coprecipitação que mantenha a composição nominal, evitando a perda de cátions durante a etapa de preparação, ainda é necessária para esses sistemas.

Esta tese, portanto, apresenta o estudo de um novo método de síntese, denominado mistura das suspensões precipitadas (MPS), para a preparação de catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$ . Ainda, o desenvolvimento de um método de síntese que mantenha a composição nominal e prepare catalisadores com alta atividade podem ser destacados como o objetivo principal deste trabalho. A tese encontra-se dividida em duas partes. Na parte I, serão estudados os efeitos das condições de síntese nas características dos catalisadores produzidos pelo método MPS. Nessa parte, serão utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), TEM em alta resolução (HRTEM), fisissorção de  $N_2$ , redução com hidrogênio a temperatura programada (TPR- $H_2$ ) e termodesorção programada de amônia (TPD- $NH_3$ ). Na parte II, a atividade e a estabilidade dos catalisadores serão estudadas frente a reação de ODS. Para isso, será utilizado um combustível modelo contendo 500

ppmw de enxofre na forma de dibenzotiofeno (DBT). A efetividade do método MPS para a obtenção de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  será verificada com base nos resultados de catalisadores contendo a mesma concentração de tungstênio, porém, sintetizados por impregnação e coprecipitação.



## 2 JUSTIFICATIVA

A potencial aplicação do catalisador de  $WO_x/ZrO_2$  a inúmeras reações é a principal motivação para o estudo e desenvolvimento de uma metodologia de síntese que resultem no melhor desempenho desse sistema. De fato, durante as últimas décadas, não apenas o catalisador  $WO_x/ZrO_2$ , mas todo o campo da catálise heterogênea tem visto um enorme crescimento em novos métodos de síntese [19]. Algumas das novas abordagens de síntese são melhorias sobre as técnicas tradicionais de coprecipitação e de impregnação, enquanto outras representam realmente novos métodos. Apesar do elevado número de técnicas atualmente disponíveis, estima-se que mais de 80% dos catalisadores industriais ainda são preparados pelas duas técnicas tradicionais citada acima. Esse domínio é consequência da simplicidade, alta reprodutibilidade, fácil aplicação em larga escala, e, em última análise, maior economia que essas técnicas oferecem [41]. Os catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$  enquadram-se em parte nesse âmbito. Considerando que a aplicação do método de coprecipitação na indústria é inviabilizada devido à perda de cátions durante a síntese, um método para produzir catalisadores ativos como na coprecipitação que mantenha a composição nominal do catalisador como na impregnação mostra-se necessário.

A escolha da reação de ODS para avaliar a eficiência dos catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$  preparados por MPS é atribuída à já estabelecida efetividade desses catalisadores em frente a essa reação [16,17,19,42,43]. Além disso, a reação de ODS, combinada com a adsorção ou extração dos compostos de enxofre oxidados, é considerada uma tecnologia promissora para a redução de enxofre nos combustíveis líquidos derivados do petróleo. Os compostos organossulfurados presentes nesses combustíveis são reconhecidos como substâncias altamente preocupantes, devido à sua capacidade de formar dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) durante a combustão. O  $SO_2$ , na atmosfera, pode provocar sérios danos à saúde e ao meio ambiente [44–46]. Estes compostos de enxofre desempenham, também, um impacto importante na corrosão dos motores a combustão [47]. Além disso, o  $SO_2$  é conhecido por envenenar os catalisadores

utilizados nos veículos para reduzir a emissão de CO e NO<sub>x</sub>, refletindo em um aumento geral da poluição [48].

### 3 OBJETIVOS

O objetivo deste projeto é estudar a adequação da MPS como um novo método de síntese para preparar catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . A ideia é centrada no desenvolvimento de uma técnica que mantenha a composição nominal após a síntese do catalisador e prepare catalisadores ativos para a reação de ODS.

#### 3.1 Objetivos específicos

- Verificar a influência do tempo e da temperatura durante a etapa de mistura das suspensões precipitadas nas características finais do catalisador.
- Verificar os efeitos da concentração de tungstênio e da temperatura de calcinação nas características finais do catalisador.
- Avaliar vantagens/desvantagens do procedimento de síntese proposto sobre o desempenho catalítico em frente a reação de ODS, comparando-o com catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparado pelo método de impregnação.
- Estabelecer relações estrutura-atividade com base nas propriedades físico-químicas dos catalisadores;
- Verificar a estabilidade dos catalisadores.



## **4 APLICAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS CATALISADORES $WO_x/ZrO_2$**

### **4.1 Óxido de tungstênio suportado em zircônia: Um promissor sólido ácido para a catálise heterogênea**

O campo da catálise heterogênea tem recebido cada vez mais atenção nos últimos anos, tanto de uma perspectiva científica como industrial. A sua atual importância fica bem evidente com o Prêmio Nobel de Química de 2007 recebido pelo Prof. Gerhard Ertl, um pioneiro na introdução de técnicas de caracterização superficial de catalisadores sólidos. Os seus trabalhos levaram a uma profunda compreensão de como as reações químicas ocorrem sobre as superfícies dos sólidos [49]. Atualmente, a catálise heterogênea tem um enorme impacto na economia mundial, uma vez que entre 80 a 85% dos processos de fabricação química utilizam catalisadores. Esses catalisadores também são essenciais na conversão de resíduos perigosos em produtos menos prejudiciais, como, por exemplo, no sistema de escape do automóvel. Além disso, a catálise heterogênea também é uma disciplina acadêmico-científica, onde mesmo pequenos avanços podem ter um impacto significativo na sociedade. Assim, por menor que seja o progresso no campo da catálise heterogênea, ele terá um impacto econômico e ambiental positivo, devido à sua enorme escala de aplicações comerciais.

Entre os materiais utilizados como catalisadores heterogêneos, um destaque deve ser aos sólidos ácidos. Esses materiais, em particular, possuem sítios ativos que podem ser direcionados para aplicações específicas, podem apresentar alta área superficial, estabilidade térmica e química e, acima de tudo, apresentam menor impacto ambiental quando comparados aos compostos utilizados na catálise homogênea. Como consequência, sólidos ácidos estão cada vez mais sendo considerados na substituição de ácidos minerais e líquidos ácidos comumente utilizados como catalisadores homogêneos (exemplo;  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ , etc.). Alguns sólidos ácidos amplamente utilizados como catalisadores são as zeólitas, heteropoliácidos, argilas e os óxidos metálicos. Esse último apresenta grande aplicação, quer como suporte para materiais cataliticamente ativos, quer como fase ativa em catalisadores. Entre os

catalisadores de óxidos metálicos, um destaque deve ser dado ao  $WO_x/ZrO_2$ , por apresentar forte acidez, alta estabilidade sob condições redutoras, baixa perda das espécies ativas durante a reação e fácil regeneração [3].

Quase três décadas após Hino e Arata [50] demonstrarem pela primeira vez a eficiência dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  em frente à reação de isomerização de alcanos, vários trabalhos avaliando a efetividade desses catalisadores tem sido reportados na literatura. Alguns deles objetivaram a exploração das características do catalisador e as condições durante a reação de isomerização, retirando qualquer dúvida quanto a alta atividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  em frente a essa reação. Santiesteban et al, [3] por exemplo, demonstrou que os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  são quatro ordens de grandeza mais ativos para a isomerização do n-pentano do que os catalisadores comerciais de zeólitas  $\beta$ . Outras reações em fase gasosa nas quais os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  também mostram-se altamente efetivos e podem ser destacadas são a redução catalítica seletiva (SCR) do óxido de nitrogênio ( $NO_x$ ) usando amônia [10] e SCR do  $NO_x$  usando CO [51].

Reações em fase líquida utilizando catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  também foram realizadas nos últimos anos, destacando-se as importantes reações de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel [7,9,52]. Lopez et al. [53] observaram que a atividade dos sítios nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  são comparáveis aos do  $H_2SO_4$ . Tal comparação é devido ao  $H_2SO_4$  ser comumente utilizado para as reações de esterificação e transesterificação. O uso desses líquidos ácidos provoca grandes efeitos colaterais, como; alta corrosão dos componentes metálicos e dificuldade de separação, além de aumentarem o custo de produção por não serem reutilizáveis [54]. A potencial capacidade de substituição de líquidos ácidos como  $H_2SO_4$  e o  $H_3PO_4$  pelos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  foi recentemente demonstrado por Zhang et al. [55] durante a síntese do ácido acetilsalicílico, um composto anti-inflamatório e principal componente da aspirina. Outras reações em fase líquida na qual os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  se apresentam altamente efetivos e merecem destaque são; hidratação do cicloexeno [15], hidrólise da celobiose [11], conversão da frutose em 5-hidroxiacetilfurfural [56], alquilação do catecol com álcool terc-butílico [14],

conversão da celulose em 2,5 hexanediona [57], síntese do ácido levulínico [27] e oxidação de compostos organossulfurados [16,17,19,42].

## **4.2 A utilização de catalisadores $WO_x/ZrO_2$ na reação de ODS**

Na seção anterior foi demonstrado o elevado número de reações nas quais os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  possuem efetividade. Entre as reações descritas, uma atenção deve ser dada a reação de ODS, uma vez que essa reação será utilizada durante o estudo da atividade dos catalisadores preparados pelo método de MPS.

### **4.2.1 Dessulfurização oxidativa: Um processo promissor para remoção de compostos organossulfurados refratários**

Para atender os atuais limites de teor de enxofre estabelecido pelas agências regulamentadoras, as refinarias de petróleo vêm se deparando com dois grandes desafios. O primeiro encontra-se na qualidade das fontes de petróleo. Com a crescente demanda de exploração, a parte mais viscosa do petróleo remanescente possui uma maior concentração de enxofre [58]. Conseqüentemente, os processos para a remoção de enxofre deverão possuir uma maior efetividade. Esta maior eficiência esbarra no segundo desafio. O atual processo para a remoção de enxofre utilizado nas refinarias, a hidrodessulfurização (HDS), é altamente eficiente na remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos. No entanto, apresenta limitações em relação a remoção de enxofre de compostos sulfurados aromáticos alquilados [59,60]. A Figura 4.1 apresenta alguns desses compostos, os quais são comumente conhecidos como compostos organossulfurados refratários. Vale destacar que os últimos 400 ppm de enxofre existentes nos combustíveis derivados do petróleo encontram-se essencialmente sob a forma desses compostos [61,62]. A remoção dessa fração pelo processo de HDS exige que condições severas sejam utilizadas, como: altas temperaturas (300 – 450°C), altas pressões de hidrogênio (200 a 300 atm), bem como catalisadores mais ativos. Essas condições, além de provocar uma diminuição na octanagem do combustível, tornam o processo de HDS extremamente dispendioso [63].

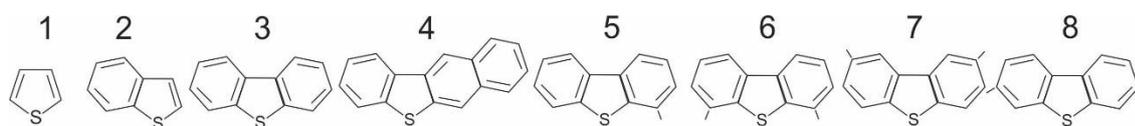


Figura 4.1 - Compostos organossulfurados refratários presentes nos combustíveis derivados do petróleo [64]. Onde: (1) tiofeno (Th); (2) benzotiofeno (BT); (3) dibenzotiofeno; (4) benzo(*b*)nafta 2,3-tiofeno; (5) 4-metildibenzotiofeno; (6) 4,6-dimetildibenzotiofeno; (7) 2,8-dimetil dibenzotiofeno; (8) 3,7-dimetildibenzotiofeno.

Avanços significativos foram realizados nos últimos anos no desenvolvimento de processos complementares ao HDS para a quase completa remoção de enxofre nos combustíveis líquidos (< 15 ppm). Esses processos, possuem como principal objetivo a remoção dos compostos altamente refratários sob condições menos severas que as que seriam necessárias no processo HDS. Alguns dos processos que merecem destaque são a ODS [65]; biodessulfurização [66]; dessulfurização por adsorção [67] e dessulfurização extrativa [68]. Entre esses, a ODS vem sendo considerada uma das mais promissoras devido à sua alta eficiência de dessulfurização sob condições de reação moderadas (pressão de 1 atm e temperaturas menores que 100 °C). Além disso, compostos organossulfurados refratários, conforme apresentados na Figura 4.1, são facilmente removidos pelo processo de ODS, possibilitando a produção de combustíveis com concentrações de enxofre < 10 ppm [46], ou até a completa dessulfurização (ausência de enxofre) [69].

O processo de ODS geralmente ocorre em duas etapas. Inicialmente, os compostos sulfurados aromáticos são oxidados pela adição de oxigênio ao enxofre formando um grupo sulfóxido, o qual é oxidado novamente formando um composto sulfona. Posteriormente, a sulfona - que é altamente polar - é removida por extração, adsorção ou destilação [70]. A Figura 4.2(a) apresenta as duas etapas envolvidas durante o processo de dessulfurização de um óleo diesel contendo moléculas de DBT. A reação de oxidação do DBT para dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é apresentado na Figura 4.2 (b). Para este exemplo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é utilizando, no entanto, outros componentes tais como ozônio, hidroperóxido de t-butilo (t-BuOOH) e hipoclorito de t-butilo (t-

BuOCl) podem também ser utilizados como agentes oxidantes no processo de ODS.

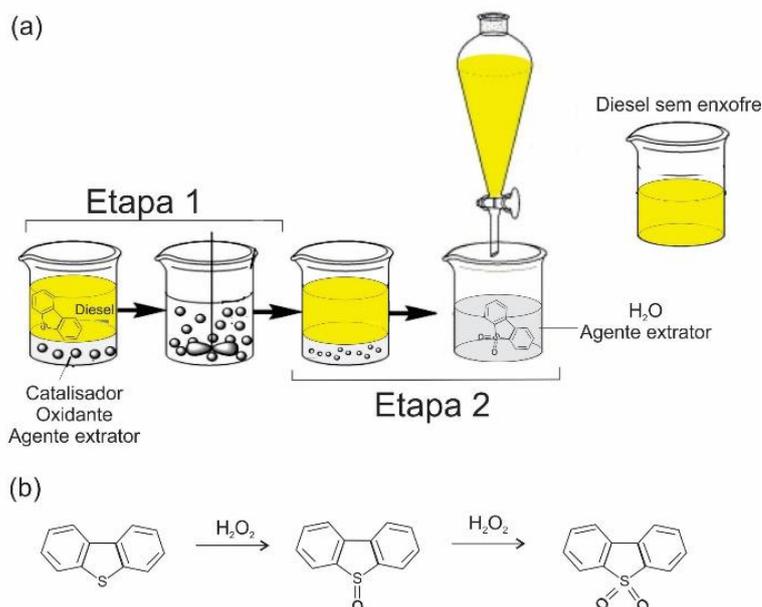


Figura 4.2 - (a) Representação das etapas de oxidação (etapa 1) e separação/extração (etapa 2) durante o processo de ODS; (b) sequência da reação durante a oxidação do DBT para DBTO<sub>2</sub>. Adaptado das referências [71,72].

A elevada capacidade de oxidação dos compostos organossulfurados refratários durante a reação de ODS é consequência da densidade eletrônica dos seus átomos de enxofre. Pode-se usar como exemplo os seguintes compostos: Th, BT, DBT e 4,6-DMDBT, que apresentam densidade eletrônica de 5,696, 5,739, 5,758 e 5,760, respectivamente [73]. A facilidade de oxidação e remoção durante o processo de ODS aumenta na seguinte ordem: 4,6-DMDBT > DBT > BT > Th, demonstrando que quanto maior a densidade eletrônica do composto, mais fácil ele será oxidado durante o processo de ODS. Essa sequência é inversa à encontrada quando o processo de HDS é utilizado. A razão para isto é justamente a densidade eletrônica, na qual, quanto maior o seu valor, maior será o impedimento histórico, que é responsável por dificultar a dessulfurização [74]. Portanto, a ODS é vista como um processo complementar ao HDS, uma vez que compostos organossulfurados que são facilmente removidos por esse último processo não são facilmente oxidados durante o processo de ODS.

Por fim, vale destacar que embora a reação de ODS tenha sido relatada na literatura pela primeira vez em 1954 [75], pouca atenção foi dada até as atuais regulamentações terem sido impostas. A Figura 4.3 apresenta a evolução de publicações sobre ODS nos últimos anos (busca na base de dados Scopus com a palavra *oxidative desulfurization*). Fica evidente, o crescente número de publicações após o ano de 2000, ano no qual o limite admissível de enxofre nos combustíveis passou a ser drasticamente reduzido.

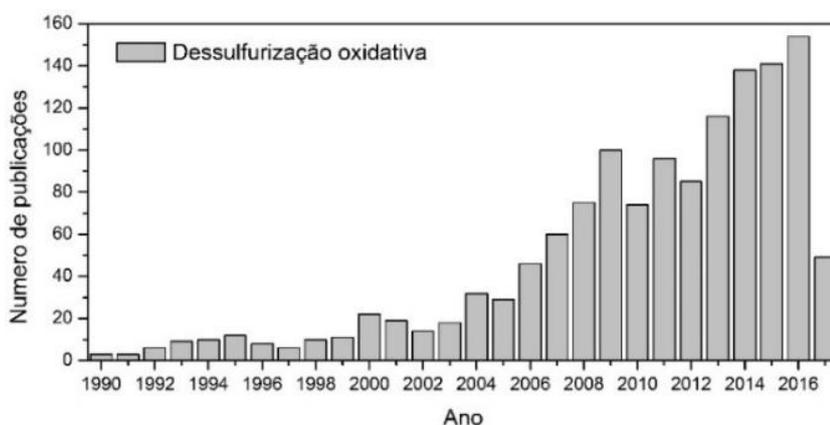


Figura 4.3 - Evolução do número de artigos publicados sobre a reação de ODS nos últimos anos (autoria própria).

#### 4.2.2 Remoção de compostos organossulfurados pela reação de ODS utilizando catalisadores $WO_x/ZrO_2$

Em geral, os catalisadores para a reação de ODS podem ser divididos em quatro grupos principais; (i) heteropoliácidos, (ii) ácidos orgânicos, (iii) líquidos iônicos e (iv) óxidos suportados. Entre esses, uma atenção tem sido dada para à ultima classe, com destaque para os óxidos de  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $MoO_3$  e  $WO_3$  suportados em  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  ou  $ZrO_2$ . Segundo Sanderson et al. [76], na presença do precursor e de um oxidante (i.e.  $H_2O_2$ ,  $t-BuOOH$ ), os metais dos grupos 5 e 6 em seus estados de maior oxidação produzem peróxidos metálicos complexos, que são eficientes catalisadores para reações de oxidação. Ainda, esses catalisadores apresentam baixa lixiviação e são facilmente regenerados. Fatores esses que os tornam ainda mais atraentes para utilização industrial.

O uso de catalisadores de tungstênio suportado para a reação de ODS tem sido amplamente estudado nos últimos anos [16,17,19,42,43,77,78]. Torres-García et al. [43] foram os primeiros a demonstrar a efetividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  em frente a reação de ODS. Os autores prepararam os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio, impregnando o hidróxido de zircônio ( $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$ ) com uma solução aquosa de metatungstato de amônio e calcinando a 800 °C. A impregnação sobre  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  e não diretamente sobre a  $ZrO_2$  é um dos fatores responsáveis pela alta atividade desses catalisadores [79]. Os autores buscaram criar uma relação entre a eficiência do catalisador  $WO_x/ZrO_2$  com a densidade de átomos de tungstênio superficial ( $\rho W_{sup}$ ). Os resultados demonstraram que uma completa dessulfurização de um combustível modelo contendo DBT foi alcançada, após 30 min à temperatura de 60 °C, quando catalisador apresentou uma  $\rho W_{sup}$  de 12 W nm<sup>-2</sup>. Para compreender esse comportamento, foi explorada, posteriormente, a dependência da atividade catalítica com as espécies presentes e a acidez superficial [17,19]. Os resultados demonstraram que catalisadores contendo politungstatos e/ou nanopartículas de  $WO_{3-x}$  ancoradas sobre a superfície da  $ZrO_2$  apresentam-se muito mais eficientes do que catalisadores contendo monotungstatos dispersos e estruturas tridimensionais de  $WO_3$ . Ainda, a eficiência catalítica do  $WO_x/ZrO_2$  em frente à reação de ODS é favorecida pelo aumento da densidade superficial de sítios ácidos de Brønsted.

A eficiência da conversão do BT para bezotiofeno sulfona (BTO2) durante a reação de ODS utilizando catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  calcinados em diferentes temperaturas foi recentemente reportada [42]. Baseando-se nos resultados de espectroscopia Raman, os autores atribuíram a máxima conversão do BT à presença de espécies de politungstatos dispersos sobre a superfície do suporte, bem como à mínima concentração de  $WO_3$  cristalino. Ainda, uma adequada razão entre  $H_2O_2$  e enxofre (O/S) deve ser estabelecida para que uma alta eficiência na oxidação de moléculas como Th e DBT seja alcançada. De fato, Caero et al. [80] demonstram que a decomposição térmica do  $H_2O_2$  - quando em excesso - leva à formação de água, que acaba inibindo a reação de ODS.

### 4.3 Relação entre as características do catalisador $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ e sua atividade

#### 4.3.1 Efeito da cristalinidade e da estrutura polimórfica do $\text{ZrO}_2$ sobre a atividade catalítica

A dependência das características do suporte com a atividade dos catalisadores de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  foi sempre um questão de grande interesse entre os pesquisadores [3,81–83]. Lebarbier et al. [84], por exemplo, estudaram o efeito do precursor do suporte na eficiência do catalisador  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  em frente a reações de desidratação de 2-propanol e isomerização de n-hexano. Para isto, os autores impregnaram  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  e  $\text{ZrO}_2$  cristalino com soluções de metatungstato de amônio - de forma a obter catalisadores com diferente concentração de tungstênio - e calcinaram a 800 °C. Utilizando os resultados de DRX e atividade catalítica, chegaram à conclusão que, para um mesmo valor de  $\rho W_{\text{sup}}$ , ambas as séries de catalisadores darão origem a uma similar fração volumétrica de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal (t- $\text{ZrO}_2$ ) e atividade catalítica. Deve ser destacado, no entanto, que o “ $\text{ZrO}_2$  cristalino” utilizado pelos autores como precursor do suporte, foi obtido através da calcinação do  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  em baixa temperatura (500 °C), sendo que evidências concretas para a completa natureza cristalina desse suporte não pode ser determinada apenas com DRX. Com o objetivo de esclarecer o efeito do suporte sobre a atividade catalítica, Ross-Medgaarden et al. [83] realizaram experimentos similares utilizando  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  e  $\text{ZrO}_2$  cristalino como precursores do suporte. A atividade catalítica em função da fração volumétrica de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica (m- $\text{ZrO}_2$ ) para os dois grupos de catalisadores (i.e. obtido inicialmente do  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  e  $\text{ZrO}_2$  cristalino) demonstrou que a presença da fase m- $\text{ZrO}_2$  não afeta a atividade do catalisador (Figura 4.4). No entanto, os catalisadores preparados a partir da impregnação sobre o  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  apresentaram maior atividade quando comparados com os preparados a partir da impregnação sobre o  $\text{ZrO}_2$  cristalino. Tal resultado indicou a importância do óxido de zircônio amorfo ( $\text{ZrO}_x$ ) no desenvolvimento de catalisadores de  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  ativos. O papel crucial do  $\text{ZrO}_x$  amorfo foi anos mais tarde entendido estar relacionado à formação de sítios catalíticos mais ativos.

Neste caso, a formação de clusters distorcidos de óxido de tungstênio contendo zircônio ( $Zr-WO_x$ ), no qual  $Zr^{4+}$  são fornecidos pelo  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  durante a calcinação [85]. A formação desses clusters será mais bem discutida na seção 4.5.4.

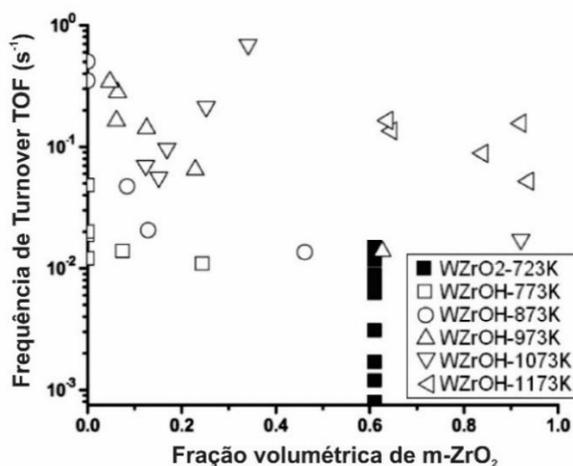


Figura 4.4 - Dependência da atividade catalítica em função da fração volumétrica de m-ZrO<sub>2</sub> em frente à reação de desidratação do metanol para duas séries de catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Os catalisadores WZrOH (■) foram sintetizados utilizando ZrO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub> como precursor do suporte e calcinados em diferentes temperaturas, enquanto o catalisador WZrO<sub>2</sub> (símbolos abertos) foi sintetizado utilizando ZrO<sub>2</sub> cristalino e calcinado a 450 °C. Adaptado da referência [83].

#### 4.3.2 Dependência das características do suporte de ZrO<sub>2</sub> com a presença de óxido de tungstênio

É evidente, em todos os trabalhos na literatura, a influência da concentração de tungstênio e temperatura de calcinação nas características do suporte de ZrO<sub>2</sub>. Pode-se destacar inicialmente a dependência da área superficial e concentração da fase t-ZrO<sub>2</sub>. Barton et al. [86] demonstraram que a cristalização do ZrO<sub>2</sub> é fortemente influenciada quando seu precursor, o ZrO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub>, possui espécies WO<sub>x</sub> ancoradas sobre a sua superfícies. Uma série de resultados obtidos pelos autores pode ser visualizada na Figura 4.5. Para uma determinada temperatura de calcinação, ambas – fração volumétrica da fase t-ZrO<sub>2</sub> e área superficial – aumentam para maiores concentrações de

óxido de tungstênio (Figura 4.5 a e b, respectivamente). Isto demonstra que a presença de óxido de tungstênio ajuda a estabilização da fase metaestável t-ZrO<sub>2</sub> a temperatura ambiente e retarda o processo de sinterização em alta temperatura. Os autores também observaram uma saturação quando altas concentrações de WO<sub>3</sub> são utilizadas (Figura 4.5 c e d). Nestas condições, as espécies superficiais de WO<sub>x</sub> aglomeram-se e formam nanopartículas de WO<sub>3</sub>, que apresentam baixa efetividade quanto a inibição da sinterização.

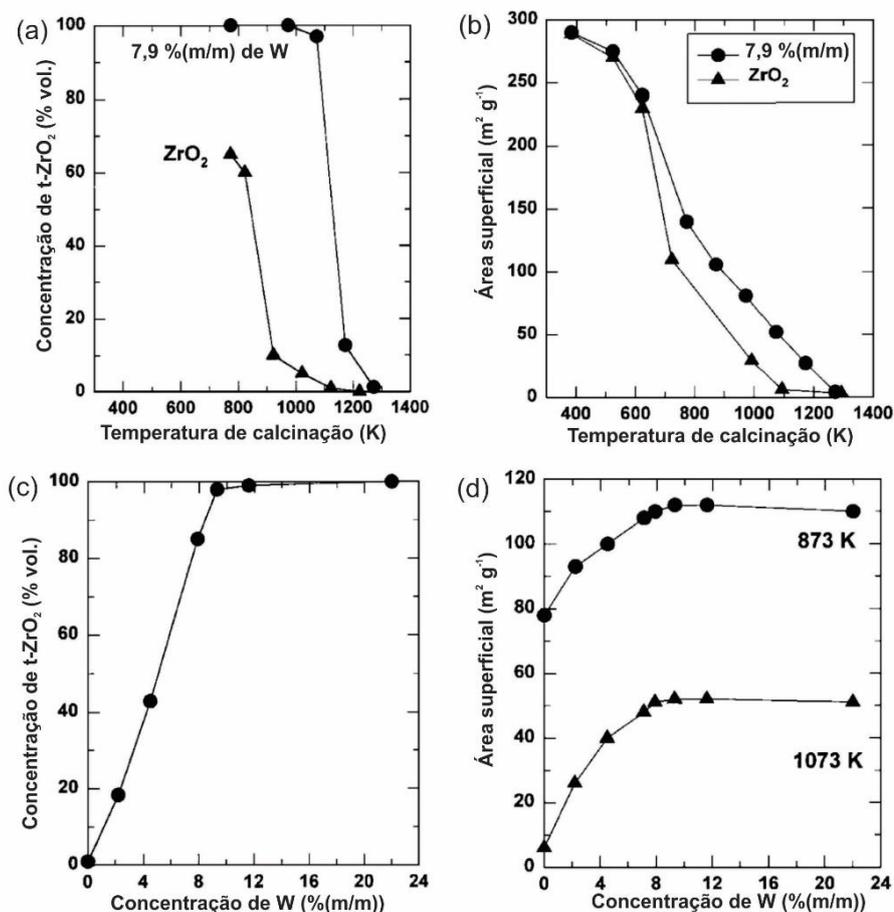


Figura 4.5 - (a) Concentração de t-ZrO<sub>2</sub>; (b) área superficial do suporte puro (ZrO<sub>2</sub>) e de um catalisador WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> contendo 7,9 % (m/m), ambos calcinados em diferentes temperaturas; (c) Concentração de t-ZrO<sub>2</sub> para uma série de catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e calcinado a 1073 K; (d) Efeito da concentração de tungstênio sobre a área superficial de catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> contendo 7,9 % (m/m) calcinados a 873 e 1073 K (Adaptado da referência [86]).

### 4.3.3 Dependência da atividade dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$ com a densidade superficial de $WO_x$ e com a temperatura de calcinação

Em geral, a atividade dos catalisadores suportados é um tanto sensível à temperatura de calcinação e à concentração do componente ativo (neste caso, óxido de tungstênio). Tem sido notado que a temperatura adequada para a obtenção de catalisadores com máxima atividade irá depender fortemente da concentração de tungstênio (Figura 4.6a). Similarmente, para uma específica temperatura de calcinação, há uma concentração de tungstênio ótima no qual irá produzir um catalisador com maior atividade (Figura 4.6b) [86,87]. Como discutido na seção anterior, a área superficial dos catalisadores também depende de ambos os fatores temperatura de calcinação e concentração de tungstênio (Figura 4.5 b e c). Barton et al. [86], no entanto, demonstraram que quando a concentração de tungstênio é normalizada pela área superficial do catalisador (i.e.  $\rho W_{sup}$ ), a atividade catalítica apresenta um comportamento único, indiferente da concentração de tungstênio. Um exemplo da dependência da atividade como função da  $\rho W_{sup}$  pode ser observado na Figura 4.7a para a reação de isomerização do o-xileno. Pode-se notar que indiferente da concentração de tungstênio, a máxima atividade – expressa com taxa de turnover (TOR) – encontra-se em valores de  $\rho W_{sup}$  semelhante. Comportamento similar também é observado quando a atividade dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas é normalizada em função da  $\rho W_{sup}$  (Figura 4.7b). Estes resultados indicam que a natureza das espécies  $WO_x$  superficiais é fortemente controlada pela  $\rho W_{sup}$ . Esta dependência ficará bem clara na seção 4.5.4.

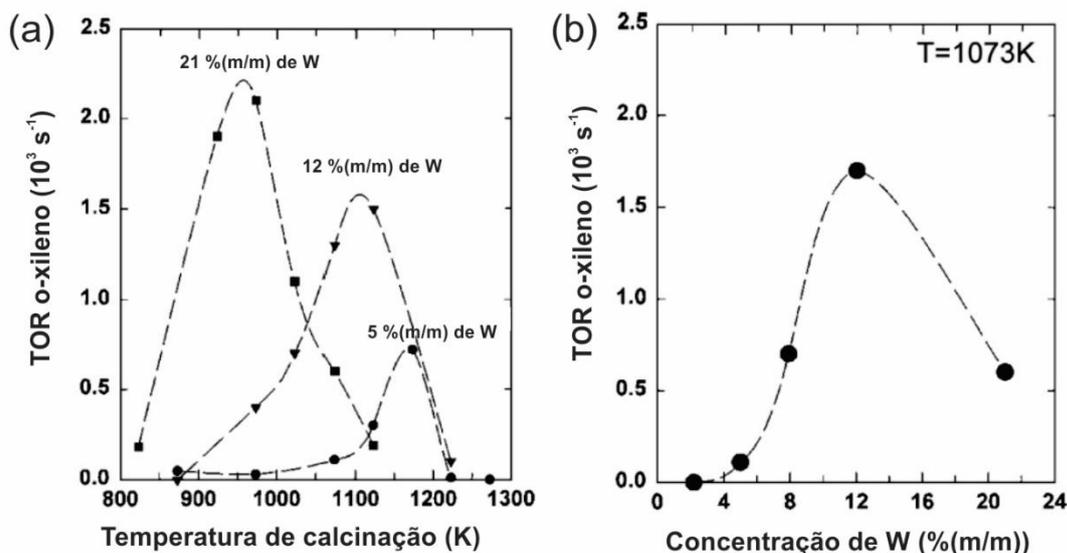


Figura 4.6 - Isomerização do o-xileno (em TOR) em função da (a) temperatura de calcinação para catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e (b) da concentração de tungstênio para uma mesma temperatura de calcinação (Adaptado da referência [86]).

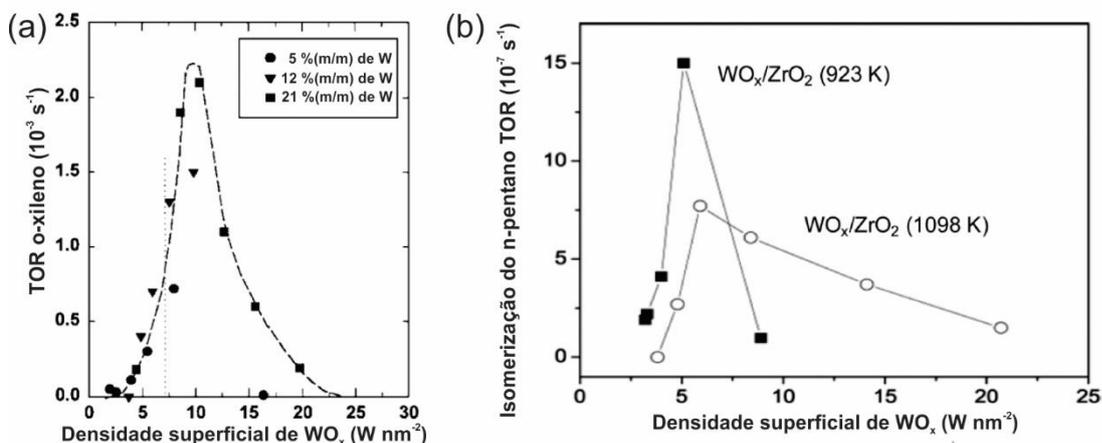


Figura 4.7 - (a) Taxa de turnover para a reação de isomerização do o-xileno em função da  $\rho W_{\text{sup}}$  para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  contendo diferentes concentrações de tungstênio (Adaptado da referência [86]); (b) Dependência da isomerização do n-pentano em função da  $\rho W_{\text{sup}}$  para duas séries de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  calcinados a 923 e 1098 K (Adaptado da referência [81]).

Os resultados apresentados por Barton et al. [86] demonstram uma máxima atividade para a isomerização do ortoxileno em valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  próxima a  $9,5 \text{ W nm}^{-2}$  (Figura 4.7 a). É importante destacar que valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  menores foram observados para outras reações, como por exemplo; desidratação do 2-butanol [88], no qual a máxima atividade é observada em catalisadores contendo  $\rho W_{\text{sup}}$  próxima a  $7,4 \text{ W nm}^{-2}$  e reação de ODS [17], no qual os catalisadores contendo  $\rho W_{\text{sup}}$  próxima a  $7 \text{ W nm}^{-2}$  apresentam máxima atividade. Scheithauer et al. [81] por sua vez, observaram uma máxima atividade para isomerização do n-pentano em catalisadores contendo  $\rho W_{\text{sup}}$  próxima a  $5,2 \text{ W nm}^{-2}$ . Além disso, os autores demonstraram que, para um mesmo valor de  $\rho W_{\text{sup}}$ , o aumento da temperatura de calcinação diminui a atividade (ver Figura 4.7 b). Esta dependência também foi observado por Soultanidis et al.[89].

Duas diferentes metodologias são atualmente utilizadas para a quantificação da atividade de catalisadores suportados. Geralmente ela pode ser expressa em (i) taxa de reação por grama ou átomo do componente ativo ou (ii) taxa de reação por sítio ativo. Quando a reação é normalizada pela carga total do componente ativo, ela é usualmente denominada de taxa de turnover (TOR), no qual expressa o número de moléculas que estão reagindo por átomo do componente ativo por segundo. A TOR é comumente utilizada [81,86,90,91], e serve como uma simples e razoável metodologia para medir a atividade catalítica quando o componente ativo encontra-se completamente disperso ou exposto sobre a superfície do suporte. Dessa forma, quando grandes partículas do componente ativo é formado, a atividade catalítica dos sítios ativos superficiais pode ser superestimada quando TOR é utilizado, uma vez que a reação catalítica ocorre apenas nos sítios superficiais expostos [92]. Na outra metodologia denominada de frequência de turnover (TOF), conforme demonstrado por Boudart [93], a taxa de reação é normalizada pelo número de sítios ativos expostos na superfície do catalisador. O número de sítios pode ser medido utilizando técnicas de adsorção com moléculas sondas (exemplo; TPD-NH<sub>3</sub>) [83,92].

A atividade expressa em TOF pode apresentar valores consideravelmente diferentes das calculadas em TOR quando o componente ativo catalítico encontra-se pouco disperso sobre o suporte. Um exemplo da diferença entre TOF e TOR foi demonstrado por Kim et al. [92] e pode ser observado na Figura 4.8. Os valores de TOF são calculados com base nos sítios expostos, no qual é considerado a medida real da atividade catalítica e pode ser prontamente utilizado para propósitos comparativos entre catalisadores. O comportamento encontrado para o TOR é diferente do encontrado quando a atividade catalítica é apresentada como TOF. A razão para a máxima atividade observada na curva de TOR próximo a  $\rho W_{\text{sup}}$  entre 7 e 9  $\text{W nm}^{-2}$  é explicada pela formação de partículas de  $\text{WO}_3$  cristalina. Neste caso, a TOR não discrimina entre sítios expostos na superfície e no interior das nanopartículas. Consequentemente, os valores de TOR irão diminuir, uma vez que a maioria dos átomos se encontram no interior da partícula e não formando sítios ativos. A TOF, por sua vez, normaliza a taxa de reação pelos sítios expostos. A utilização dos valores de TOF é considerada a melhor alternativa para a quantificação da atividade catalítica [93].

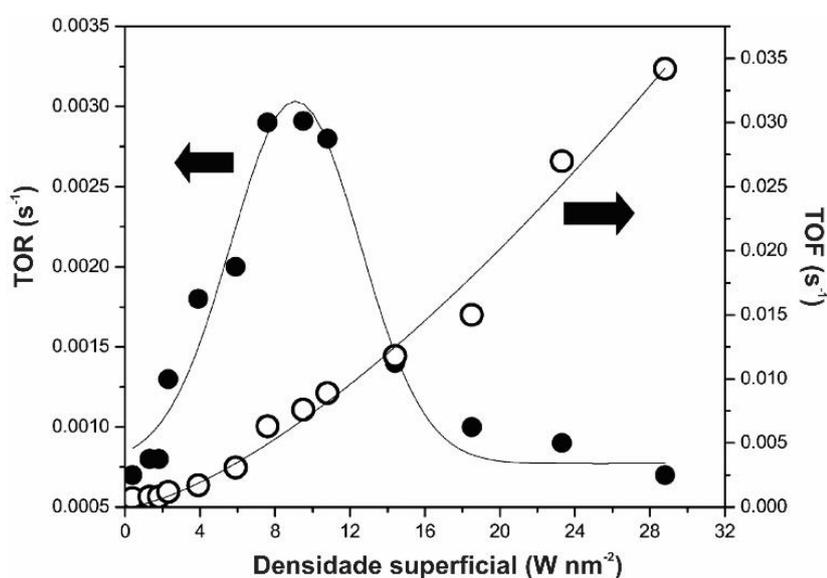


Figura 4.8 - Comparação da atividade catalítica para a desidratação do metanol em termos do (●) TOR e (○) TOF para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  contendo diferentes valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  (adaptado da referência [92]).

#### 4.4 Formação das espécies $WO_x$ sobre a superfície do suporte de $ZrO_2$

A literatura revisada até o momento demonstra a dependência da atividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com a  $\rho W_{sup}$ . Logo, fica evidente a importância da caracterização estrutural dos catalisadores como função deste parâmetro. Um primeiro conceito que deve ser enfatizado é o de cobertura em uma monocamada. Este termo é amplamente utilizado nos catalisadores de óxido metálicos suportados para descrever a máxima dispersão do componente ativo sobre a superfície do suporte. Por definição, uma monocamada é uma camada única e compacta de átomos ou moléculas sobre uma superfície. Abaixo de uma monocamada, o componente do óxido metálico ativo é geralmente esperado estar altamente disperso na forma de espécies isoladas (conhecida como monotungstatos ou espécies 1D) ou espécies polimerizadas (conhecida como politungstatos ou espécies 2D) [82]. Acima da cobertura em monocamada, nanopartículas de  $WO_3$  (nanopartículas 3D) são formadas sobre a superfície do suporte [81,82,92,94]. Três principais aproximações são comumente utilizadas para determinar a concentração de tungstênio - em  $\rho W_{sup}$  - necessária para a formação de uma cobertura em monocamada de  $WO_x$  sobre a superfície do  $ZrO_2$ : (i) determinação experimental da transição de espécies superficiais 2D para nanopartículas 3D utilizando técnicas espectroscópicas; (ii) estudos com sondas químicas e; (iii) cálculos teóricos. Uma discussão para cada metodologia é apresentada nas próximas seções.

##### 4.4.1 Determinação da formação de uma cobertura em monocamada utilizando técnicas espectroscópicas

A transição de espécies superficiais 2D para nanopartículas 3D tem sido estudada utilizando espectroscopia Raman. A seleção desta técnica é devido a sua sensibilidade à presença de espécies  $WO_x$  de diferentes naturezas. Utilizando a intensidade normalizada das bandas Raman das espécies  $WO_x$  e  $WO_3$  cristalino em função da  $\rho W_{sup}$  nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ , Kim et al. [92] observaram que a intensidade da banda Raman para as espécies superficiais  $WO_x$  aumenta linearmente com a  $\rho W_{sup}$  até valores próximos a  $\sim 4,5 W \text{ nm}^{-2}$  e

se mantem constante para maiores valores. Acima de  $4,5 \text{ W nm}^{-2}$ , no entanto, a intensidade das bandas Raman para as nanopartículas de  $\text{WO}_3$  aumentam linearmente com o aumento da  $\rho W_{\text{sup}}$ . Os autores sugeriram que o patamar para a intensidade das bandas das espécies  $\text{WO}_x$  é um indicativo que a superfície do  $\text{ZrO}_2$  está saturada dessas espécies e que, portanto, uma cobertura em monocamada foi alcançada. Seus resultados podem ser visualizados na Figura 4.9. Utilizando metodologia semelhante, Barton et al. [82] demonstraram que, para um catalisador  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  ativo, a razão entre a intensidade das bandas Raman  $\text{WO}_x/\text{WO}_3$  começam a aumentar linearmente a partir de densidades de  $4 \text{ W nm}^{-2}$ , indicando que a formação de uma cobertura em monocamada ocorre próximo a esse valor.

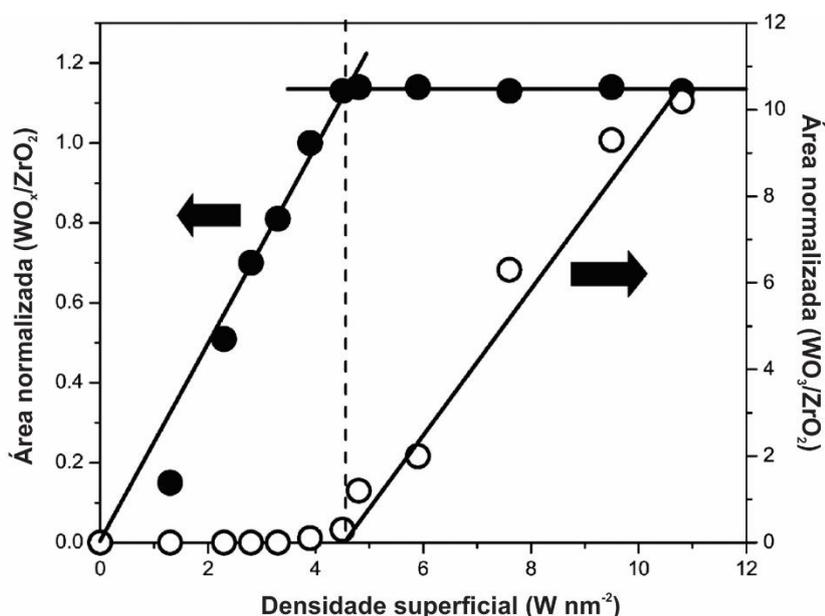


Figura 4.9 - Intensidade normalizada das bandas Raman das espécies superficiais  $\text{WO}_x$  ( $1000 - 1020 \text{ cm}^{-1}$ ) e partículas cristalinas  $\text{WO}_3$  ( $805 \text{ cm}^{-1}$ ) como função da  $\rho W_{\text{sup}}$  para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . Normalização foi realizada utilizando a banda  $471 \text{ cm}^{-1}$  da  $\text{ZrO}_2$ . A linha tracejada indica a densidade superficial correspondente a de uma cobertura em monocamada (adaptado da referência [92]).

A formação de uma cobertura em monocamada também tem sido estimada utilizando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

Esta técnica permite distinguir as espécies  $WO_x$  2D das NPs de  $WO_3$  3D [95]. Segundo os dados obtidos por Ross-Medgaarden et al. [95], a formação de NPs de  $WO_3$  3D ocorre em densidades aproximadas de  $5 W nm^{-2}$ . Um outro estudo também buscou verificar a formação de uma monocamada, no entanto, utilizando espectroscopia UV-Vis [82]. O band gap ótico ( $E_g$ ), no qual reflete o tamanho do domínio das espécies  $WO_x$ , no entanto, não é particularmente sensível à transição estrutural das espécies 2D para 3D que ocorre após a formação de uma cobertura em monocamada. Apenas quando as medidas de UV-Vis são combinadas com outras técnicas espectroscópicas que a transição das espécies 2D para 3D pode ser determinada [92,95]. Embora a técnica de DRX também tem sido utilizada para a identificação de fases quando nanopartículas de  $WO_3$  3D estão presentes, ela não permite detectar nanopartículas menores que 3 nm, que nucleiam durante a transição 2D para 3D após a formação de uma cobertura em monocamada. Desta forma, não é surpresa que resultados de DRX começam a apresentar picos referentes a nanopartículas de  $WO_3$  3D somente em densidades de  $6,2 W nm^{-2}$ , valor acima de  $4-5 nm^{-2}$  estimado pelas técnicas de XPS, espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho [22]. Logo, estas últimas técnicas são mais sensíveis e adequadas para esse propósito e todas dão fortes indícios que a cobertura em monocamada de espécies de  $WO_x$  sobre  $ZrO_2$  corresponde a densidade entre 4 a  $5 W nm^{-2}$ , sendo, portanto, a densidade de  $4,5 W nm^{-2}$  a mais aceita para os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ .

#### **4.4.2 Determinação da formação de uma cobertura em monocamada utilizando sondas químicas**

A densidade superficial para a formação de uma cobertura em monocamada nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  também pode ser determinada por meio de moléculas sondas [90,96,97]. Por exemplo, utilizando quimissorção de CO a 77 K, que são moléculas sondas para sítios  $Zr^{4+}$  expostos, e posterior análise por espectroscopia no infravermelho, Ferraris et al. [97] observaram que a cobertura superficial de CO alcança um mínimo em densidade de  $4,7 W nm^{-2}$ . Os autores atribuíram esse mínimo à formação de uma monocamada de  $WO_x$

no qual cobriu a maioria dos sítios expostos do suporte de  $\text{ZrO}_2$ . Com uma metodologia semelhante, no entanto utilizando  $\text{CO}_2$ , outros autores tem observado um mínimo para densidade igual a  $4,5 \text{ W nm}^{-2}$  [82,90,96].

#### **4.4.3 Determinação da formação de uma cobertura em monocamada utilizando cálculos teóricos de estrutura $\text{WO}_x$ hipotéticas**

A densidade superficial de tungstênio para a formação de uma cobertura em monocamada também tem sido estimada utilizando estruturas teóricas de  $\text{WO}_x$  presente sobre a superfície do  $\text{ZrO}_2$ . Assumindo que as espécies de tungstênio se encontram na forma de oxianions de tungstênio ( $[\text{WO}_4]^{2-}$ ) ancorados sobre a superfície do  $\text{ZrO}_2$ , foi estimado que a  $\rho W_{\text{sup}}$  para a formação de uma cobertura em monocamada corresponderia a  $3,6 \text{ W nm}^{-2}$  [3,98]. Um outro estudo calculou a cobertura em monocamada seria formada em  $\rho W_{\text{sup}}$  próxima a  $4,3 \text{ W nm}^{-2}$  [31]. Neste caso, os autores assumem um modelo bidimensional empacotado de unidades estruturais monométricas, no qual ocupam uma área de  $23 \text{ \AA}^2$ . Com metodologia similar, no entanto, utilizando como base unidades dimensionais  $\text{WO}_6$  com as mesmas dimensões das encontradas na estrutura de  $\text{WO}_3$  cristalino, uma densidade de  $\sim 7 \text{ W nm}^{-2}$  foi calculada na formação de uma cobertura em monocamada [86]. É evidente a discrepância dos valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  para a formação de uma cobertura em monocamada para cada metodologia assumida. Essa diferença nos cálculos teóricos pode ser atribuída à: (i) estruturas superficiais de  $\text{WO}_x$  idealizadas que não representam as espécies  $\text{WO}_x$  presentes sobre a superfície da  $\text{ZrO}_2$  e, (ii) a forma como as espécies  $\text{WO}_x$  estão ancoradas sobre a superfície do  $\text{ZrO}_2$  são ignoradas (por exemplo, o número de ligações W-O-Zr e o comprimento das ligações W=O, W-O-W e W-O-Zr), bem como o impedimento histórico e a repulsão entre espécies superficiais  $\text{WO}_x$  vizinhas.

Os vários valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  para a formação de uma cobertura em monocamada reportados na literatura são sumarizados na Tabela 4.1. Os valores determinados experimentalmente indicam que a cobertura em monocamada de espécies  $\text{WO}_x$  corresponde a densidades entre  $4 - 5 \text{ W nm}^{-2}$ ,

sendo o valor médio de  $4,5 \text{ W nm}^{-2}$  o mais aceitável. Os únicos estudos experimentais que sugerem maiores valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  utilizam métodos de caracterização que não são sensíveis às alterações estruturais das espécies de  $\text{WO}_x$  suportadas (DRX e UV-Vis). Uma discussão mais detalhada sobre esse assunto pode ser encontrado na referência [99].

Tabela 4.1 - Valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  para a formação de uma cobertura em monocamada nos catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ .

| Cobertura em monocamada ( $\text{W nm}^{-2}$ ) | Método utilizado  | Referência |
|--|---|------------|
| 3,6 – 4,3                                      | Cálculo teórico (unidades $\text{WO}_4$ isoladas)       | [3,31]     |
| 7  | Cálculo teórico (estruturas cristalinas $\text{WO}_3$ ) | [90]       |
| 4,5  | Quimissorção de CO + FT-IR                              | [81]       |
| 4,7  | Quimissorção de CO + FT-IR                              | 64         |
| 4,5  | Espectroscopia Raman                                    | [94]       |
| 6,2  | DRX   | [22]       |
| 4,5  | XPS   | [83]       |
| 8  | UV-vis DRS  | [82]       |
| 4,1  | Redução $\text{H}_2$                                    | [82]       |
| 4,5  | Quimissorção de $\text{CO}_2$ + FT-IR                   | [96]       |

#### 4.5 Identificação dos sítios ácidos ativos dos catalisadores $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$

Uma questão chave na pesquisa sobre catalisadores heterogêneos é a identificação do sítio ativo responsável pela reação química de interesse. Isto por que, uma variedade de sítios de diferente natureza pode estar presente em um catalisador. Portanto, conhecer os sítios catalíticos é essencial para a otimização e desenvolvimento de catalisadores com elevada eficiência e seletividade. Uma aproximação geral na identificação de sítios é por meio da caracterização estrutural e química de um conjunto de catalisadores com diferentes atividades e posterior correlação entre a informação estrutural e desempenho catalítico. Uma variedade de artigos utilizando esta metodologia têm sido reportados na literatura [6,82,83,86,89,90].

Em geral, é observado que o desempenho dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  é uma função da  $\rho W_{sup}$  e de ambos  $\rho W_{sup}$  e temperatura de calcinação, como demonstrado na Figura 4.7 a e b, respectivamente. Ainda, os resultados demonstram que a natureza das espécies  $WO_x$  é fortemente dependente da  $\rho W_{sup}$  [81,82,92,94]. Um número de espécies de tungstênio superficiais de diferentes naturezas tem sido propostas estar presentes nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ , sendo eles; monotungstatos isolados, politungstatos oligômeros, clusters  $WO_x$  e nanopartículas cristalinas de  $WO_3$ . A maioria dessas estruturas foram determinadas a partir de técnicas espectroscópicas (Raman, FT-IR, DRS-UV-vis), embora algum esforço tem sido realizado nos últimos anos para observar a natureza dessas espécies utilizando microscópios eletrônicos [33,35].

A falta de imagens das diferentes espécies superficiais de  $WO_x$  em escala atômica tem levado à algumas controvérsias na literatura em relação aos modelos estruturais responsáveis pela formação dos sítios ativos. Portanto, os principais modelos estruturais das espécies  $WO_x$  para a formação dos sítios catalíticos presente nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  serão revisados nas seções seguintes. Ainda, pesquisas utilizando microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM) serão enfatizadas no final desta seção como esforço de fornecer detalhes adicionais em nível atômico sobre as espécies presentes nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ .

#### **4.5.1 Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores da Universidade da Califórnia**

Uma das mais completas investigações objetivando encontrar relações entre a atividade e a estrutura dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  tem sido conduzida pelos pesquisadores do departamento de engenharia química da Universidade da Califórnia em Berkeley. São diversos os artigos que correlacionam a atividade catalítica com a estrutura superficial das espécies  $WO_x$ , estas caracterizadas por uma variedade de técnicas (espectroscopia Raman, DRS-UV-vis, espectroscopia de absorção de raios X próxima à borda (XANES) e técnicas de titulação química) [5,91,100]. A técnica de DRS-UV-vis é comumente utilizada para estimar o tamanho de domínio das espécies  $WO_x$  superficiais. Para tal

propósito, a energia do band gap ótico ( $E_g$ ) é utilizada [82]. O  $E_g$  é definido como a menor energia necessária para excitar um elétron do mais alto orbital molecular ocupado (HUMO) para o mais baixo orbital molecular não ocupado (LUMO) [38], ou equivalente banda de valência para a banda de condução em óxidos metálicos. Os valores de  $E_g$  obtidos a partir das medidas de DRS-UV-vis podem ser utilizados para comparar qualitativamente o tamanho do domínio das espécies de  $WO_x$  sobre a superfícies do  $ZrO_2$  [82,101]. Barton et al. [82], por exemplo, estudaram a dependência de  $E_g$  com a  $\rho W_{sup}$  (ver Figura 4.10). Os resultados encontrados pelos autores demonstram três distintas regiões, nas quais foram atribuídas a (i) região contendo monotungstatos superficiais ( $0 - 4 \text{ W nm}^{-2}$ ), (ii) região de formação e crescimento de politungstatos ( $4 - 8 \text{ W nm}^{-2}$ ) e (iii) região de coexistência de politungstatos e  $WO_3$  cristalino ( $> 8 \text{ W nm}^{-2}$ ). Os valores de  $E_g$  constante para  $\rho W_{sup}$  abaixo de  $4 \text{ W nm}^{-2}$  levou os autores a concluírem que apenas espécies de monotungstatos estão presentes nesta região. Para densidades intermediárias ( $4 - 8 \text{ W nm}^{-2}$ ), espécies politungstatos se tornam dominantes e o aumento da  $\rho W_{sup}$  leva à um aumento do tamanho dos domínios dessas espécies. Por fim, o constante valor de  $E_g$  medido para  $\rho W_{sup} > 8 \text{ W nm}^{-2}$  foi atribuído à presença de nanopartículas de  $WO_3$  cristalino.

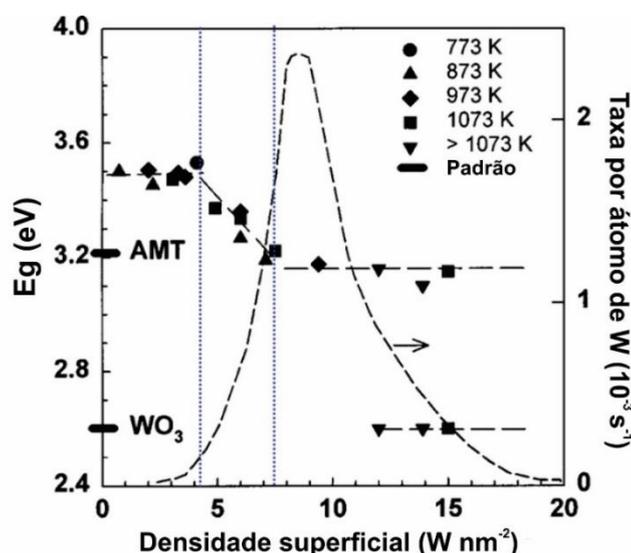


Figura 4.10 - Valores de  $E_g$  em função da  $\rho W_{sup}$  para uma série de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . A curva tracejada representa a taxa de isomerização do o-xileno (Adaptado da referência [82]).

Estudos utilizando XANES em catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  contendo diferentes valores de  $\rho W_{sup}$  ( $3 - 15 \text{ W nm}^{-2}$ ) também foram conduzidos com o propósito de identificar a natureza dos sítios catalíticos [82,86]. Os resultados demonstraram que, independente do valor de  $\rho W_{sup}$ , as espécies de  $WO_x$  superficiais são formadas por unidades octaédricas  $WO_6$  distorcidas. Segundo Baertsch et al. [6] e Macht et al. [5], essas unidades octaédricas superficiais possuem centros  $W^{6+}$  que podem ser reduzidos e são responsáveis pela formação de sítios ácidos de Brønsted ( $H^{\delta+}(WO_3)_n^{\delta-}$ ) durante a reação catalítica. Ainda, utilizando absorção UV-vis in situ, os autores monitoraram a redução das espécies de tungstênio durante a reação e verificaram que a máxima densidade de espécies reduzidas ocorre em valores próximos à formação de uma cobertura em monocamada. Por fim, a partir da comparação de estruturas propostas para espécies  $WO_x$  superficiais e com os resultados de atividade catalítica e  $\rho W_{sup}$ , os autores chegaram à conclusão que politungstatos superficiais apresentam a melhor relação entre capacidade de ser reduzido e acessibilidade aos átomos W, no qual compreendem o estado físico que exibe o maior número sítios ativos nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  [5,6,82,86,90].

A interpretação dos pesquisadores de Berkeley em relação às espécies  $WO_x$  dispersa sobre a superfície do suporte  $ZrO_2$  em função da  $\rho W_{sup}$  é representada na Figura 4.11. Segundo Barton et al. [86], em baixas densidades superficiais ( $0 - 4 \text{ W nm}^{-2}$ ) as espécies de  $WO_x$  encontram-se isoladas umas das outras, como grupos monoméricos de tungstênio (monotungstatos), no qual podem apresentar uma ou duas ligações terminais  $W=O$  e duas ou três ligações  $W-O-Zr$  (Figura 4.11a). Em valores intermediários de  $\rho W_{sup}$  ( $4 - 8 \text{ W nm}^{-2}$ ) os grupos  $WO_x$  interagem entre si através de ligações  $W-O-W$  nos quais podem ser encontrados as estruturas bidimensionais dos politungstatos e pequenos clusters  $(WO_3)_n$ . Essas espécies possuem ligações  $W=O$ ,  $W-O-Zr$  e  $W-O-W$  (Figura 4.11b). As ligações  $W-O-W$  formam-se durante o processo de calcinação pela condensação das espécies  $WO_x$  isoladas. Em altas densidades ( $> 8 \text{ W nm}^{-2}$ ) ocorre a redução na dispersão das espécies de  $WO_x$ , o qual leva à formação de espécies de  $WO_x$  inacessíveis no interior das nanopartículas de  $WO_3$  (Figura

4.11c). O excesso de espécies  $WO_x$  além do necessário para formar uma cobertura em monocamada, leva a uma fraca interação destas espécies com o suporte em altas temperaturas de calcinação, tendendo a aglomerar como cristalito de  $WO_3$ .

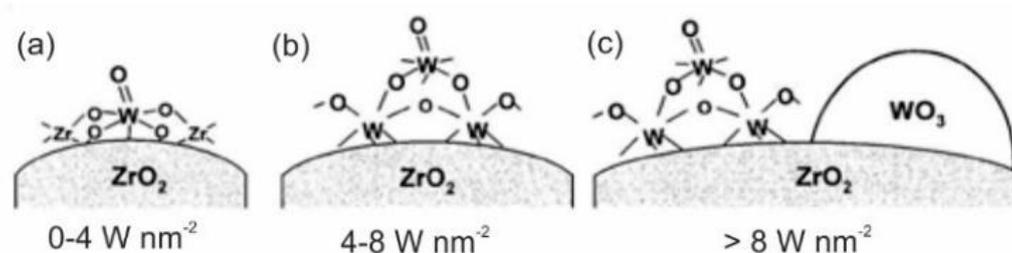


Figura 4.11 - Evolução das espécies  $WO_x$  sobre a superfície do  $ZrO_2$  com o aumento da  $\rho W_{sup}$ , onde: (a) monotungstatos; (b) politungstatos e (c)  $WO_3$  cristalino.

Algo evidente nos artigos do grupo de Berkeley é o aumento da atividade acompanhada pelo aumento do tamanho dos domínios dos politungstatos na região  $\rho W_{sup}$  entre 4 - 8  $W\ nm^{-2}$ . Nesta região, ambos politungstatos e cluster  $WO_x$  são alternativamente utilizados para descrever a atividade catalítica. Ainda, os pesquisadores propõem que sítios ácidos fortes podem ser gerados quando cátions aliovalentes substituem  $W^{6+}$ .

#### 4.5.2 Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores da Universidade Munique

Um modelo estrutural para a formação dos sítios ativos catalíticos foi também proposto pelos pesquisadores da universidade de Munique em colaboração com pesquisadores de outras instituições. Neste caso, é enfatizado um interessante efeito relatado ao suporte. Com o objetivo de entender a formação dos sítios ativos nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ , os pesquisadores estudaram os cátions superficiais e suas ligações com CO utilizando um espectrometro IR acoplado à uma câmara de adsorção de CO. Um exemplo dos espectros IR obtidos in situ para os catalisadores antes e após a exposição ao CO podem ser visualizados na Figura 4.12. As bandas Raman atribuídas a ligação  $W=O$  de espécies superficiais antes da quimissorção com CO

apresentam-se em 1024 e 1005  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, as mesmas bandas se deslocam para 1013 e 997  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, após a exposição ao CO. Os autores atribuíram esse deslocamento a um efeito indutivo do CO coordenado aos sítios  $\text{Zr}^{4+}$  próximos às espécies  $\text{WO}_x$  [81,101]. Este deslocamento, no entanto, não foi observado nos catalisadores contendo elevada concentração de tungstênio, que apresentavam densidade superficial acima da necessária para a formação de uma cobertura em monocamada, não permitindo que os sítios  $\text{Zr}^{4+}$  estivessem acessíveis ao CO. Algo interessante, que deve ser destacado, é a presença da banda referente ao estiramento da ligação Zr-CO ainda observada nesses catalisadores, o que demonstra que cátions  $\text{Zr}^{4+}$  superficiais ainda estão presentes nos catalisadores contendo densidade acima da cobertura em monocamada.

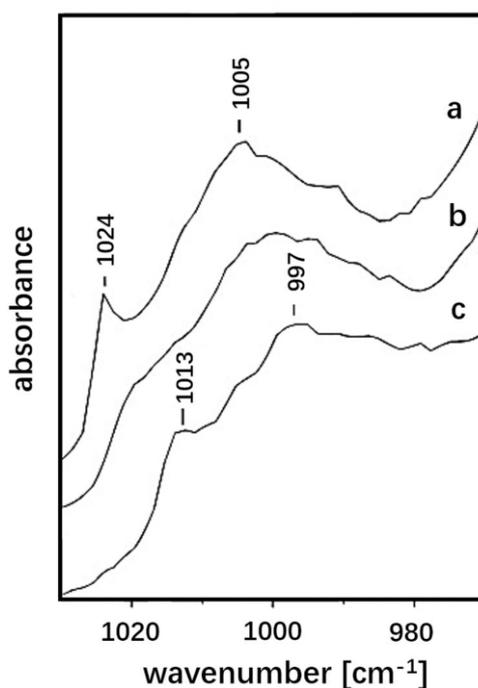


Figura 4.12 - Espectro IR obtidos a 85 K de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  ( $\sim 3.2 \text{ W nm}^2$ ) mostrando o deslocamento das bandas atribuído ao estiramento  $\text{W}=\text{O}$  após adsorção de CO em diferentes pressões de equilíbrio; (a) 0 mbar, (b) 0.1 mbar, and (c) 40 mbar [81].

Os pesquisadores, portanto, propuseram que a estrutura das espécies  $\text{WO}_x$  superficiais assemelham-se à estrutura de um heteropolitungstato contendo cátions  $\text{Zr}^{4+}$ . Tal estrutura seria composta por um cátion  $\text{Zr}^{4+}$  no centro de uma

“gaiola” esférica onde a parede externa é composta de unidades  $WO_6$ . Fazendo uma correlação dessa observação com a alteração na acidez, os autores propuseram que uma rede de politungstato totalmente oxidado, contendo  $Zr^{4+}$  expostos à superfície e prótons compensadores de carga, devem ser os sítios ativos no sistema  $WO_x/ZrO_2$  [81,102]. Espectros Raman demonstrando as bandas características heteropolitungstatos  $(XW_{12}O_{40})^{3-}$  são bem documentadas na literatura [103,104]. No entanto, tais bandas até o momento não foram observadas nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . Além disso, heteropoliácidos suportados sobre  $ZrO_2$  se decompõem termicamente em temperaturas muito abaixo das utilizadas para a ativação dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  (entre 500 e 900 °C)[95], não podendo estar presentes nos catalisadores finais.

#### **4.5.3 Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores da Mobil**

Entender a natureza dos sítios ativos presentes nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  também tem sido um objetivo para os pesquisadores da Mobil. Para tal propósito, análises superficiais com XPS e titulação química com 2,6 dimetilpiridina e piridina foram utilizadas, permitindo dessa forma quantificar a concentração e a força dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis [3,105,106]. Correlacionando a atividade catalítica e a concentração de sítios ácidos, os autores chegaram à conclusão que uma razão na concentração de sítio fortes 1:1 (Brønsted:Lewis) produziria catalisadores com maior atividade para a isomerização de alcanos. No entanto, nenhum modelo para a estrutura molecular desses sítios ativos foi proposto. Ainda, catalisadores contendo 16 %(m/m) de W apresentaram a maior densidade de sítios ácidos e possuíam um valor de  $\rho W_{sup}$  acima da cobertura em monocamada. Deve ser destacado que a densidade para a formação de uma cobertura em monocamada estimada por esses autores foi calculada assumindo a presença de monotungstatos na forma de  $[WO_4]^{2-}$  ancorados sobre a superfície do  $ZrO_2$  ( $3,6 W nm^{-2}$ ). Logo, este resultado sugere que a razão entre sítios ácidos de Brønsted e Lewis aumenta nos catalisadores contendo densidade acima de  $4,5 W nm^{-2}$ , o que é consistente com a formação de clusters Zr- $WO_x$  [83,85,89,107].

#### 4.5.4 Modelo para os sítios catalíticos propostos pelos pesquisadores das Universidades de Lehigh, Rice e Virginia.

As pesquisas realizadas em colaboração pelos grupos das Universidades de Lehigh, Universidade de Rice e Universidade da Virginia trouxeram grandes conhecimentos quanto ao entendimento da relação estrutura-atividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . Utilizando uma ampla gama de técnicas de caracterização (DRX, XPS, Espectroscopia Raman, DRS UV-vis, HRTEM) esses pesquisadores estudaram catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados a partir da impregnação de uma solução de metatungstato de amônio sobre  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  e  $ZrO_2$  cristalino [83,85,89,94]. A estrutura molecular das diferentes espécies  $WO_x$  presentes sobre o suporte  $ZrO_2$  foram determinadas utilizando UV-vis e espectroscopia Raman. Assim como nos estudos realizados pelos pesquisadores da Califórnia, a evolução de  $E_g$  com  $\rho W_{sup}$  também foi estudado pelos grupos de pesquisa dessas três universidades. Essa dependência pode ser observada na Figura 4.13 a. Comparando os valores de  $E_g$  dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com estruturas modelos de compostos contendo tungstênio, Ross-Medgarden et al. [95] preveram a natureza das espécies que poderiam estar presentes nos catalisadores. Os resultados são apresentados na Figura 4.13 b. Segundo os autores, monotungstatos isolados estarão presentes apenas em catalisadores com  $\rho W_{sup}$  próximos a  $1 \text{ W nm}^{-2}$ , no qual possuem  $E_g$  entre 5,2 – 5,3 eV. A diminuição de  $E_g$  com o aumento da densidade é um indicativo que as espécies vão se tornando progressivamente mais polimerizadas, alcançando uma cobertura em monocamada para  $E_g$  próximo a 4,2 eV. Acima da cobertura em monocamada, os valores de  $E_g$  diminuem progressivamente se aproximando do valor característico do  $WO_3$  cristalino, refletindo, assim, o domínio dessa fase nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ .

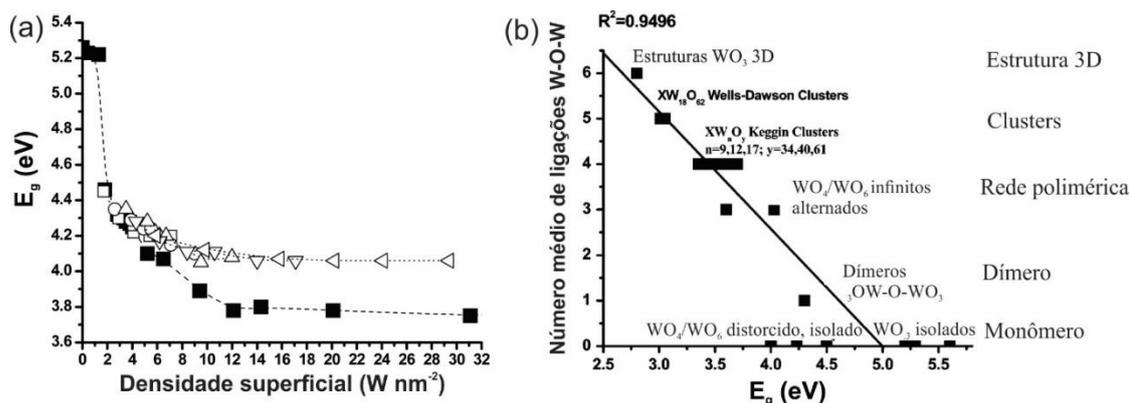


Figura 4.13 - (a) Dependência da  $E_g$  com a  $\rho W_{sup}$  para catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados a partir da impregnação sobre (símbolos abertos)  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  e (■)  $ZrO_2$  cristalino [44]; (b) Relação entre  $E_g$  e o número de ligações média W-O-W entorno de um cátion  $W^{6+}$  central em estruturas de tungstênio [95].

A dependência de  $E_g$  com a  $\rho W_{sup}$  apresentada na Figura 4.13 a demonstra um mesmo comportamento, indiferente do precursor do suporte utilizado. Inicialmente há uma rápida diminuição em  $E_g$  como consequência da polimerização das espécies  $WO_x$  superficiais e uma estabilização em densidades acima da formação de uma cobertura em monocamada. No entanto, os valores de  $E_g$  apresentam-se maiores nos catalisadores preparados a partir da impregnação sobre  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ , o que é atribuído aos menores domínios das espécies  $WO_x$ .

Os espectros Raman de ambos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  - preparados a partir da impregnação sobre  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  e  $ZrO_2$  cristalino - também apresentam diferenças na estrutura das espécies presentes (Figura 4.14). As bandas próximas a  $820 - 850\text{ cm}^{-1}$  e  $900 - 925\text{ cm}^{-1}$  são observadas apenas nos catalisadores preparados a partir da impregnação sobre  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ . O surgimento dessas bandas tem sido atribuído às nanopartículas de  $WO_3$  distorcidas contendo cátions de  $Zr^{4+}$ , ou  $Zr-WO_x$ . Uma vez que  $WO_3$  cristalino exibe sua banda de vibração máxima a  $805\text{ cm}^{-1}$  e distorções estruturais deslocariam essa banda para maiores comprimentos de onda [83]. Os autores atribuíram, portanto, a ampla banda entre  $820 - 850\text{ cm}^{-1}$  a  $Zr-WO_x$  contendo baixa concentração de  $Zr^{4+}$  e, portanto, levemente distorcidas e a ampla banda

900 – 925  $\text{cm}^{-1}$  a clusters  $\text{Zr-WO}_x$  contendo alta concentração de  $\text{Zr}^{4+}$  e, altamente distorcidas. Esses resultados revelam que a diferença entre um catalisador com alta atividade (preparados a partir da impregnação sobre  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ ) e catalisadores com baixa atividade (preparados a partir da impregnação sobre  $\text{ZrO}_2$  cristalino) é a presença de  $\text{Zr-WO}_x$  distorcidas no primeiro caso.

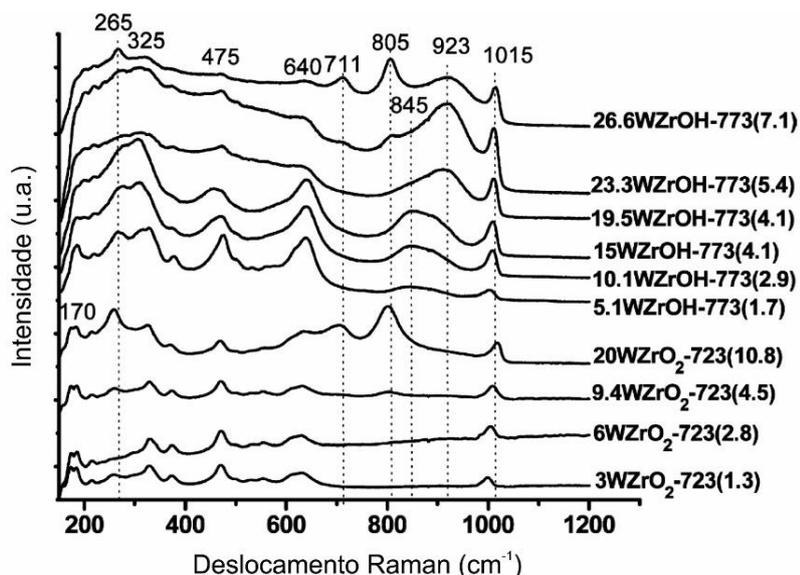


Figura 4.14 - Espectros Raman para catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  preparados a partir da impregnação sobre  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  (WZrOH) e  $\text{ZrO}_2$  cristalino (WZrO<sub>2</sub>), calcinados a 500 °C, contendo diferentes valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  [83].

Após identificar as espécies  $\text{WO}_x$  utilizando espectroscopia Raman e UV-vis, os pesquisadores voltaram sua atenção em observar como essas espécies estariam distribuídas sobre a superfície do suporte  $\text{ZrO}_2$ . Utilizando inicialmente HRTEM, foi demonstrado que clusters com dimensões próximas a 1 nm podem ser claramente observados em catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  com  $\rho W_{\text{sup}}$  maiores que a formação de uma cobertura em monocamada (Ver Figura 4.15b) [83]. No entanto, informações quanto às espécies isoladas de monotungstatos e politungstatos não foram possíveis devido ao baixo contraste e a natureza altamente dispersa dessas espécies.

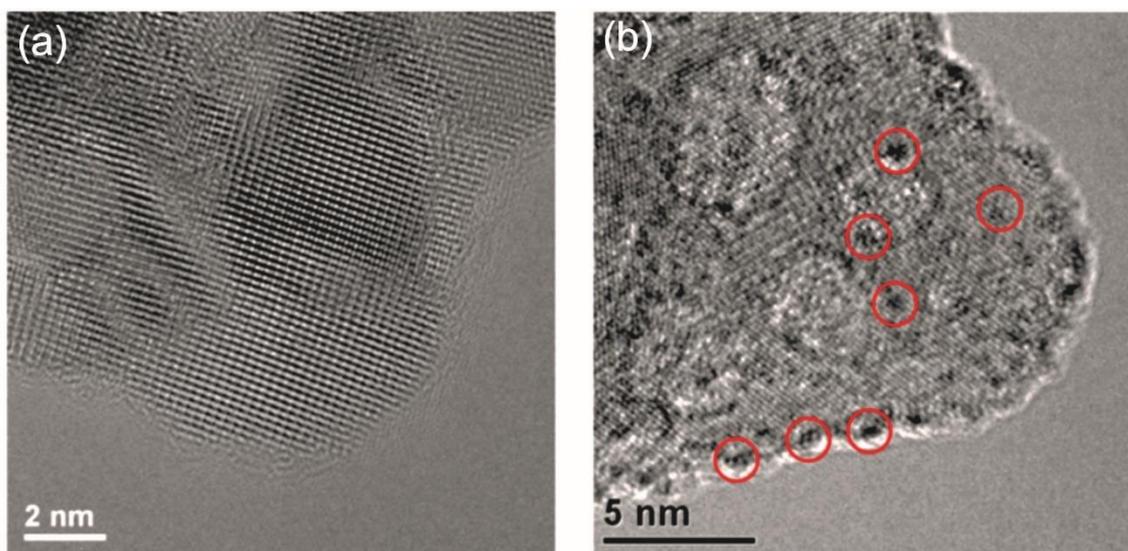


Figura 4.15 - Imagens HRTEM para (a) um catalisador com uma baixa atividade catalítica ( $\rho W_{\text{sup}}$  de  $2,9 \text{ W nm}^{-2}$  e calcinado a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ); (b) um catalisador com alta atividade catalítica ( $\rho W_{\text{sup}}$  de  $6,2 \text{ W nm}^{-2}$  e calcinado a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Os círculos vermelhos destacam os clusters  $\text{WO}_x$  com dimensão entre  $0,8 - 1 \text{ nm}$  [83].

Recentemente, por meio de imagens em *high-angle anular dark-field* (HAADF) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM) com corretor de aberração esférica, Zhou et al. [85] demonstraram pela primeira vez a natureza de todas as espécies  $\text{WO}_x$  presentes na superfície do  $\text{ZrO}_2$ . Exemplos das imagens em STEM-HAADF para os catalisadores podem ser observados na Figura 4.16. Os autores observaram que monotungstatos e politungstatos encontram-se altamente dispersos nos catalisadores com baixa atividade e  $\rho W_{\text{sup}}$  abaixo da cobertura em monocamada (Figura 4.16 a). Para os catalisadores com alta atividade e  $\rho W_{\text{sup}}$  acima da formação de uma monocamada, clusters altamente distorcidos com dimensões entre  $0,8$  e  $1 \text{ nm}$  coexistem com espécies de monotungstatos e politungstatos (Figura 4.16 b). Ainda, por meio de cuidadosas análises, os autores observaram a presença de  $\text{Zr-WO}_x$ , conforme haviam previamente previsto utilizando espectroscopia Raman [83].

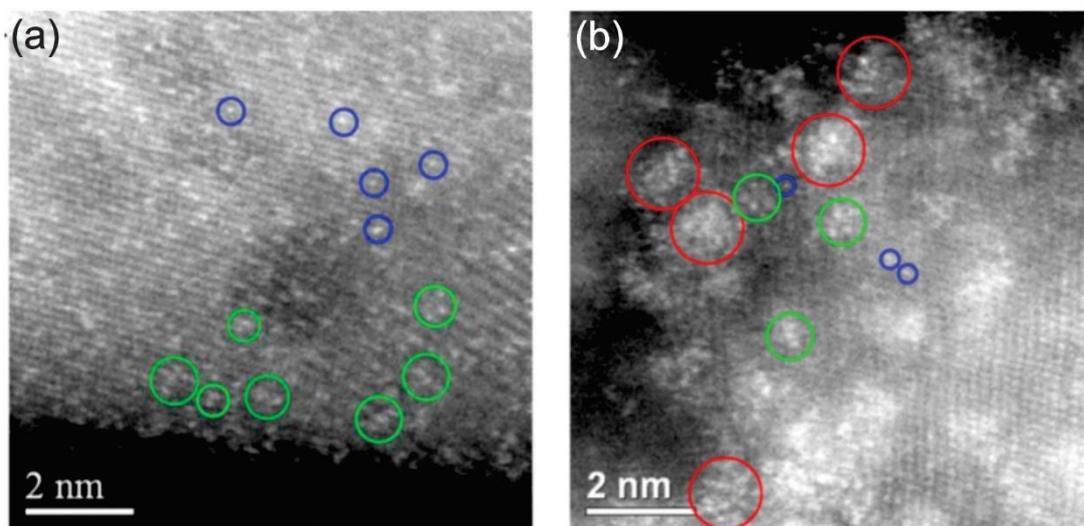


Figura 4.16 - Imagens em STEM-HAADF para os catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  com:

(a)  $\rho W_{\text{sup}}$  igual a  $2,9 \text{ W nm}^{-2}$  e baixa atividade e com (b)  $\rho W_{\text{sup}}$  acima da cobertura em monocamada ( $6,2 \text{ W nm}^{-2}$ ) e altamente ativo. Os círculos azuis destacam a presença das espécies de monotungstatos isolados. Os círculos verdes indicam as espécies de politungstatos. Os círculos vermelhos destacam os clusters  $\text{Zr-WO}_x$  com diâmetro de entre 0,8 e 1 nm. Estes últimos grupos só são encontrados nas amostras de catalisadores altamente ativas (adaptado da referência [85]).

A capacidade de visualizar todas as espécies  $\text{WO}_x$  presentes em um conjunto sistemático de catalisadores com uma variedade de atividades catalíticas permitiram aos grupos de Lehigh-Rice-Virginia traçar uma correlação direta entre as estruturas das espécies  $\text{WO}_x$  suportadas e seu desempenho catalítico. Ao combinar informações estruturais obtidas das imagem de STEM-HAADF e dados complementares de espectroscopia Raman e UV-vis *in situ*, os pesquisadores demonstraram que as espécies de monotungstatos isolados e politungstato são as entidades de  $\text{WO}_x$  dominantes na superfície de  $\text{ZrO}_2$  quando a  $\rho W_{\text{sup}}$  é inferior à cobertura em monocamada ( $4,5 \text{ W nm}^{-2}$ ), e que  $\text{Zr-WO}_x$  distorcidas com dimensão entre 0,8 e 1,0 nm coexistem com as espécies descritas acima quando a  $\rho W_{\text{sup}}$  excede a cobertura em monocamada [83,85]. Na Figura 4.17 encontra-se uma representação esquemática das espécies  $\text{WO}_x$  proposta pelos grupos em discussão.

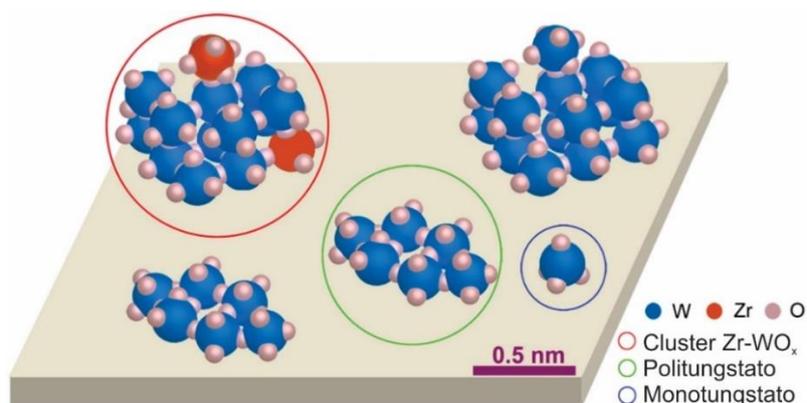


Figura 4.17 - Representação esquemática das espécies de monotungstos superficiais (círculo azul), politungstos oligoméricos bidimensionais (círculo verde), clusters Zr-WO<sub>x</sub> (círculo vermelho) e nanopartículas WO<sub>3</sub> cristalina (sem círculo) presentes na superfície do ZrO<sub>2</sub> [107].

Por fim, os pesquisadores propuseram que uso de ZrO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub> como precursor de suporte fornece acesso fácil aos cátions de Zr<sup>4+</sup> presentes na superfície, podendo ser extraídos e incorporados nos clusters de WO<sub>x</sub> durante a calcinação em temperaturas acima da temperatura de Hüttig do ZrO<sub>2</sub> (onde as espécies superficiais têm mobilidade suficiente para a sinterização ocorrer), permitindo assim a formação dos clusters Zr-WO<sub>x</sub> altamente ativos [85]. Ainda, correlacionando informações estruturais com o desempenho catalítico, concluíram que espécies de monotungstos formam sítios menos ativos, enquanto as espécies de politungstos são apenas levemente mais ativas. Os clusters Zr-WO<sub>x</sub> destorcidos com dimensões de aproximadamente 1 nm são inequivocamente os sítios catalíticos mais ativos tanto para a desidratação com metanol quanto para as reações de isomerização de n-pentano [83,85]. Este modelo permitiu explicar todas as observações experimentais relatadas, inclusive a presença de locais Zr<sup>4+</sup> expostos na superfície quando a  $\rho W_{\text{sup}}$  encontra-se acima da cobertura em monocamada observado pelos pesquisadores da Universidade Munique (seção 4.5.2).



## **5 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES $WO_x/ZrO_2$**

### **5.1 A importância das características do precursor do suporte e dos métodos de síntese nas características do catalisador**

#### **5.1.1 Principais métodos de preparação dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$**

Além das características do suporte, o desempenho dos catalisadores também é fortemente dependente dos métodos de síntese [20,21]. Alguns trabalhos utilizando o método sol-gel podem ser encontrados na literatura [22,23]. Novas técnicas de síntese também vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos (uma discussão mais detalhada sobre essas técnicas será apresentada na seção 5.1.4). Embora inúmeras técnicas de síntese estejam disponíveis, a preparação de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  é restrita principalmente em dois métodos: impregnação e coprecipitação. Como resultado, muitos trabalhos comparando as características dos catalisadores preparados pelos dois métodos podem ser encontrados na literatura. Segundo Cortés-Jácome et al. [32], diferentes condições durante o processo de coprecipitação levam a diferentes estruturas e, conseqüente, alteração da acidez do catalisador. Falco et al. [108] prepararam uma série de catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$  promovidos com platina por impregnação e coprecipitação e observaram uma dependência da acidez, área superficial e tamanho de poros dos catalisadores com o método de preparação. Santiesteban et al. [3] demonstraram que catalisadores preparados por coprecipitação apresentam melhor dispersão de  $WO_x$  e superior acidez quando comparado com os preparados por impregnação. Vartuli et al. [105] encontraram resultados semelhantes quando estudaram a dependência da atividade de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados por impregnação e coprecipitação em frente a reação de isomerização de n-pentano. Segundo esses autores a densidade de sítios ácidos nos catalisadores preparados por coprecipitação é duas vezes maior que os preparados por impregnação. Ainda, os resultados de área superficial mostram que os catalisadores preparados por coprecipitação apresentaram valores duas vezes maiores que os preparados por impregnação, 62 contra 31  $m^2 g^{-1}$ , respectivamente. Ambos grupos de autores

concordam com a ideia da maior concentração de sítios ácidos ser decorrente do grande número de íons de tungstênio interagindo com os grupos hidroxilas presente no  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  durante a etapa de coprecipitação.

A ativação dos sítios catalíticos para o sistema  $WO_x/ZrO_2$  também é dependente do método de preparação. Por exemplo, quando o método de coprecipitação é usado, é necessário uma maior temperatura de calcinação para a ativação dos catalisadores em relação aos catalisadores preparados por impregnação [3,33]. De fato, quando esses catalisadores são preparados por impregnação, todos os íons de tungstênio se encontram dispersos sobre a superfície. Por outro lado, no método de preparação por coprecipitação, uma parte dos átomos de tungstênio é inicialmente incorporado na estrutura do suporte  $ZrO_2$  e posteriormente a outra parte é expelida para a superfície com o aumento da temperatura [22]. Como consequência, elevadas temperaturas de calcinação são necessárias para que esse fenômeno ocorra [22,34].

Um esquema foi proposto por Xu et al. [109] para demonstrar a ancoragem das espécies de tungstênio durante a síntese por coprecipitação (Figura 5.1). Inicialmente, uma grande quantidade de grupos hidroxila é formada no precipitado de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ . Em seguida, as espécies de tungstênio interagem com parte dos grupos superficiais Zr-OH durante a coprecipitação. Finalmente essas espécies se tornam firmemente ancoradas na superfície da  $ZrO_2$  através da eliminação das moléculas de água ou coordenando-se em sítios insaturados de  $Zr^{4+}$  por meio dos seus grupos hidroxilas durante a etapa de calcinação.

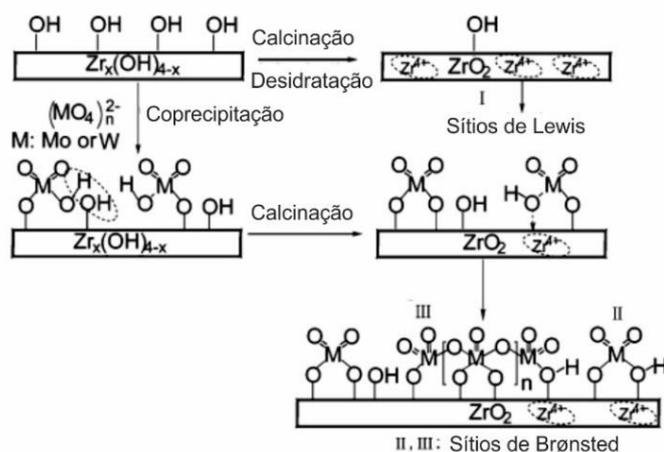


Figura 5.1 - Esquema proposto para a ancoragem das espécies  $[\text{WO}_4]^{2-}$  durante a coprecipitação [109].

### 5.1.2 Perda de tungstênio durante a preparação por coprecipitação

Apesar das vantagens, uma real limitação do método de coprecipitação na preparação de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  é a perda de íons de tungstênio durante a etapa de síntese. De acordo com Cortés-Jácome et al. [35], apenas 77 % do total de  $[\text{WO}_4]^{2-}$  interage com as unidades fundamentais de tetrâmeros de zircônio ( $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}$ ) durante a coprecipitação, permanecendo ligado após a secagem. O restante mantém-se na solução sobrenadante e é perdido durante as etapas de lavagem. Em um trabalho semelhante, Cortés-Jácome et al. [32] observaram que apenas 64 % do tungstênio inicialmente adicionado durante a coprecipitação estava presente nos catalisadores finais. Os autores, atribuíram esse resultado ao pH durante a coprecipitação ( $\text{pH} = 10$ ), que manteve uma parte das espécies  $[\text{WO}_4]^{2-}$  na solução sobrenadante. Uma representação das etapas durante a síntese por coprecipitação de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  pode ser observada na Figura 5.2.

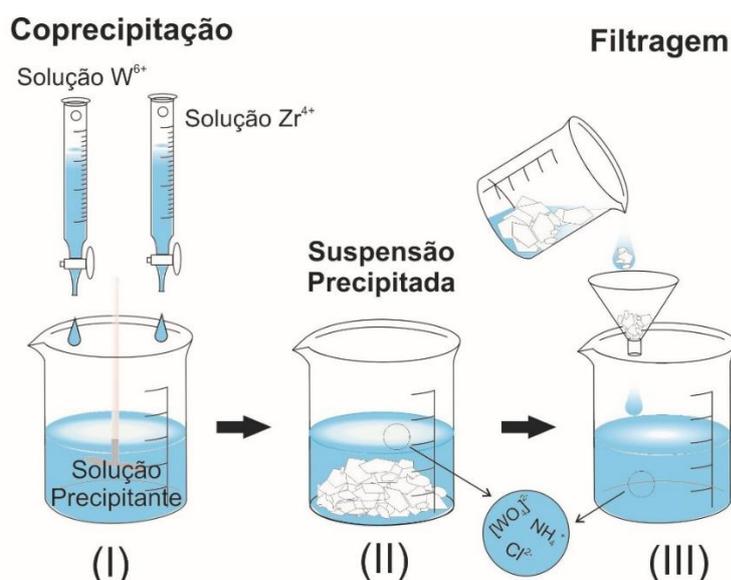


Figura 5.2 - Representação esquemática das etapas de síntese por coprecipitação dos catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$  demonstrando a perda de tungstênio durante a etapa de lavagem (autoria própria).

Com o intuito de reduzir a perda de tungstênio, tratamentos hidrotérmicos nas suspensões precipitadas (refluxo térmico e tratamento hidrotérmico) têm sido adotados [11,36,110]. Os resultados indicam a retenção de todo o tungstênio adicionado inicialmente durante a coprecipitação nos catalisadores finais. Ainda, segundo Cortés-Jácume et al. [111] esses tratamentos produziram catalisadores mais ativos. Vale destacar que, as conclusões dos autores acima foram baseadas em resultados comparativos entre catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  que tiveram seus precipitados tratados e apresentavam entre 14,5 a 15 % (m/m) de  $WO_3$ , com catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  obtidos de coprecipitados apenas lavado e continham 11,6 % (m/m) de  $WO_3$ . A verdade é que resultados contraditórios têm sido encontrados na literatura sobre a influência dos tratamentos hidrotérmicos na eficiência dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . Cortés-Jácume [32] e Armendáriz [110], por exemplo, observaram que tratamentos hidrotérmicos produzem catalisadores com alta dispersão de tungstênio e forte deformação estrutural na t- $ZrO_2$ , o que foi considerado responsável por elevar a acidez superficial. Por outro lado, Song et al. [111] demonstraram que tratamentos hidrotérmicos produzem catalisadores com menor concentração de sítios ácidos.

Vale destacar que a perda de cátions durante a síntese por coprecipitação é também um problema em outros sistemas [38–40]. De fato, um dos desafios na coprecipitação de sistemas multicomponentes é determinar as condições para a precipitação de todos os cátions desejados, proporcionando, após o tratamento térmico, o material com a estequiometria desejada. Haberko et al. [112] observaram que a zircônia tetragonal estabilizada com ítria YSZ (6 %mol de  $Y_2O_3$ ) preparada em pH ácido (pH = 4) apresenta conteúdo de  $Y_2O_3$  apenas de 1,2 %mol, enquanto que, sob condições básicas de pH (9 - 10), a concentração final foi de 6 %mol. Este mesmo fenômeno de perda dos cátions estabilizadores usando soluções de precipitação de baixo pH também foi observado por Chang et al. [113].

### 5.1.3 Novos métodos de preparação dos catalisadores $WO_x/ZrO_2$

A identificação dos clusters Zr- $WO_x$  com dimensões próximas a 1 nm como espécies responsáveis pela alta atividade - inicialmente discutido na seção 4.5.4 - possibilitou um direcionamento nas pesquisas sobre novos métodos de síntese dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . Este direcionamento foi demonstrado pela técnica de coimpregnação simultânea dos precursores amorfos  $ZrO_x$  e  $WO_x$  em um suporte de  $ZrO_2$  cristalino, seguido de calcinação a alta temperatura para formação de clusters Zr- $WO_x$  [85]. A coimpregnação simultânea de ambos os precursores  $WO_x$  e  $ZrO_x$  foi desenvolvida para criar uma condição similar à formação de aglomerados de óxidos mistos na superfície de  $ZrO_2$  durante a calcinação. A formação desses clusters no catalisador coimpregnado aumentou consideravelmente a atividade catalítica em frente à reação de desidratação do metanol em mais de duas ordens de grandeza em relação ao catalisador preparado por impregnação.

Algumas outras contribuições importantes para o desenvolvimento de catalisadores contendo espécies Zr- $WO_x$  monodispersas foram realizados por Song et al. [25], utilizando a técnica de TPIH. Este método foi reportado anteriormente pelos mesmos autores na preparação de  $ZrO_2$  nanocristalino [114], e apresentou ser de grande simplicidade e de fácil reciclagem do meio reacional utilizado. Tomando como base esse trabalho inicial, no qual

nanopartículas com dimensões abaixo de 10 nm puderam ser obtidas de forma controlada, os autores consideram que esta técnica poderia ser afetiva na preparação de catalisadores multicomponentes devido à alta interação entre os compostos durante os processos de hidrólise confinada. Tal previsão acabou sendo confirmada posteriormente nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ . O método de TPIH produziu catalisadores com  $\rho W_{sup}$  muito acima da necessária para a formação de uma cobertura em monocamada sem a formação de  $WO_3$  cristalino ( $6,2 W \text{ nm}^{-2}$ ). Ainda, os catalisadores preparados pelo método de TPIH apresentaram maior concentração de sítios ácidos fortes que os preparados por impregnação, isto para valores de  $\rho W_{sup}$  similares. Como resultado, esses catalisadores se mostraram muito mais eficientes na reação de conversão do n-pentano. Apesar dessas vantagens, os catalisadores preparados por esse método apresentaram uma rápida desativação devido à formação de coque. De modo a contornar esse problema, esse mesmo grupo de pesquisa preparou catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso combinando os métodos de TPIH e síntese utilizando método *template* [26]. A representação esquemática do método de TPIH e síntese *template* pode ser observada na Figura 5.3.

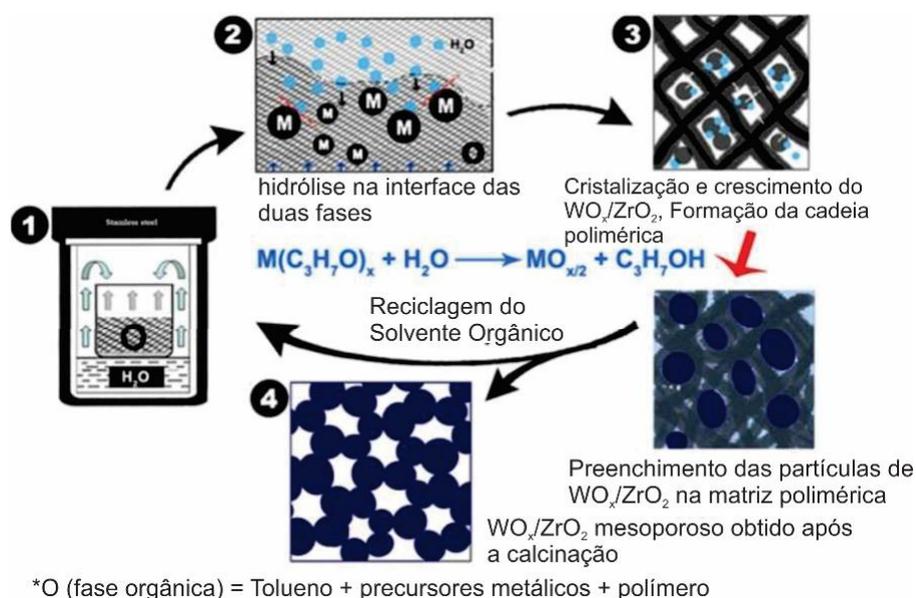


Figura 5.3 - Representação esquemática do processo de preparação de  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso através da combinação entre os métodos TPIH e síntese pelo método *template*. Brevemente, (1) água e uma solução orgânica contendo os precursores dos óxidos e do

polímero são postos separadamente em uma autoclave contendo 2 câmaras. (2) com o aumento da temperatura, ambas as fases evaporam dentro da autoclave e a reação de hidrólise ocorre na interface das fases. (3) simultaneamente, óxido metálico é cristalizado dentro de vazios da matriz polimérica porosa. (4)  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso é obtido após a calcinação.

As propriedades únicas de catalisadores mesoporosos parece atrair cada vez mais a atenção dos pesquisadores para preparar catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com tais características. Ciptonugroho et al. [27], por exemplo, sintetizaram  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso utilizando o processo de automontagem *via* evaporação induzida. Este método tem sido amplamente empregado na preparação de outros óxidos com característica porosa, tais como  $TiO_2$  [115],  $Nb_2O_5$  [116],  $Al_2O_3$  [117] e  $ZrO_2$  [118]. O método de automontagem *via* evaporação induzida produziu catalisadores com elevada dispersão de átomos de  $WO_x$  sobre a superfície do suporte.  $WO_x/ZrO_2$  mesoporoso também podem ser obtidos pelo método de sol gel quando adequadas condições de síntese são adotadas [23]. Signoretto et al. [24], por exemplo, prepararam catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  mesoporosos utilizando um adequado procedimento para a extração de solvente. Os autores demonstraram que catalisadores obtidos a partir do aerogel (evaporação do solvente em condições supercríticas) apresentam maior área superficial e maior volume de poros.

Recentemente, uma nova família de materiais mesoporoso foi descoberta pelos pesquisadores da Universidade de Connecticut, que foram denominados de UCT (abreviação para *University of Connecticut*) [119]. Os materiais UCT apresentam, em muitos aspectos, características únicas e diferentes dos tradicionais materiais mesoporosos, tais como; propriedades estruturais ajustáveis (tamanho e volume de poro), cristalinidade e sistemas polifásicos. Após a sua descoberta, mais de 60 novos materiais com características UCT foram desenvolvidos, incluindo catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  [120]. Para preparação de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ -UCT, utiliza-se o processo sol-gel controlado em meio ácido ( $HNO_3$  + n-butanol) contendo surfactantes não-iônicos. A

decomposição térmica dos íons de nitrato forma uma vasta gama de óxidos nítricos os quais evitam a condensação descontrolada dos componentes inorgânicos. A adição da solução precursora de tungstênio no gel, resulta no seu congelamento. Os géis congelados são posteriormente secos a 120 °C e por fim calcinados em altas temperaturas em ar atmosférico. Os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ -UCT apresentam uma estrutura mesoporosa com poros cilíndricos regulares e clusters Zr- $WO_x$  com dimensões < 1nm bem disperso em seu interior. Estes fatores foram responsáveis por melhorar a sua atividade catalítica.

Óxidos metálicos porosos e com diferentes morfologias têm sido preparados por meio da decomposição térmica de estruturas metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) [121]. MOFs são materiais híbridos inorgânico-orgânicos que se caracterizam pela sua grande estabilidade, alta porosidade e estrutura cristalina bem definida. O tratamento térmico do MOFs produz estruturas cristalinas inorgânicas porosas contendo canais e cavidades de tamanho e forma regulares. Com base nessas características, Wang et al. [122] prepararam catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  utilizando UiO-66, um MOFs contendo zircônio, como precursores de  $ZrO_2$ . Uma representação esquemática da metodologia desenvolvida pelos autores pode ser visualizada na Figura 5.4. A existência de grupos hidroxilas e defeitos superficiais tornam UiO-66 são semelhantes ao  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ , comumente utilizado como precursor do suporte na síntese de  $WO_x/ZrO_2$ . Devido à característica hidrofílica dos poros do UiO-66, a utilização de solvente duplo (água + hexano) é necessário para imobilizar as espécies hidrofílicas de metatungstato de amônio no seu interior. Os catalisadores preparados utilizando UiO-66 como precursor do suporte apresentaram maior acidez e desempenho catalítico do que os preparados através da impregnação em  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ .



Figura 5.4 - Representação esquemática das etapas de síntese de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  preparados a partir da impregnação sobre UiO-66. Tipicamente, uma solução aquosa de metatungstato de amônio é lentamente adicionada a uma suspensão de UiO-66 e mantida sob agitação a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente a suspensão é filtrada e o pó resultante é seco e por fim calcinado [122].

Métodos de síntese para obter catalisadores com dimensões nanométricas também têm sido estudados nos últimos anos. Um destaque deve ser dado ao trabalho de Gonell et al. [28], em que foi preparado  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  nanocristalino utilizando síntese assistida por micro-ondas. Uma representação esquemática do procedimento utilizado pelos autores pode ser observada na Figura 5.5. Os autores demonstraram que a fase cristalina do suporte  $\text{ZrO}_2$  pode ser ajustada de  $m\text{-ZrO}_2$  à  $t\text{-ZrO}_2$  alterando as condições de pH (ácido a básico, respectivamente) durante a síntese. Ainda, a técnica permite obter materiais nanocristalinos com uma morfologia controlada. Além disso, a síntese assistida por micro-ondas parece facilitar a incorporação de íons  $\text{Zr}^{4+}$  nos clusters  $\text{WO}_x$ , resultando em sítios altamente ativos.

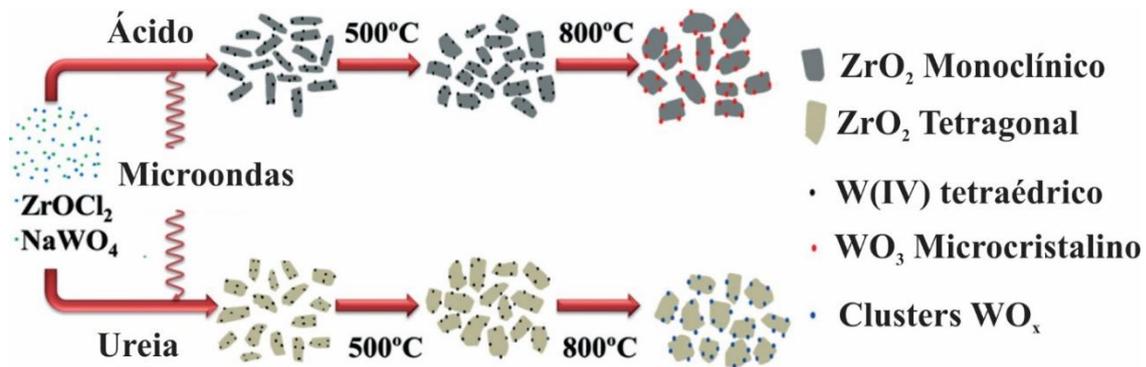


Figura 5.5 - Síntese assistida por micro-ondas de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ . Brevemente, para a síntese em meio ácido, uma solução precursora contendo tungstênio e zircônio é colocada em um forno de micro-ondas e a temperatura é aumentada e mantida por tempo adequado. Posteriormente, o precipitado formado é resfriado à temperatura ambiente e lavado e centrifugado várias vezes. Finalmente, a suspensão é seca e o precipitado seco é calcinado em elevada temperatura. A metodologia para a síntese em meio básico é semelhante à descrita acima, com a única diferença de que ureia é adicionada à solução aquosa inicial contendo os precursores de zircônio e tungstênio [28].

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

### 6.1 Síntese dos catalisadores

#### 6.1.1 Materiais e reagentes utilizados

Oxicloreto de zircônio ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 99,5%, Reagen) e metatungstato de amônio hidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , >92% de  $\text{WO}_3$ , Alfa Aesar) foram utilizados como sais precursores de zircônio e tungstênio, respectivamente. Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28-30%) e ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ , 36,5-38%), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich, foram utilizados como agentes precipitantes. Todos os reagentes foram usados como recebido sem purificações. Água deionizada (DI) foi utilizada em todas as sínteses.

Para a reação de ODS, n-hexano (96%, Merk), e dibenzotiofeno ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$   $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich) foram utilizados para a preparação do combustível modelo. Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, Synth) foi usado como agente oxidante e acetonitrila (99%, JT Barker) como agente extrator. Álcool etílico (99,5%, Synth) foi utilizado na etapa de regeneração dos catalisadores.

#### 6.1.2 Preparação dos catalisadores de $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ por MPS

Catalisadores contendo 7, 14, 27 %(m/m) de  $\text{WO}_3$  foram preparados pelo método de MPS. As etapas do método de síntese por MPS proposto neste trabalho podem ser visualizadas no desenho esquemática apresentada na Figura 6.1. Em uma primeira etapa, uma suspensão precipitada contendo  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  (suspensão precipitada A) foi preparada conforme metodologia descrita na literatura [123–125]. Em uma típica síntese, 9,023 g de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em 200 mL de água DI. Esta solução foi lentamente adicionada ( $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ ) em um Becker contendo 200 mL de uma solução precipitante de  $6 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (mantida sob agitação). O pH durante a precipitação foi controlado a se manter entre 10,5 – 11,0 por meio da adição da solução precipitante. A resultante suspensão precipitada A foi mantida descansando por 24 h a temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão precipitada A foi lavada duas vezes com uma solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e lavada com água DI até

completa ausência de íons de  $\text{Cl}^-$  (teste com solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  conforme apresentado na Figura 6.2(a). A suspensão precipitada contendo tungstênio (suspensão precipitada B) foi preparada por precipitação em meio ácido. Em uma típica síntese,  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em água DI (solução com  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e agitada até completa hidrólise. A solução foi então aquecida à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantida sobre agitação magnética enquanto  $\text{HCl}$  foi lentamente adicionado até o pH alcançar valor próximo a 0,5. A suspensão precipitada B foi lavada várias vezes com água DI até completa ausência de íons de  $\text{Cl}^-$  (teste com solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  conforme apresentado na Figura 6.2(b). Em uma segunda etapa, quantidades desejadas das suspensões A e B foram misturadas e mantidas sob agitação por tempo adequado. A resultante suspensão foi seca a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h utilizando secagem convencional em estufa ou pelo método de liofilização. Na secagem por liofilização, a suspensão misturada foi resfriada em nitrogênio líquido e liofilizada em um liofilizador de bancada Liotop modelo L101. As temperaturas do condensador e da câmara de liofilização foram mantidas a  $-52$  e  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. O vácuo na câmara de liofilização foi mantido em  $5 \text{ Pa}$  e todo o processo de liofilização levou aproximadamente 48 h.

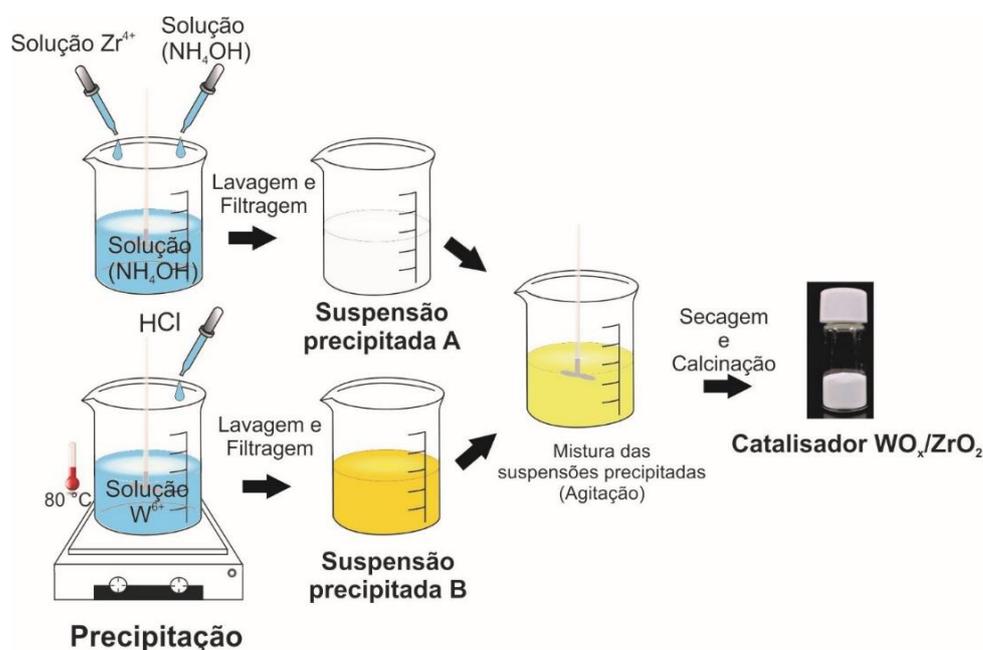


Figura 6.1 - Representação esquemática das etapas envolvidas na síntese do catalisador  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  pelo método MPS.

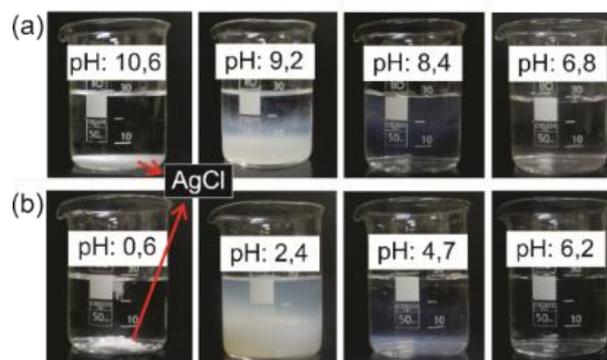


Figura 6.2 - Testes com solução de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  para acompanhar a ausência dos íons de  $\text{Cl}^-$  após as etapas de lavagem para; (a) suspensão precipitada A; (b) suspensão precipitada B.

Os pós resultantes após a secagem foram desaglomerados em almofariz e passado pela peneira 170 mesh ( $88 \mu\text{m}$ ). Esse material é denominado de pó precursor do catalisador (i.e., não calcinados). Por fim, os pós precursores foram calcinados em diferentes temperaturas ( $500$ ,  $600$ ,  $700$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por 3h com uma taxa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em atmosfera ambiente. Os catalisadores foram nomeados como  $\delta\text{WZr-MPS}(T)$ , onde  $\delta$  é a concentração de  $\text{WO}_3$  e T a temperatura de calcinação do catalisador. Os catalisadores preparados a partir da desidratação por liofilização foram nomeados  $\delta\text{WZr-MPS}/L(T)$ .

### 6.1.3 Preparação dos catalisadores $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ por impregnação e coprecipitação

Para verificar a eficiência do método de síntese proposto neste projeto, catalisadores contendo  $14 \text{ } \%(m/m)$  de  $\text{WO}_3$  foram preparados por (i) impregnação a úmido, conforme metodologia descrita por Agustín Martínez et al. [20] e (ii) coprecipitação, conforme metodologia descrita por Cortés-Jácome et al [33]. Para a síntese dos catalisadores por impregnação, uma suspensão precipitada de  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  foi preparada conforme descrito na seção anterior. Posteriormente a suspensão precipitada foi seca a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , desaglomerada em almofariz e passada através de peneira 170 mesh ( $88 \mu\text{m}$ ). Posteriormente, o pó de  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  foi impregnado com uma solução aquosa de  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot 4,7\text{H}_2\text{O}$  contendo a concentração desejada de tungstênio. A

suspensão foi agitada por 1 h à temperatura ambiente, em seguida, mantida a 80 °C até evaporação do excesso de água e posteriormente seca a 100 °C por 24h. Os pós de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  impregnados foram calcinados sob condições semelhantes ao descrito na seção 6.1.2.

Para síntese dos catalisadores por coprecipitação, 50 mL de uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de  $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot 4,7H_2O$  foi misturada com uma solução de 6 mol L<sup>-1</sup> de  $NH_4OH$  e mantida sob agitação. Em seguida, a solução com 0,15 M de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  foi lentamente adicionada (0,4 mL min<sup>-1</sup>) na solução acima. O pH durante a precipitação foi mantido entre 10,5 – 11,0 através da adição da solução precipitante 6 mol L<sup>-1</sup> de  $NH_4OH$ . A suspensão resultante coprecipitada foi mantida em repouso por 24h a temperatura ambiente e, posteriormente, lavada duas vezes com uma solução de 1 mol L<sup>-1</sup>  $NH_4OH$  e finalmente com água DI até completa ausência de íons de  $Cl^-$  (teste com solução de 1 mol L<sup>-1</sup> de  $AgNO_3$ ). Finalmente a suspensão coprecipitada foi seca a 110 °C, desaglomerada em almofariz e passada através de peneira 170 mesh (88 µm).

Os catalisadores foram nomeados como: 14WZr-IMP(T) e 14WZr-COP, onde IMP e COP a abreviação para impregnação e coprecipitação, respectivamente, e T a temperatura de calcinação.

## 6.2 Caracterização dos catalisadores

### 6.2.1 Análise química elementar

A composição química (concentrações de  $WO_3$  e  $ZrO_2$ ) dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados pelas três técnicas (impregnação, coprecipitação e MPS) foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) utilizando um equipamento Shimadzu modelo EDX-720. O propósito dessa análise foi verificar a eficiência da rota de MPS na prevenção de perda de tungstênio durante a etapa de síntese.

### 6.2.2 Análise térmica

Os processos de desidroxilação e temperatura de cristalização das fases nos catalisadores foram avaliadas através de análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento SDTQ 600 da TA

Instruments. Os testes foram realizados em um intervalo de temperatura de 25 a 1050 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Toda a análise foi realizada sob uma vazão constante de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup>.

### 6.2.3 Difração de raios X

As fases cristalinas formadas durante as etapas de síntese, mistura dos precipitados bem como nos catalisadores após os tratamentos térmicos foram identificadas por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro modelo Siemens D5005, com uma radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e operando a 40 kV e 30 mA. Os padrões de difração foram coletados em uma faixa de 15 a 80° (2 $\theta$ ), com um passo de 0,02° e uma velocidade de varredura de 1° min<sup>-1</sup>. A identificação das fases foi realizada utilizando o software Crystallographica® Search-match [126].

As frações volumétricas de zircônia monoclinica ( $V_m$ ) e tetragonal ( $V_t$ ) foram determinadas por meio das Equações 6.1 e 6.2 utilizando os dados de DRX. Este método foi descrito por Toraya et al. [127] e baseia-se na razão entre as intensidades dos picos de difração dos planos (101) da t-ZrO<sub>2</sub> e, (-111) e (111) da m-ZrO<sub>2</sub>, permitindo que a quantidade relativa de fases na zircônia sejam estimadas. Na Equação 6.1,  $X_m$  é a integração da razão entre intensidades, onde  $I$  representa a intensidade de difração nos planos cristalográficos especificados com subscritos m e t para às fases monoclinica e tetragonal, respectivamente.

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (6.1)$$

A integração da razão entre intensidades é então aplicada na Equação 6.2 para obtenção da fração de zircônia monoclinica. Destas relações, a fração de fase tetragonal é:  $1 - V_m$ . O valor da constante P é de 1,311.

$$V_m = \frac{P \cdot X_m}{1 + (P-1) X_m} \quad (6.2)$$

A quantificação e os parâmetros estruturais das fases presentes nos catalisadores foram estudados através do refinamento dos dados de DRX utilizando método de Rietveld, utilizando o programa *General Structure Analysis System* (GSAS) [128] e sua interface gráfica EXPGUI [129]. Os padrões de difração para os refinamentos foram obtidos em um difratômetro MiniFlex 600 da Rigaku em um intervalo de 20 a 80° (2θ) com passo de 0,02°. O arquivo de parâmetros instrumentais foi gerado utilizando um padrão de óxido de silício. Os padrões para as fases refinadas, *Crystallographic Information File* (CIF), foram obtidos no banco de dados: *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD).

Os dados de DRX também foram utilizados para calcular o tamanho médio dos cristalitos ( $d_{hkl}$ ) conforme a equação de Scherrer (Equação 6.3) [130].

$$d_{d_{kl}} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (6.3)$$

onde  $\beta$  é a largura medida a meia altura e  $k$  é a constante de Scherrer. Para partículas esféricas o valor de  $k$  é igual a 0,89.  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação utilizada, sendo igual a 0,15418 nm para a radiação de Cu K $\alpha$ .  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

Assumindo que o tamanho de grão e a microdeformação apresentam perfis Lorentziano, a convolução destas variáveis de alargamento de pico pode ser descrita como:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{medido}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2} \quad (6.4)$$

onde o  $\beta_{\text{medido}}$  (ou FWHM) é a largura total à meia altura do pico de difração (em rad.), e  $\beta_{\text{instrumental}}$  é o alargamento instrumental, calculado em 0,002424°. Os valores de  $\beta_{\text{medido}}$  e  $\theta$  foram obtidos nos planos de difração (101) para fase tetragonal da zircônia e (-111) para a fase monoclinica da zircônia.

#### 6.2.4 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi utilizada para a identificação das espécies de tungstênio sobre a superfície do suporte após a preparação e após o tratamento térmico dos catalisadores. Os espectros de Raman foram obtidos à temperatura

ambiente utilizando um micro espectrômetro CRAIC 20/30 PV com um comprimento de onda de 830 nm e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução, no intervalo de frequências de 190-1900  $\text{cm}^{-1}$ .

### **6.2.5 A área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ )**

A área superficial do suporte e dos catalisadores foi calculada usando o método Brunauer-Emmett-Teller com base nos dados adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K obtido através de um equipamento Gemini VII da Micromeritics. As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  foram obtidas na faixa de  $P/P_0$  variando de 0,05 a 0,30. Antes de cada análise cerca de 0,3 g da amostra foram pré-tratada a 200 °C por 2 h sob fluxo de  $\text{N}_2$ . Esse tratamento tem como objetivo remover a umidade da superfície do sólido.

### **6.2.6 Microscopia eletrônica**

As características microestruturais dos catalisadores foram estudadas com a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para este propósito foi utilizado um microscópio FEI Magellan 400L com detectores de elétrons secundários (SE). Este MEV estava equipado com espectroscopia por dispersão de energia (EDS), que foi usado para obter análise química pontual.

A morfologia das partículas dos catalisadores foi observada utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) modelo CM-120 da Philips. Uma tensão de aceleração de 120 kV ( $\lambda = 0,00335$  nm) e distância de câmera de 470 mm foram utilizadas.

A natureza das espécies de  $\text{WO}_x$  sobre a superfície do suporte de  $\text{ZrO}_2$  foi estudada utilizando imagens de HRTEM. Imagens por HRTEM foram obtidas em um microscópio Philips modelo Tecnai G2F20 com uma aceleração de 200 kV. As amostras para a análise foram preparadas a partir de uma suspensão contendo o catalisador em pó e álcool isopropílico. Após ser submetido a ultrassom, um pequeno volume da suspensão foi depositado sobre uma grade de cobre com filme de carbono. Imagens de difração de elétrons de área

selecionada (SEAD) foram também obtidas. As imagens foram comparadas com simulações obtidas com auxílio do software JEMS versão 3.6907U2011 [131].

### 6.2.7 Densidade superficial de átomos de tungstênio ( $\rho W_{sup}$ )

A densidade superficial de átomos de tungstênio ( $\rho W_{sup}$ ), no qual se baseia na área superficial do suporte após a calcinação e na concentração de  $WO_3$  obtido através dos resultados de FRX, foi determinado conforme descrito por Thomas [132], conforme Equação 6.5:

$$\rho W_{sup.} = \frac{\frac{W\%(\frac{m}{m})}{\frac{100}{M_w}} \times 6,023 \times 10^{23}}{S_{BET} \times 10^{18}} \quad (6.5)$$

onde  $W\%(m/m)$  e  $M_w$  representam, respectivamente, a concentração (em massa) e a massa molar do tungstênio.

### 6.2.8 Redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR- $H_2$ )

Os ensaios de TPR- $H_2$  foram realizados usando um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb II, modelo 2920, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Para as análises de TPR- $H_2$ , inicialmente as amostras (50 mg) foram posicionadas em um reator de quartzo, tratadas a 200 °C em uma atmosfera de  $N_2$  ( $50 \text{ ml min}^{-1}$ ) por 30 min e então resfriadas a 50 °C sob a mesma atmosfera. Posteriormente, o reator foi aquecido à 1000 °C com uma taxa de  $10 \text{ °C min}^{-1}$  sob um fluxo de  $50 \text{ ml min}^{-1}$  de  $H_2$  (5 vol%)/He.

### 6.2.9 Termodesorção programada de amônia (TPD- $NH_3$ )

A acidez superficial dos catalisadores (concentração e a força dos sítios ácidos) foram determinados por TPD- $NH_3$  utilizando o equipamento descrito para o ensaio de TPR- $H_2$  na seção anterior. Brevemente, 50 mg da amostra foram tratadas a 300 °C por 1h sob fluxo de He ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ), onde posteriormente os catalisadores foram reduzidos a 100 °C por 1 hora a uma taxa de  $5 \text{ °C min}^{-1}$ . Na etapa seguinte foi feita a adsorção de  $NH_3$  através de uma mistura 4%  $NH_3$ /He

(60 mL min<sup>-1</sup>) a 150 °C por 1 hora. Finalmente a temperatura foi aumentada até 600 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup> para a dessorção da NH<sub>3</sub>.

### 6.3 Atividade catalítica

A reação de ODS foi utilizada para avaliar a eficiência dos catalisadores de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> preparados pelo método de MPS.

#### 6.3.1 Reação de dessulfurização oxidativa (ODS)

A Figura 6.3 apresenta uma representação esquemática do sistema reacional montado para a realização da reação de ODS. Na parte I encontra-se a etapa de reação e a parte II a etapa de extração líquido-líquido. Os testes catalíticos foram realizados utilizando uma solução de n-hexano contendo 500 ppm em massa de enxofre na forma de dibenzotiofeno (definido como combustível modelo). A reação de ODS foi realizada em um vial de 20 mL sob pressão autógena. Em uma típica reação, 6,5 mg de catalisador foram adicionados em uma mistura contendo 2 mL do combustível modelo e 2 mL de acetonitrila (razão volumétrica 1:1). Essa mistura foi previamente aquecida por 5 min a 30 °C (temperatura da reação) em um banho de óleo. Posteriormente, adequada concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionada à mistura combustível/acetonitrila/catalisador para o início da reação. Os efeitos da razão molar entre molécula de oxidante e molécula de enxofre (O/S) e o tempo de reação foram estudados para avaliar a eficiência de remoção de enxofre. Após o término da reação, a mistura contendo o catalisador foi filtrada utilizando um filtro seringa com membrana de poliestersulfôna (PES) com tamanho de poro de 0,22 µm. O combustível modelo foi então separado da solução filtrada utilizando seringa de vidro (10 mL) como funil de separação.

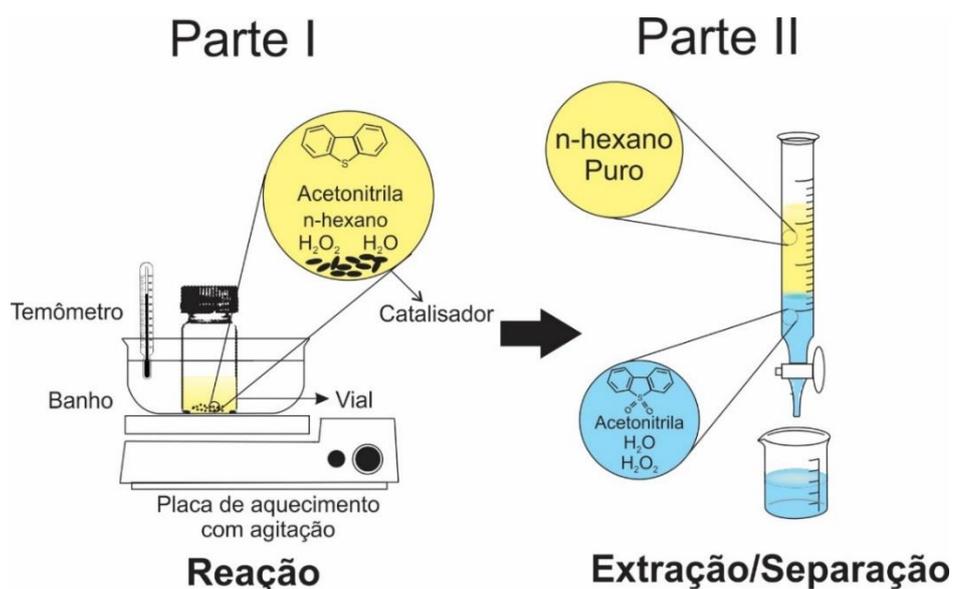


Figura 6.3 - Desenho esquemático representando o sistema experimental criado para a reação de ODS.

A eficiência dos catalisadores para a reação de ODS foi verificada com base na redução da concentração de enxofre no combustível. Para isso, inicialmente, uma curva de calibração foi criada utilizando soluções padrões de hexano contendo 1000, 500, 250, 100 e 50 ppmw de enxofre na forma de DBT. As soluções de calibração e o combustível modelo após a reação de ODS foram analisados por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC2014 equipado com injetor Split, coluna capilar RTx-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e um detector de ionização de chamas (FID). Hélio com alta pureza (99,9999%) foi utilizado como gás de arraste. As condições utilizadas durante a análise são apresentadas na Tabela 6.1. Na Figura 6.4 estão representadas as curvas de calibração dos compostos de enxofre estudados na solução padrão de hexano, bem como exemplos dos cromatogramas obtidos. A concentração de enxofre em ppmw ( $C_s$ ) foi calculada utilizando a equação 6.6.

$$C_s = 0,000383 \times A_{DBT} + 10,6 \quad (6.6)$$

onde  $A_{DBT}$  é a área do pico do DBT no cromatograma.

Tabela 6.1 - Condições operacionais do cromatógrafo.

| Parâmetros operacionais             | Condições empregadas  |
|-------------------------------------|---|
| Quantidade de amostra injetada      | 1 $\mu\text{L}$   |
| Temperatura do FID                  | 290 $^{\circ}\text{C}$  |
| Temperatura do injetor              | 270 $^{\circ}\text{C}$  |
| Pressão do gás de arraste           | 110 kPa   |
| Programação do forno                | A coluna foi aquecida de 45 a 250 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , permanecendo nessa temperatura por 3 min. |
| Vazão na coluna ( $Q_{\text{He}}$ ) | 1,5 $\text{mL min}^{-1}$  |
| Velocidade linear do gás de arraste | 39 $\text{cm s}^{-1}$   |
| Razão de <i>split</i>               | 30:1  |
| Tempo total de análise              | 16 min  |

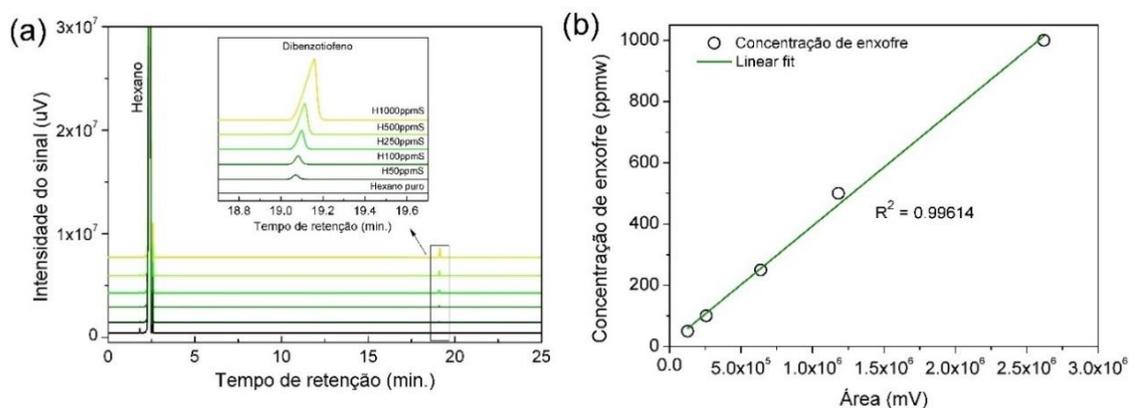


Figura 6.4 - (a) Cromatogramas das soluções padrões de n-hexano contendo diferentes concentrações de DBT. (b) Curva de calibração para a solução de hexano contendo diferentes concentrações de enxofre em ppmw na forma de dibenzotiofeno.

### 6.3.2 Estabilidade dos catalisadores

A estabilidade dos catalisadores foi estudada em consecutivas reações e etapa de recuperação. Para a etapa de recuperação o catalisador, inicialmente separado do meio reacional, foi lavado com álcool etílico por 20 min utilizando um agitador magnético. O catalisador lavado foi separado por centrifugação, seco a 80  $^{\circ}\text{C}$  e por fim reutilizado na reação de ODS.



## 7 RESULTADOS PARTE I: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES $WO_x/ZrO_2$

### 7.1 Fases precipitadas nas suspensões precursoras do suporte e da fase ativa

A essência do método de síntese em estudo pode ser definida como a combinação das suspensões precipitadas contendo os elementos precursores de interesse, adequada homogeneidade durante a etapa de mistura e ativação sob tratamento térmico. Portanto, inicialmente buscou-se verificar quais eram as fases formadas nas suspensões precipitadas precursora do suporte e da fase ativa. Para isso, ambas as suspensões A e B foram secas a 100 °C e posteriormente analisadas por DRX. Os resultados são apresentados na Figura 7.1. Uma difração com completa ausência de picos é observada para o precipitado obtido da suspensão precipitada A (Figura 7.1a), demonstrando a natureza completamente amorfa, característica do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ . Segundo Clearfield et al. [133] o  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  possui essa característica amorfa devido a rápida polimerização dos tetrâmeros de zircônia durante a etapa de precipitação. Isto acontece pois a adição de uma solução básica à solução contendo  $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]^{4^{8+}}$  resulta no deslocamento de algumas moléculas de água coordenada por grupos hidroxilas. Quando grupos hidroxilas livres o suficiente residem sobre os tetrâmeros de zircônia, uma reação de olação ocorre entre as unidades dos tetrâmeros. Uma vez que cada unidade de tetrâmero contém vários sítios de olação, um crescimento em várias direções ocorre simultaneamente. Este tipo de crescimento não permite que um ordenamento seja alcançado, tendendo assim a produzir uma estrutura aleatória.

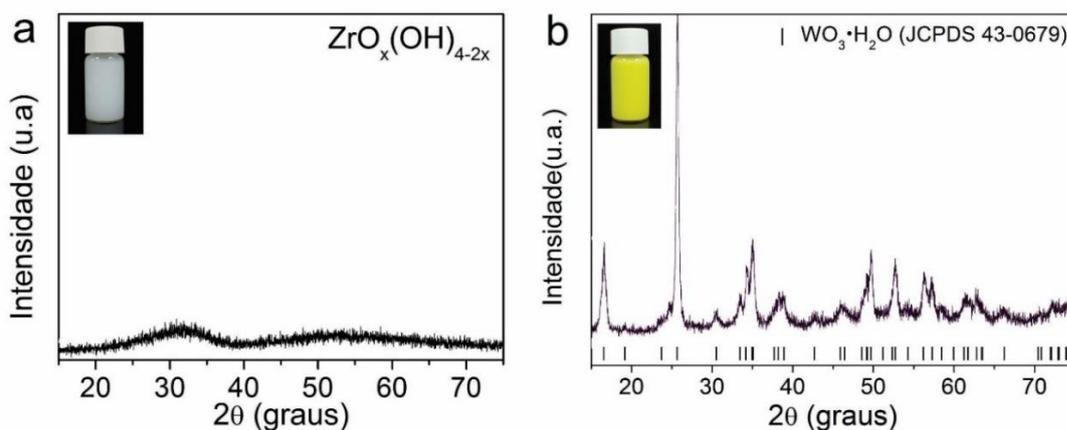


Figura 7.1 - Padrões de DRX dos pós obtidos após a secagem das suspensões precipitadas (a) A e (b) B. Fotografias inseridas nos gráficos exibem as suspensões precipitadas.

No que diz respeito as fases formadas da suspensão precursora da fase ativa (suspensão B), o padrão de difração demonstra a formação apenas da fase tungstita ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (ver Figura 7.1b), contendo simetria ortorrômbica e grupo espacial *Pmnb* conforme JCPDS no. 43-0679. A formação de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  usando HCl como agente precipitante tem sido observada por vários autores para um amplo intervalo de temperatura (entre 70 a 98 °C) e pH durante a síntese [134–136]. Nanba et al. [137] demonstraram que ácidos tungsticos ( $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n = 1/3, 1/2, 1$  ou 2) prevalecem durante a precipitação em baixo pH (1-4). Sun et al. [138] demonstraram que apenas a  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é formada em condições de pH abaixo de 3, o que explica a presença apenas dessa fase no precipitado seco obtido da suspensão precipitada B. De acordo com Ahmadi et al. [134] a formação da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pode ser descrita em duas etapas separadas. O primeiro passo é a protonação dos íons de tungstato presente em uma solução acidificada para formar precipitados sólidos (reação 7.1). Em seguida, ocorre a hidratação dos tetraedros  $[\text{WO}_2(\text{OH})_2]$  com  $\text{H}_2\text{O}$  e a dimerização através de ligações de oxigênio para formar  $[\text{WO}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]_n(\mu\text{-O})$  cristalino (reação 7.2). Ainda, Balazsi e Pfeifer [136] observaram que um gel de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  inicialmente amorfo tende a cristalizar após as etapas de lavagem com água.





## 7.2 Formação de fases durante a mistura dos precipitados

### 7.2.1 Efeito do tempo de mistura e da temperatura nas fases formadas

Antes de iniciar a discussão sobre as fases presentes nos pós precursores dos catalisadores obtidos pelo método de MPS, vale destacar algo interessante que ocorreu durante a etapa de mistura das suspensões precipitadas. Quando as suspensões A e B, contendo os precipitados  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  e  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, foram misturadas, uma suspensão amarela é inicialmente obtida. Essa tonalidade é decorrente da tonalidade amarelada da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ver imagem dentro da Figura 7.1b). No entanto, durante a etapa de mistura, a suspensão final exibe um processo de branqueamento até tornar-se completamente branca, cor característica da suspensão contendo o precipitado de  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  (imagem dentro da Figura 7.1a). Essa evolução de tonalidade durante a etapa de mistura pode ser observada na Figura 7.2. Fica evidente - com base nas imagens - que o tempo necessário de agitação para que a suspensão misturada se tornar completamente clara aumenta nas formulações contendo maiores concentrações da suspensão B. De fato, enquanto a suspensão misturada para a preparação do catalisador 7WZr-MPS apresentou um completo branqueamento após 60 min, a suspensão misturada para a preparação do catalisador 27WZr-MPS precisou de 300 min para alcançar a mesma tonalidade branca. Menor tempo para um completo branqueamento também foi observado quando a temperatura durante a mistura foi elevada para 50 °C (condição para a preparação do catalisador 14WZr-MPS/50). Neste caso, o tempo necessário foi de 60 min.

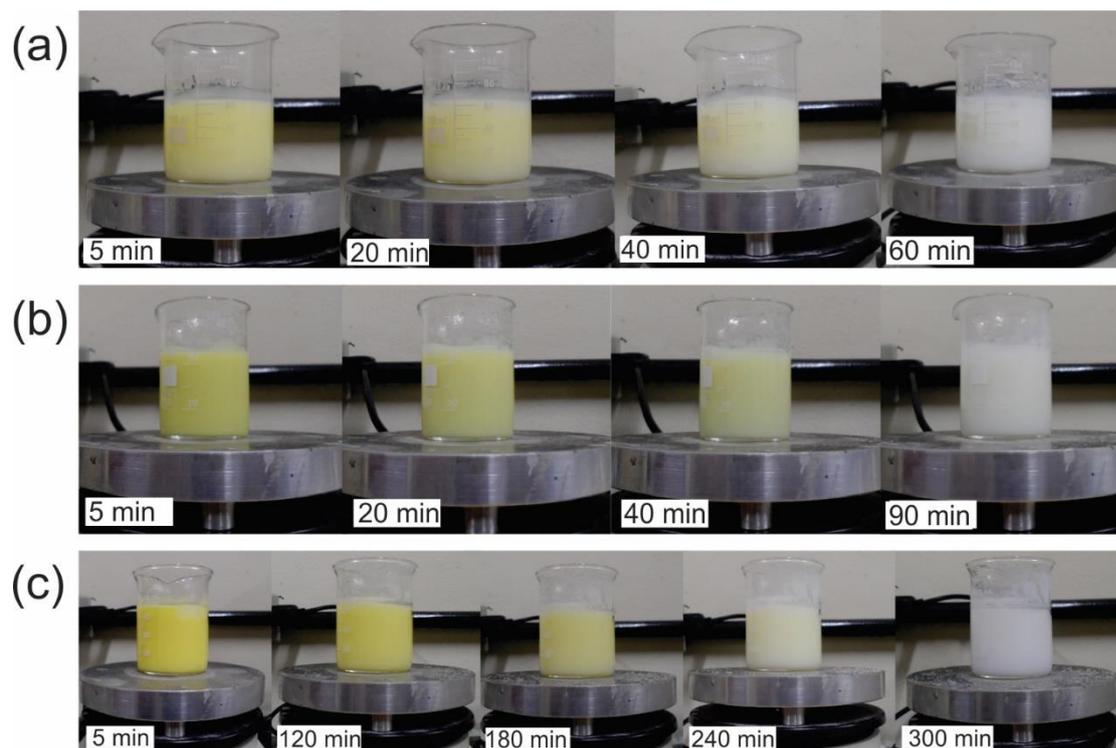


Figura 7.2 - Sequência de imagens demonstrando a mudança de tonalidade das suspensões misturadas durante a etapa de mistura na preparação dos catalisadores (a) 7WZr-MPS, (b) 14WZr-MPS e (c) 27WZr-MPS pelo método de MPS.

Objetivando a interpretação da alteração de tonalidade durante a etapa de mistura, pós precursores para catalisadores 14WZr-MPS foram obtidos após diferentes tempos de mistura (5, 40 e 90 min). Para isso, decorrido o tempo desejado a suspensão misturada foi resfriada instantaneamente com  $N_2$  líquido para preservar as fases presentes naquele momento. Posteriormente, a suspensão congelada foi desidratada por liofilização e as fases analisadas por DRX. Os resultados de DRX dos pós liofilizados são apresentados na Figura 7.3. Inicialmente, dois picos em aproximadamente  $16,20^\circ$  e  $25,58^\circ$  ( $2\theta$ ), referentes a difração dos planos (020) e (111) da fase  $WO_3 \cdot H_2O$  respectivamente, são observados para o precursor do catalisador 14WZ-MPS/L obtido após 5 min. No entanto, a sua intensidade diminui nos precursores obtidos em maiores tempos de mistura, desaparecendo completamente após 90 min (material completamente amorfo).

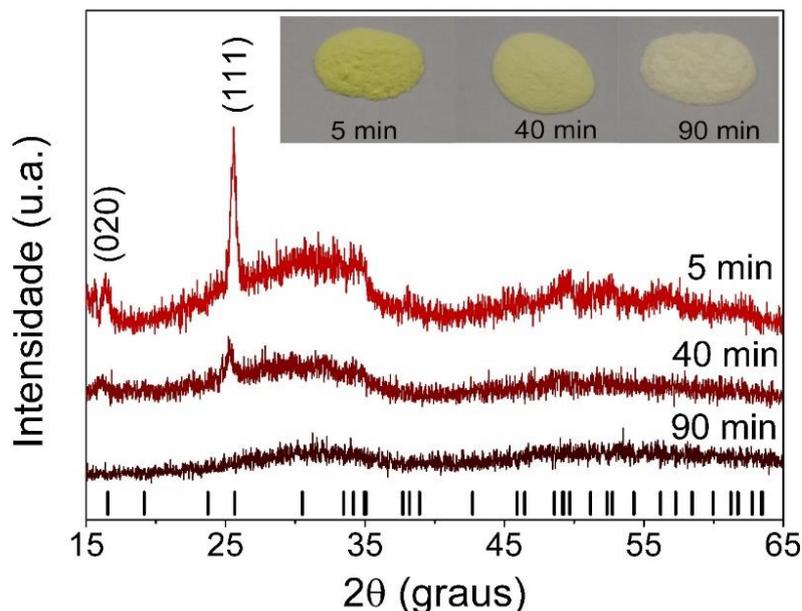


Figura 7.3 - Padrões de DRX para os precursores dos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos após diferentes tempos de mistura. Imagens inseridas no gráfico exibem os pós obtidos para cada tempo de mistura. (As barras representam as posições de Bragg para os picos da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  conforme JCPDS no. 43-0679).

As imagens durante a etapa de mistura (Figura 7.2) e os resultados de DRX (Figura 7.3) demonstram que um processo de desprecipitação<sup>1</sup> da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , presente na suspensão B, está ocorrendo quando posta em contato com a suspensão A, contendo o precipitado de  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ . A ausência de picos da fase  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  também foi observada para os pós precursores dos catalisadores 7WZr-MPS, 14WZr-MPS e 27WZr-MPS, obtidos após mistura a 60, 90 e 300 min, respectivamente (Figura 7.4a). Resultado de DRX semelhante foi observado para o pó precursor do catalisador 14WZr-MPS/50 (Figura 7.4b). Para essa amostra, o aumento da temperatura durante a etapa de mistura acelera o processo de desprecipitação da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , uma vez que o tempo para a completa desprecipitação neste caso é menor quando comparado a uma mesma formulação misturada a 25 °C (90 min).

<sup>1</sup> O prefixo des- introduzido na palavra precipitação exprime a oposição a esse processo.

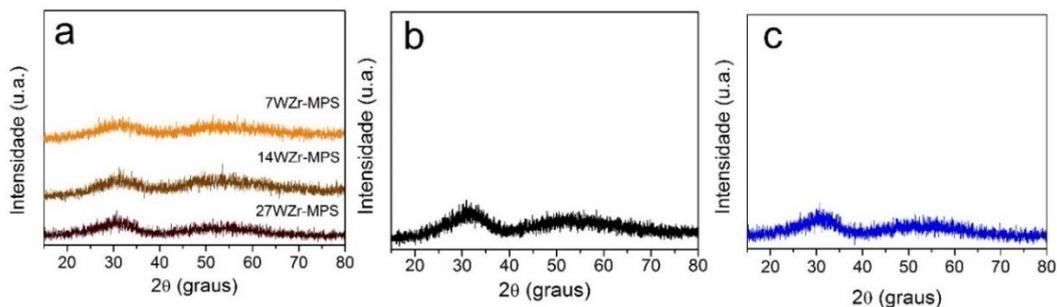


Figura 7.4 - Padrões de DRX para os pós precursores dos catalisadores preparados por MPS contendo (a) diferentes concentrações de tungstênio; (b) 14WZr-MPS/50; (c) amostra obtida após mistura do  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em pó e a suspensão precipitada A.

Com o propósito de verificar se o processo de desprecipitação restringe-se apenas para a  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em suspensão, a suspensão B foi seca e o precipitado de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi então misturado com a suspensão A. Uma composição contendo a mesma concentração de  $\text{WO}_3$  que o precursor do catalisador 14WZr-MPS foi adotada. Durante a etapa de mistura, observou-se um comportamento semelhante aos apresentados para as suspensões misturadas exibido na Figura 7.2. O resultado de DRX para o pó obtido após o completo clareamento da suspensão pode ser observado na Figura 7.4c. O resultado demonstra um material amorfo, confirmando a completa desprecipitação da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante a etapa de mistura. No entanto, deve-se destacar que 210 min foram necessários para um completo clareamento da solução, demonstrando uma maior dificuldade para a desprecipitação ocorrer quando a suspensão B é desidratada e adicionada na forma de pó.

### 7.2.2 Hipótese para a desprecipitação da $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durante a etapa de mistura das suspensões precipitadas

O mecanismo envolvido na desprecipitação da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante a etapa de mistura ainda não é claro, uma vez que nenhum trabalho abordando diretamente o assunto foi encontrado na literatura até o momento. Uma breve menção sobre essa questão foi encontrada em um artigo publicado em 1959 por Meyer L. Freedm [139], que observou a dissolução contínua da fase  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  quando em contato com uma solução contendo pequena concentração de

grupos hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ). Recentemente, Nayaka et al. [140] demonstraram um processo de dissolução de nanoplaquetas de  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e recristalização como nanofios de  $\text{WO}_3$  durante a síntese solvotermal em um meio alcalino contendo etanol. Segundo os autores, moléculas de água estão presentes entre as camadas de octaedro  $\text{WO}_6$  na estrutura da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Uma vez que as ligações  $\text{W-OH}_2$  são longas, a coesão entre camadas octaédricas é mantida por ligação de hidrogênio. Essas ligações são de natureza fraca o que permite que as moléculas de água sejam removidas e que a dissolução aconteça. De fato, foi observado experimentalmente que  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  desprecipita instantaneamente quando em contato com uma solução básica mantida sob agitação. Imagens do experimento são apresentadas na Figura 7.5, onde pode ser observado o instantâneo desaparecimento da suspensão precipitada B quando em contato com a solução básica. O pH da solução básica apresentava-se próximo a 11,5, o que demonstra uma elevada concentração de  $\text{OH}^-$  solúvel. Essa condição é semelhante a encontrada durante a preparação de catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  por coprecipitação, no qual as espécies se mantêm como  $[\text{WO}_4]^{2-}$  na solução sobrenadante, não permitindo assim que a coprecipitação ocorra de forma completa [32].



Figura 7.5 - Sequência de imagens demonstrando a desprecipitação da  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presente na suspensão B quando misturada com uma solução contendo  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de KOH.

No experimento demonstrado na Figura 7.5, o valor de pH está muito acima do encontrado na suspensão precipitada A (6,8). Portanto, durante a etapa de mistura, a concentração de  $\text{OH}^-$  em solução é baixa para atuar como agente desprecipitante do  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  da forma como no experimento. É de conhecimento que o precipitado de  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  possui elevada concentração de grupos  $\text{OH}^-$

terminais [141]. A facilidade desses grupos terminais serem liberados quando o precipitado em suspensão é mantido sob agitação tem sido reportado para os processos de desidratação de lavagem com etanol e destilação azeotrópica [142]. Durante a lavagem com etanol, ocorre a remoção de maior parte dos grupos  $\text{-OH}$  fracamente ligados, reduzindo deste modo a concentração destas unidades adsorvidas nos precipitados. Esses grupos hidroxilas são substituídos por grupos alcóxi [143,144]. A ação da destilação azeotrópica é bastante similar ao observado na lavagem com etanol. Neste caso, no entanto, ocorre a substituição dos grupos  $\text{-OH}$  por grupos butóxi, originados da interação entre o (iso)butanol e hidróxido de zircônio [145,146]. Ambos os processos de desidratação ocorrem pela remoção dos grupos terminais de hidroxilas.

Com base na discussão acima, portanto, a desprecipitação da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  pode ser explicada da seguinte forma: A superfície do  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  presente na suspensão precipitada A possui uma grande quantidade de grupos hidroxila fracamente ligados. Durante a etapa de mistura - mantida sob forte agitação - esses grupos são desprendidos, atuando dessa forma como agentes desprecipitantes da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Ainda, o fato do tempo de completa desprecipitação ter diminuído para a mistura das suspensões precipitadas realiza a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (preparação do catalisador 14WZr-MPS/50), reforça essa hipótese. Uma vez que o aumento da temperatura facilita a remoção desses grupos superficiais.

Por fim, vale destacar que os valores de pH durante os diferentes tempos mistura se mantiveram praticamente inalterados (entre 6,5 a 6,8). Assim, é possível prever, com base no diagrama de Pourbaix<sup>2</sup>, que as espécies formadas durante a desprecipitação da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  são oxianions tetraédricamente coordenados  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . De fato, essas espécies tem sido demonstrada estar presente em catalisadores impregnados com soluções com esse pH [147]. A reação de desprecipitação da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  é representada na equação 7.3.

---

<sup>2</sup> Diagrama potencial/pH desenvolvido pelo químico belga Marcel Pourbaix que representa graficamente as possíveis fases de equilíbrio estáveis de uma sistema eletroquímico.



### 7.3 Concentração de tungstênio nos catalisadores preparados por MPS, impregnação e coprecipitação

A eficiência do método MPS em manter a composição nominal após a síntese foi verificada por FRX. A Tabela 7.1 apresenta a composição química dos precursores dos catalisadores. Os resultados para os catalisadores preparados por coprecipitação (14WZr-COP) e impregnação (14WZr-IMP) também são apresentados. Praticamente todo o tungstênio adicionado durante síntese se manteve presente nos pós precursores dos catalisadores preparados por impregnação e MPS. Os precursores para os catalisadores 7WZr-MPS e 27WZr-MPS, por exemplo, mantiveram 97,8 e 99 %, respectivamente, da concentração nominal de  $\text{WO}_3$ . No entanto, o precursor do catalisador preparado por coprecipitação (14WZr-COP) apresentou uma concentração de 10,97 %(m/m) de  $\text{WO}_3$ . Esta concentração representa apenas 78,35 % do tungstênio inicialmente adicionado durante a síntese. A concentração final de  $\text{WO}_3$  na amostra 14WZr-COP está muito próxima ao valor encontrado por Cortés-Jácome et al. [35], no qual observaram que apenas 77 % do total de  $\text{WO}_3$  inicialmente adicionada durante a coprecipitação permanecem no catalisador final. Estes resultados suportam a eficiência do método MPS em evitar a perda de tungstênio quando comparado com o método de coprecipitação.

Tabela 7.1 - Análise química por FRX das amostras de catalisadores preparadas por MPS, impregnação e coprecipitação.

| <b>Amostra</b>      | <b>WO<sub>3</sub> %(m/m)</b> | <b>ZrO<sub>2</sub>%(m/m)</b> |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|
| <b>7WZr-MPS</b>     | 6,85                         | 93,15                        |
| <b>14WZr-MPS</b>    | 13,93                        | 86,07                        |
| <b>14WZr-MPS/L</b>  | 13,21                        | 86,79                        |
| <b>14WZr-MPS/50</b> | 13,89                        | 86,21                        |
| <b>27WZr-MPS</b>    | 26,73                        | 73,27                        |
| <b>14WZr-IMP</b>    | 13,75                        | 86,25                        |
| <b>14WZr-COP</b>    | 10,97                        | 89,03                        |

## 7.4 Ativação dos catalisadores

### 7.4.1 A Influência da etapa de mistura na formação de fases do catalisador final

Na seção 7.2.1 foi demonstrado que a  $WO_3 \cdot H_2O$ , seca ou em suspensão, desprecipita quando entra em contato com a suspensão precipitada de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ . Como resultado, quanto maior o tempo de mistura entre as suspensões precipitadas, menor a concentração de  $WO_3 \cdot H_2O$  no precursor seco do catalisador. A falta de relatos na literatura, no entanto, levanta a questão de qual a influência que a presença de  $WO_3 \cdot H_2O$  no pó precursor teria nas características e propriedades do catalisador final. Com o objetivo de verificar essa influência, os pós precursores dos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos em diferentes tempos de mistura (5, 40 e 90 min) foram inicialmente submetidos a um ensaio de TG/DSC. Os resultados são apresentados na Figura 7.6. A perda de massa total para as amostras preparadas por MPS (ver Figura 7.6a e Tabela 7.2) apresentam-se próxima às observadas por outros autores para catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados para impregnação e coprecipitação [111,148,149]. Os valores de perda de massa total são muito acima do valor teórico de 12,8% para o  $ZrO(OH)_2$ , referente a remoção dos grupos hidroxila quimicamente ligados. O maior valor observado nas amostras aqui estudadas é atribuído ao efeito da perda de água adsorvida e possível presença de material remanescente da síntese. De fato, os resultados de DSC (Figura 7.6b), demonstram que as três amostras exibem um pico endotérmico entre 50 e 100 °C (mínimo em 70 °C), atribuído à evaporação de água fisicamente adsorvida [142,148,150]. Normalmente, a perda de grupos hidroxila quimicamente ligados no  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  tem início próximo a 110 °C (ver resultado de TG para o  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  na Figura 7.7a). Portanto, quando observa-se a perda de massa apenas entre as temperaturas de 110 °C – 700 °C (Tabela 7.2), os valores encontram-se muito próximos do valor teórico do  $ZrO(OH)_2$ .

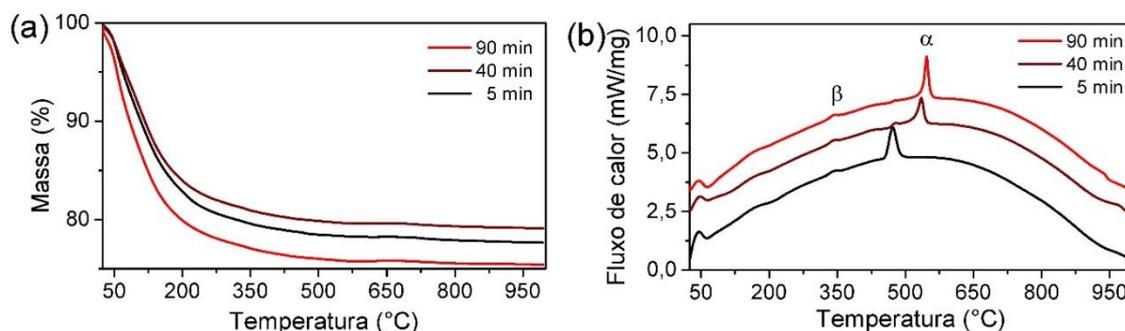


Figura 7.6 - Curva de (a) TG e (b) DSC para os precursores dos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos em diferentes tempos de mistura.

Tabela 7.2 - Características térmicas dos pós precursores dos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos em diferentes tempos de mistura.

| Amostra | Temperatura de cristalização (°C) | Perda de massa total (%) | Perda de massa (110 – 700°C) (%) |
|---------|-----------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| 5 min   | 471,8                             | 22,1                     | 12,91                            |
| 40 min  | 534,7                             | 20,7                     | 10,39                            |
| 90 min  | 546,8                             | 24,4                     | 10,63                            |

No que diz respeito aos resultados de DSC (Figura 7.6b), além do pico endotérmico entre 50 e 100 °C, referente à evaporação de água fisicamente adsorvida, as três amostras exibem um pico exotérmico a aproximadamente 345 °C (pico  $\beta$ ). Este pico tem sido atribuído à combustão de material orgânico [150,151]. Neste caso, provavelmente papel de filtro remanescente das etapas de filtragem da suspensão precipitada A. Para temperaturas acima de 500 °C, onde a perda de massa está quase completa, um segundo pico exotérmico é observado (pico  $\alpha$ ), no qual é atribuído a cristalização do óxido de zircônio amorfo [111]. A temperatura de surgimento do pico  $\alpha$  é muito próximo ao encontrado por Cortés-Jácomes et al. [35] para um catalisador preparado por impregnação contendo 14 %(m/m) de  $WO_3$ . Ainda, a temperatura de cristalização para a amostra 14WZr-MPS/L é bastante superior à observada para o  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  (Figura 7.7a), que apresenta um valor dentro do intervalo entre 420 a 520 °C, comumente observado para esse hidróxido [148,152,153]. Este resultado indica que a presença das espécies de  $WO_x$  dificultam a cristalização óxido de zircônio amorfo. É possível observar também que há um aumento na temperatura de

cristalização nos precursores dos catalisadores obtidos em maiores tempos de mistura (Tabela 7.2). De acordo com Wang et al. [154], o aumento da temperatura de cristalização do  $ZrO_2$  nos catalisadores que possuam um mesmo teor de tungstênio pode ser explicado pela maior interação tungstênio-zircônio. Essa interação dificulta o rearranjo dos átomos de Zr e, portanto, inibe a cristalização de forma mais eficiente. Assim, o aumento da temperatura de cristalização pode ser atribuído a um maior número de espécies de  $[WO_4]^{2-}$  ancoradas sobre a superfície dos cristalitos de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  com a desprecipitação do  $WO_3 \cdot H_2O$  e melhor homogeneização. Estas espécies permanecem na superfície do  $ZrO_2$  amorfo dificultando assim a sua cristalização.

A Figura 7.7b, apresenta as curvas de TG/DSC para a  $WO_3 \cdot H_2O$ . Uma perda de massa de 7,1 % entre 150 a 300 °C - valor este que é próximo ao teórico de 7,2 % para a transformação da  $WO_3 \cdot H_2O$  em  $WO_3$  - e são observados um pico endotérmico a aproximadamente 210 °C (pico  $\gamma$ ) característico desse processo de desidroxilação [155]. Afim de verificar se esse processo de desidroxilação seria de fato perceptível nas curvas de TG/DSC no material contendo  $WO_3 \cdot H_2O$ , uma amostra composta pela mistura dos precipitados  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  e  $WO_3 \cdot H_2O$  secos foi preparada. A concentração de  $WO_3 \cdot H_2O$  foi calculada de forma a se obter um material com composição semelhante ao catalisador 14WZr-MPS/L. Os resultados de TG/DSC são apresentados na Figura 7.7c e demonstram claramente a presença do pico endotérmico  $\gamma$  (ver ampliação dentro da figura). As curvas de DSC apresentadas na Figura 7.6b não demonstram com tanta evidencia a existência desse pico, mesmo nos catalisadores obtido após 5 e 40 min que contém  $WO_3 \cdot H_2O$  em sua composição. Algo interessante nas curvas de DSC do material obtido por MPS e do obtido pela mistura dos precipitados secos é a temperatura de cristalização da  $ZrO_2$  para esse último. Note que a temperatura é muito próxima à encontrada para a cristalização do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  (Figura 7.7a). Esses resultados suportam que as transformações ocorreram de forma independentes quando há pouca interação entre os dois precipitados misturados. No geral, a mistura das suspensões precipitadas produz um material com uma maior intimidade entre a  $WO_3 \cdot H_2O$  e  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  do que pode ser obtido com a mistura dos pós.

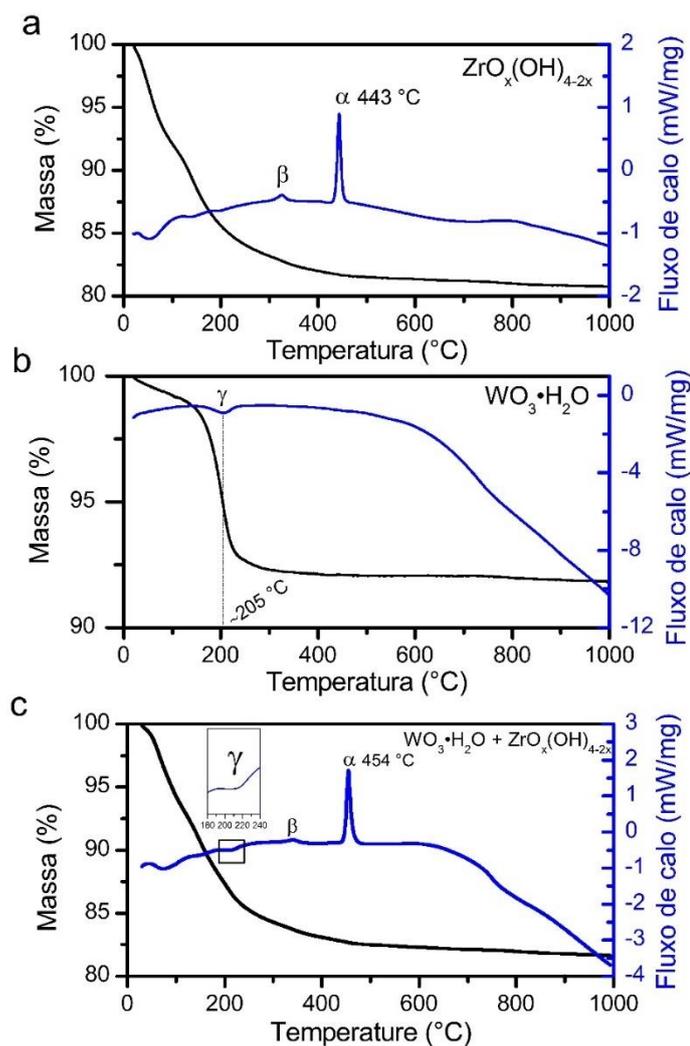


Figura 7.7 - Curvas de TG/DSC para: (a) precipitado  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  seco; (b) precipitado  $WO_3 \cdot H_2O$  seco; (c) uma mistura entre os dois precipitados secos.

Antes que os parágrafos anteriores possam vir a parecer uma digressão, é preciso ressaltar que os resultados de DSC/TG foram essenciais para a definição da temperatura de calcinação para a preparação catalisadores 14WZr-MPS/L preparado em diferentes tempos de mistura. Assim, apesar dos picos de cristalização apresentarem valores tão baixos quanto 471,8 °C, a perda de massa só se mostrou completa acima 650 °C. Com base nesses resultados os precursores dos catalisadores foram calcinados a 700 °C.

As fases presentes nos catalisadores foram estudadas por espectroscopia Raman e os espectros obtidos podem ser observados na Figura 7.8. Inicialmente

vale ressaltar as bandas 222, 382, 476, 539, 561 e 617  $\text{cm}^{-1}$ , são correspondentes à fase m-ZrO<sub>2</sub> [156,157]. Note que a intensidade dessas bandas são maiores nos catalisadores obtidos em menores tempos de mistura, o que sugere uma maior concentração da fase m-ZrO<sub>2</sub> para esses catalisadores. Para os catalisadores obtidos após 40 e 90 min é possível observar a presença das bandas 267, 319, 464 e 647  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas representam 4 dos 6 modos Raman ativos previstos pela teoria de grupos para a simetria tetragonal da zircônia [158], sugerindo que a fase t-ZrO<sub>2</sub> encontra-se como fase majoritária nesses catalisadores. No que diz respeito as bandas 273, 332, 717 e 810  $\text{cm}^{-1}$ , essas são típicas bandas de Raman de unidades octaédricas WO<sub>6</sub> presente na estrutura monoclinica do WO<sub>3</sub> (m-WO<sub>3</sub>), e são atribuídas ao modo de deformação  $\delta(\text{W-O-W})$  e  $\delta(\text{W-O})$ , duas primeiras bandas respectivamente, e aos modos de estiramento simétrico e  $\nu_{\text{sym}}(\text{W-O-W})$  e antissimétrico  $\nu_{\text{ant}}(\text{W-O-W})$ , duas segundas bandas, respectivamente [159–161]. É possível observar que a intensidade dessas bandas diminui para o catalisador obtido após 40 min e se torna praticamente ausente no catalisador obtido após 90 min. Logo, fica evidente que a formação de WO<sub>3</sub> cristalino é favorecido em catalisadores preparados em menores tempos de mistura. Vale destacar aqui que as bandas 841, 895 e 980-996  $\text{cm}^{-1}$  observadas em todos os catalisadores são atribuídas a espécies superficiais de tungstênio.

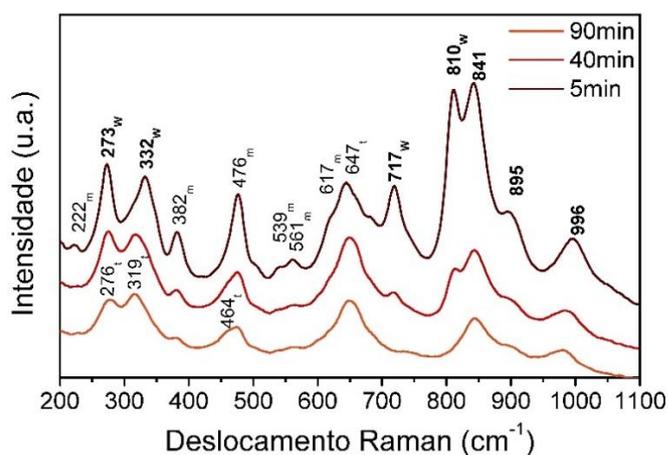


Figura 7.8 - Espectros Raman para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura.

A formação de  $\text{WO}_3$  cristalino em catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  tem sido amplamente discutido na literatura [20,22,83,156,162]. Para o caso de catalisadores preparados por coprecipitação e impregnação, por exemplo, a presença de  $\text{WO}_3$  cristalino é atribuída à saturação de espécies  $\text{WO}_x$  sobre a superfície da  $\text{ZrO}_2$ . Em outras palavras, a formação ocorre quando a concentração das espécies superficial supera à necessária para a formação de uma dispersão em monocamada. Apesar da literatura sugerir um possível mecanismo para a formação de  $m\text{-WO}_3$ , foi observado que os catalisadores preparados por MPS que apresentam  $m\text{-WO}_3$  são os que possuíam em seu pó precursor a fase  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Figura 7.3), sugerindo, portanto, uma direta cristalização do  $m\text{-WO}_3$  durante a ativação do catalisador. A cristalização do  $m\text{-WO}_3$  é de fato observada durante a calcinação da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , como pode ser observado nos espectros de Raman apresentados na Figura 7.9a. Resultados semelhantes foram observados por Ahmadi et al. [161], que demonstraram que após a perda da hidroxila a  $210\text{ }^\circ\text{C}$  o  $\text{WO}_3$  amorfo cristaliza para  $m\text{-WO}_3$  em temperatura próxima a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, a presença de cristais de  $m\text{-WO}_3$  seria algo esperado nos catalisadores que contém  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  em seu pó precursor. De modo a confirmar essa suspeita, o pó precursor do catalisador 14WZr-MPS/L obtido após 40 min foi calcinado em diferentes temperaturas e a evolução das fases foi acompanhada por espectroscopia Raman. Os resultados são apresentados na Figura 7.9b. Para o precursor do catalisador conforme obtido (i.e. seco a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ), apenas as bandas  $635\text{ cm}^{-1}$  e  $943\text{ cm}^{-1}$ , ambas as vibrações de estiramento características da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ortorrômbico [163], são observadas. Com aumento da temperatura, fica evidente o surgimento das bandas  $273$ ,  $332$ ,  $717$  e  $810\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a fase  $m\text{-WO}_3$ . Este resultado, portanto, confirma que presença de  $m\text{-WO}_3$  nos catalisadores obtidos após 5 min e 40 min, é consequência da presença da fase  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  em seus pós precursores. Ainda, comparando o início do surgimento da banda mais intensa da  $m\text{-WO}_3$  a aproximadamente  $805\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de estiramento  $\nu(\text{W-O-W})$ , é possível observar que enquanto no  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  calcinado ele já é visível após a calcinação a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , no catalisador 14WZr-MPS/L o seu surgimento só ocorre após a calcinação a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Esse resultado sugere que a presença de

$ZrO_x(OH)_{4-2x}$  inibe a cristalização da  $m-WO_3$ . A inibição da cristalização do óxido de tungstênio amorfo quando na presença de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  também foi observado por Ross-Medgaarden et al. [83].

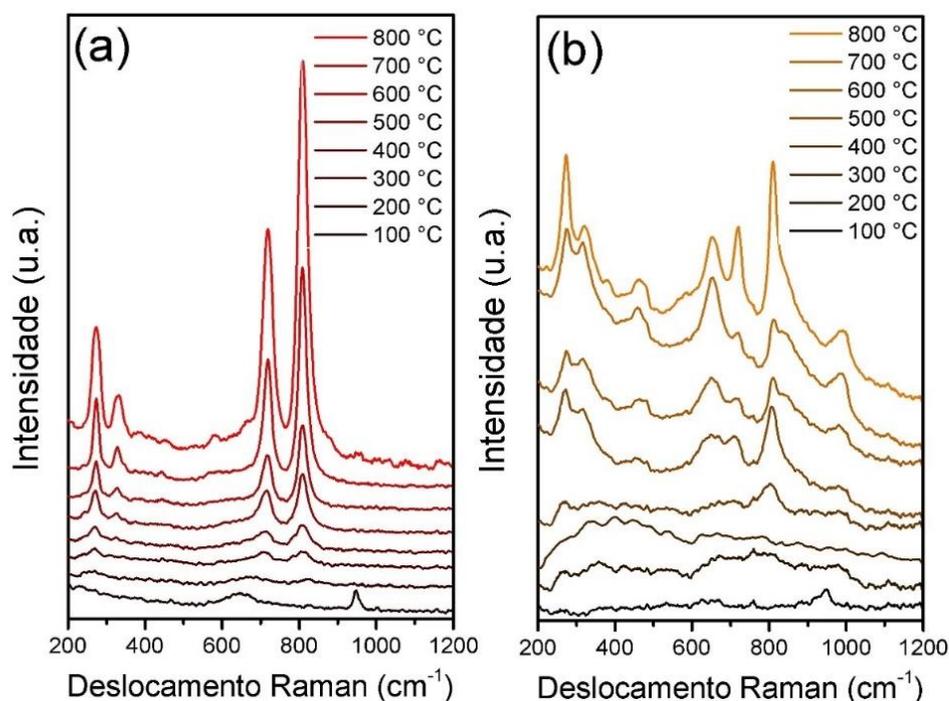


Figura 7.9 - Espectros Raman para: (a)  $WO_3 \cdot H_2O$ ; (b) catalisador 14WZr-MPS/L obtido após 40 min de mistura, ambos calcinados em diferentes temperaturas.

O estudo por espectroscopia Raman demonstra que o tempo de mistura apresenta grande influência na formação das fases nos catalisadores finais. De forma a obter maiores informações, as concentrações das fases  $m-WO_3$ ,  $m-ZrO_2$  e  $t-ZrO_2$  dos catalisadores foram quantificadas utilizando o método de refinamento por Rietveld. A zircônia tetragonal foi refinada utilizando uma célula unitária tetragonal com grupo espacial  $P4_2/nmc$ ; a zircônia monoclinica, com célula unitária monoclinica com grupo espacial  $P2_1/c$  e o óxido de tungstênio monoclinico com célula unitária monoclinica com grupo espacial  $P2_1/a$ . Os gráficos obtidos após o refinamento são apresentados na Figura 7.10, enquanto a quantificação das fases presentes e os parâmetros de rede podem ser observados na Tabela 7.3.

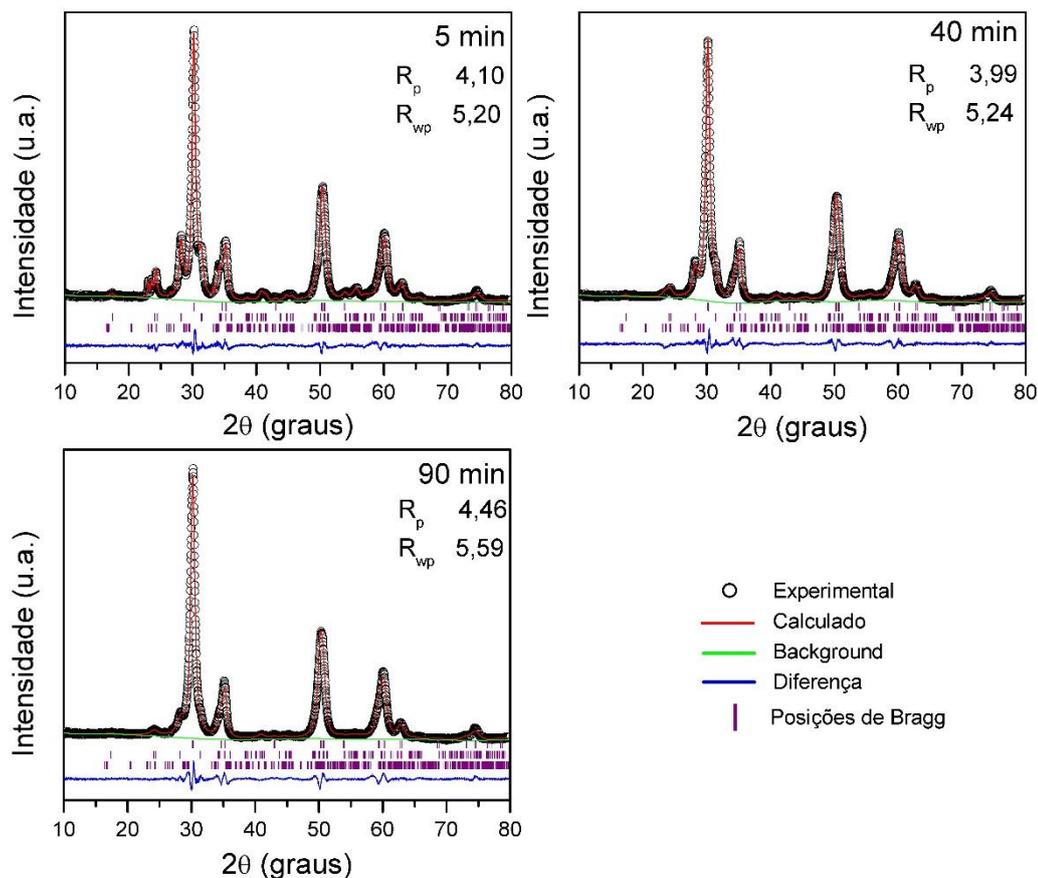


Figura 7.10 - Gráfico de Rietveld para o refinamento dos catalisadores 14WZr-MPS/L(500) obtidos em diferentes tempos de mistura (posições de Bragg de cima para baixo:  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $m\text{-ZrO}_2$  e  $m\text{-WO}_3$ ).

Tabela 7.3 - Quantificação e parâmetro de rede obtidos utilizando-se o método de Rietveld para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura.

| Temp.  | Concentração     |                  |                 | Parâmetro de rede |          |                  |          |          |
|--------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|----------|------------------|----------|----------|
|        | de fase (%)      |                  |                 | $t\text{-ZrO}_2$  |          | $m\text{-ZrO}_2$ |          |          |
|        | $t\text{-ZrO}_2$ | $m\text{-ZrO}_2$ | $m\text{-WO}_3$ | $a$ (nm)          | $c$ (nm) | $a$ (nm)         | $b$ (nm) | $c$ (nm) |
| 5 min  | 62,48            | 31,77            | 5,75            | 0,35968           | 0,51874  | 0,51570          | 0,52099  | 0,52989  |
| 40 min | 81,07            | 17,51            | 1,42            | 0,35952           | 0,51846  | 0,51691          | 0,52379  | 0,28242  |
| 90 min | 90,13            | 9,87             | -               | 0,35992           | 0,51830  | 0,51974          | 0,52979  | 0,53039  |

Os resultados de quantificação demonstram que a concentração da fase m-ZrO<sub>2</sub> diminui para os catalisadores preparados após maiores tempos de mistura. De fato, enquanto o catalisador obtido após 5 min apresenta 31,77 % da fase m-ZrO<sub>2</sub>, o catalisador obtido após 90 min apresenta uma concentração de 9,87 %. O mesmo pode ser observado para a fase m-WO<sub>3</sub>, no qual a concentração reduz de 5,75 % para 1,42 % nos catalisadores obtidos após 5 e 40 min, respectivamente, e completamente ausente no catalisador obtido após 90 min. Os resultados de refinamento corroboram com os resultados de Raman (Figura 7.8), os quais sugeriram que baixos tempos de mistura favoreceram a formação das fases m-WO<sub>3</sub> e m-ZrO<sub>2</sub>.

Apesar da intensidade das bandas de Raman das fases m-WO<sub>3</sub> e m-ZrO<sub>2</sub> se apresentarem maiores para os catalisadores obtidos em menores tempos de mistura, fica evidente, pelos resultados de refinamento, que a fase t-ZrO<sub>2</sub> apresenta-se como a fase majoritária nesses catalisadores. Muitos cátions aliovalentes tem sido utilizado para estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub> de forma metaestável a temperatura ambiente, em destaque para; Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, ou mesmo cátions tetravalentes, como Ge<sup>4+</sup> e Ce<sup>4+</sup>, nos quais são conhecidos como estabilizadores [164]. O tungstênio não é utilizado como um cátion estabilizador. No entanto, a presença da fase t-ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> é amplamente reportada na literatura [86,156].

A ausência de fase contendo tungstênio no catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min sugere que ele se encontra na forma de espécies WO<sub>x</sub> dispersas sobre a superfície do ZrO<sub>2</sub> ou como solução sólida na estrutura da t-ZrO<sub>2</sub>. A formação de solução sólida para o sistema WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> tem sido demonstrada por Herna et al. [165] e Kuznetsov et al. [166] para catalisadores preparados por coprecipitação. Raymond et al. [22] afirmam que é a formação de solução sólida a responsável pelas maiores temperaturas necessárias para a ativação dos catalisadores preparados por coprecipitação e sol-gel. Isto por que essas espécies precisam migrar para a superfície do suporte para a formação de espécies ativas. Ainda, segundo Cortés-Jácomes et al. [35], uma vez que a estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub> a temperatura ambiente só é possível na presença de cátions dopantes (estabilizadores), a manutenção da fase t-ZrO<sub>2</sub> em

catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  é uma demonstração da formação de solução sólida. Dessa forma, enquanto uma parte do tungstênio permanece dissolvido na estrutura da  $ZrO_2$ , estabilizando-a como  $t-ZrO_2$ , uma outra porção encontra-se sobre a superfície da  $ZrO_2$ , formando as espécies ativas. Esses autores também afirmam que transformação de  $t-ZrO_2$  para  $m-ZrO_2$  com o aumento da temperatura de calcinação é devido aos átomos de W estarem sendo expelidos da estrutura para a superfície. Estas conclusões não são suportadas pelos mecanismos de estabilização da  $t-ZrO_2$  reportado por Garvie [167], que considera o efeito estabilizador do tamanho de cristalito.

A formação de uma solução sólida entre  $t-ZrO_2$  e cátions aliovalentes pode ser estimada com base na razão entre os parâmetros de rede  $c_f/a_f$ , (onde  $c_f = c$  e  $a_f = a(2)^{1/2}$ ) definido como tetragonalidade [168,169]. Quando  $c_f/a_f$  se aproxima de 1, a célula unitária da fase  $t-ZrO_2$  esta mais próximo da simetria cúbica e assim,  $t-ZrO_2$  apresenta maior estabilidade, isto é, menos susceptível a transformação tetragonal→monoclínica. De forma contrária, quanto mais o valor de  $c_f/a_f$  se aproxima de 1,020, o que corresponde à razão axial  $b/a$  da  $m-ZrO_2$  à temperatura ambiente,  $t-ZrO_2$  é mais suscetível a transformação tetragonal→monoclínica. Os valores de  $c_f/a_f$  para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após diferentes tempos de mistura foram calculados utilizando os parâmetros de rede obtidos por meio do refinamento por Rietveld. Os resultados são apresentados na Tabela 7.4. Como pode ser observado, os valores de  $c_f/a_f$  são muito próximos ao estimado para uma zircônia tetragonal pura (1,0186) [168]. Alderbert et al. [170] encontraram um valor entre 1,0222 a 1,0256 para uma a fase  $t-ZrO_2$  pura em elevadas temperaturas.

Tabela 7.4 - Volume da célula unitária das fases m-ZrO<sub>2</sub> e t-ZrO<sub>2</sub> e tetragonalidade da fase t-ZrO<sub>2</sub> presente nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após diferentes tempos de mistura.

| Parâmetros   | 14WZr-MPS/L(700) |         |         |
|--|------------------|---------|---------|
|  | 5min             | 40min   | 90min   |
| <b>c<sub>t</sub>/a<sub>f</sub></b>                                     | 1,01981          | 1,01971 | 1,02109 |
| <b>V<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> (x10<sup>-3</sup> nm<sup>3</sup>)</b> | 67,11            | 67,01   | 67,14   |
| <b>V<sub>m-ZrO<sub>2</sub></sub> (x10<sup>-3</sup> nm<sup>3</sup>)</b> | 140,66           | 141,29  | 144,60  |

A ausência de formação de solução sólida pode ser também admitida utilizando o volume da célula unitária das fases t-ZrO<sub>2</sub> e m-ZrO<sub>2</sub>, V<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> e V<sub>m-ZrO<sub>2</sub></sub>, respectivamente. Os resultados de V<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> dos catalisadores são consistentes com os encontrados por Toraya [171], no qual demonstrou que o volume da célula unitária das fases t-ZrO<sub>2</sub> e m-ZrO<sub>2</sub> para o sistema YO<sub>1,5</sub>-ZrO<sub>2</sub> podem ser obtidas por meio das equações 7.4 e 7.5, respectivamente.

$$V_{t-ZrO_2} = \frac{0,13423 + 0,000103x}{2} \quad (7.4)$$

$$V_{m-ZrO_2} = 0,14070 + 0,000185x \quad (7.5)$$

onde x é a concentração em %mol de YO<sub>1,5</sub>.

Dessa forma, o volume da célula unitária das fases t-ZrO<sub>2</sub> e m-ZrO<sub>2</sub> para a zircônia pura calculada conforme Eq. 7.4 e 7.5 são 67,12 x 10<sup>-3</sup> nm<sup>3</sup> e 140,70 x 10<sup>-3</sup> nm<sup>3</sup>, respectivamente. Esses valores são muito próximos aos volumes das fases presentes nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) (Tabela 7.4).

Apesar dos valores de c<sub>t</sub>/a<sub>f</sub> e V<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> darem fortes indícios da ausência de solução sólida nos catalisadores preparados por MPS, os trabalhos publicados por Cortés-Jacome et al. [33,35] demonstraram que, mesmo para os catalisadores preparados por coprecipitação, apenas aqueles calcinados em temperaturas menores que 700 °C apresentam solução sólida. Sendo que para temperaturas igual ou maiores que essa, todos os átomos de W migram para a superfície do ZrO<sub>2</sub>. Portanto, a temperatura de calcinação de 700 °C utilizada para ativar os catalisadores 14WZr-MPS/L pode ter favorecido a migração dos átomos de W para a superfície do ZrO<sub>2</sub>. Assim, a não formação de solução sólida

seria algo apenas pontual para a condição utilizada na ativação do catalisador, não podendo ser dessa forma atribuída à técnica de MPS. Para esclarecer essa questão, uma maior discussão será retomada na seção 7.4.3.

#### **7.4.2 Efeito da concentração de tungstênio e temperatura durante a etapa de mistura nas fases formadas no catalisador final**

Além do efeito do tempo durante a etapa de mistura das suspensões precipitadas nas fases formadas no catalisador final, dois outros pontos que merecem atenção são o efeito que a concentração de tungstênio e a temperatura durante a etapa de mistura. Inicialmente os pós precursores para os catalisadores 7WZr-MPS, 14WZr-MPS, 14WZr-MPS/50 e 27WZr-MPS foram submetidos a um ensaio de TG/DSC. Os resultados são apresentados na Figura 7.11, enquanto os valores de perda de massa e temperatura de cristalização podem ser melhor observados na Tabela 7.5. Os resultados de TG demonstram que as amostras 7WZr-MPS e 14WZr-MPS apresentaram perda de massa muito próximas ao valor de 18,84 % observado para a  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  (Figura 7.7a). A amostra 27WZr-MPS apresenta uma perda levemente menor que o  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  enquanto a amostra 14WZr-MPS/50 possui o menor valor (13,53 %). Quando a perda de massa é observada no intervalo entre 110 - 700 °C, região da perda de hidroxila, todas as amostras apresentam valores muito próximos (entre 7,17 a 8,92 %). A menor perda de massa nesse intervalo de temperatura foi observada para a amostra 27WZr-MPS e pode ser consequência da alta concentração de tungstênio presente. Deve-se destacar que nessa região também esta ocorrendo a perda de massa devido à combustão de material orgânico, demonstrado pelo pico  $\beta$  na curva de DSC e por um leve aumento na taxa de perda na curva de TG. Vale ressaltar que o menor valor de perda de massa observada para a amostra 14WZr-MPS/50 é consequência da menor concentração de água adsorvida (5,25 %).

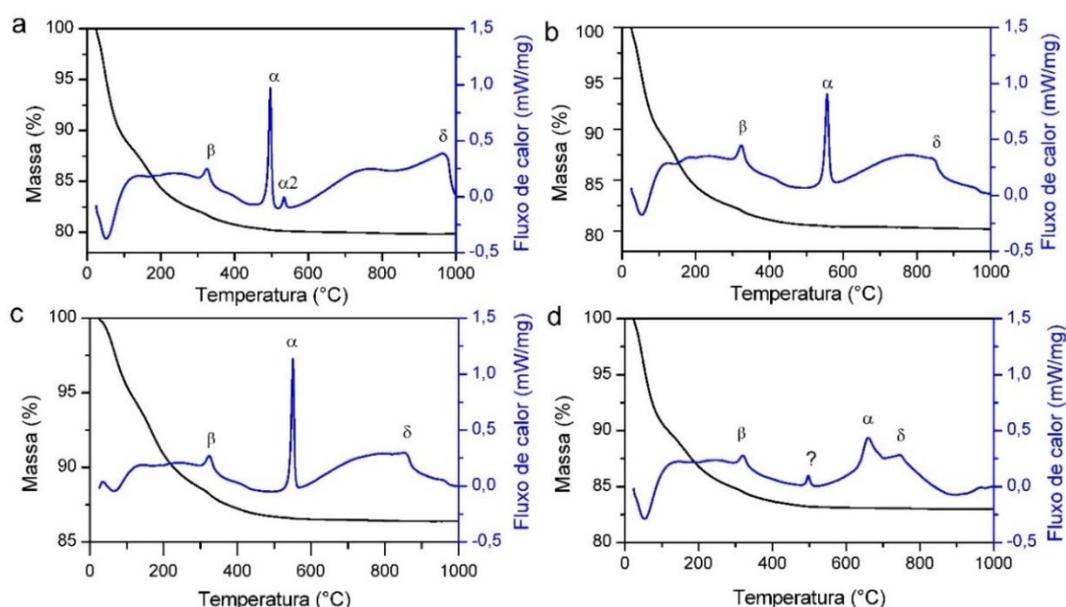


Figura 7.11 - Curvas de TG/DSC para os precursores dos catalisadores: (a) 7WZr-MPS; (b) 14WZr-MPS; (c) 14WZr-MPS/50; (d) 27WZr-MPS.

Algo interessante observado nos resultados de TG é o maior valor de perda de massa entre 110 – 700°C nos precursores dos catalisadores desidratados por liofilização (Tabela 7.2), quando comparado com a perda de massa para os precursores dos catalisadores desidratados por secagem convencional (Tabela 7.5). Este resultado sugere que os precursores obtidos pelo método de secagem convencional contém uma menor concentração de grupos hidroxilas.

Tabela 7.5 - Características térmicas dos catalisadores preparados MPS contendo diferentes concentrações de tungstênio.

| Amostra             | Temperatura de cristalização (°C) | Perda de massa (%) | Perda de massa (110 – 700°C) (%) |
|---------------------|-----------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| <b>7WZr-MPS</b>     | 496,9                             | 20,0               | 8,79                             |
| <b>14WZr-MPS</b>    | 556,1                             | 19,63              | 8,92                             |
| <b>14WZr-MPS/50</b> | 550,5                             | 13,53              | 8,28                             |
| <b>27WZr-MPS</b>    | 655,6                             | 16,94              | 7,17                             |

A Tabela 7.5 também apresenta a temperatura do pico  $\alpha$ , atribuído à cristalização do  $ZrO_2$  amorfo. Os resultados demonstram que o aumento da

concentração de tungstênio provoca um aumento na temperatura de cristalização. Este comportamento também foi demonstrado por Barton et al. [86] e Wang et al. [154]. Segundo os autores, a presença de espécie de  $WO_x$  sobre a superfície de cristalitos de  $ZrO_2$  amorfo atrasa o início da cristalização devido à ligação com os sítios de nucleação e consequente limitação da taxa de difusão superficial de  $ZrO_2$ . O aumento da temperatura de cristalização com o aumento da concentração de tungstênio observado é resultado de mais sítios de nucleação se tornarem bloqueados e, assim, maiores taxas de difusão superficial são necessárias para alcançar os sítios de nucleação expostos.

Outro aspecto na curva de DSC para a amostra 7WZr-MPS (Figura 7.11a) é a presença de dois picos exotérmicos a 496,1 e 546,6 °C, picos  $\alpha$  e  $\alpha_2$ , respectivamente. Segundo Barton et al. [86], a presença de dois picos exotérmicos nas curvas de DSC são observados em catalisadores contendo baixas concentrações de tungstênio e podem ser atribuído a cristalização da fração de  $ZrO_2$  amorfo gerado a partir de cristalitos de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  que contém e não contém espécie  $WO_x$  ancorada sobre a sua superfície. Figueras et al. [172] também observaram dois picos exotérmicos em um catalisador contendo 19,6 % (m/m) de W preparados por impregnação. Os autores também atribuíram a existência desses picos à presença de partículas de zircônia modificadas por  $WO_x$  e não modificadas.

Atenção também dever ser dada ao pico exotérmico  $\delta$ , que não foi observado nas curvas de DSC dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura (Figura 7.6), mas encontram-se presentes nas curvas de DSC dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio (Figura 7.11). É possível observar que a temperatura de aparecimento desse pico diminui com o aumento na concentração de tungstênio. De fato, enquanto a amostra 7WZr-MPS apresentou o pico  $\delta$  a 986,4 °C a amostra 27WZr-MPS apresentou o mesmo pico à 754,3 °C. Valores próximos foram encontrados para as amostras 14WZrMPS e 14WZr-MPS/50. De acordo com Li et al. [23], o aparecimento desse pico exotérmico é atribuído à formação de clusters de Zr- $WO_x$  sub-nanométricos. Figueiras et al [172], por outro lado, atribuíram o aparecimento desse pico a cristalização do  $WO_3$ . O fato de ambos,

crystalização do  $\text{WO}_3$  e formação de clusters de  $\text{Zr-WO}_x$  sub-nanométricos, ocorrerem no mesmo intervalo de temperatura pode explicar a inconsistência das conclusões alcançadas pelos autores.

Com base nos resultados de TG/DSC os precursores dos catalisadores 7WZr-MPS, 14WZr-MPS, 27WZrMPS e 14WZr-MPS/50 foram calcinados a 700 °C. As fases formadas foram identificadas por DRX e os padrões de difração são apresentados na Figura 7.12. De maneira geral observou-se que, para uma mesma temperatura de calcinação, a fase do suporte dependerá da concentração de  $\text{WO}_3$ . Neste caso, o aumento da concentração de tungstênio leva a um aumento na concentração da fase tetragonal. De fato, enquanto o catalisador 7WZr-MPS(700) apresentou uma concentração de 55,58%(V/V) de t- $\text{ZrO}_2$ , o suporte dos catalisadores 14WZr-MPS(700) e 27WZrMPS(700) apresentaram apenas a fase t- $\text{ZrO}_2$ . Para altas concentrações de tungstênio (catalisador 27WZr-MPS(700)) a presença de fase cristalina de  $\text{WO}_3$  também é observada com os picos de difração característicos em 23,10°, 23,58° e 24,38° (2 $\theta$ ).

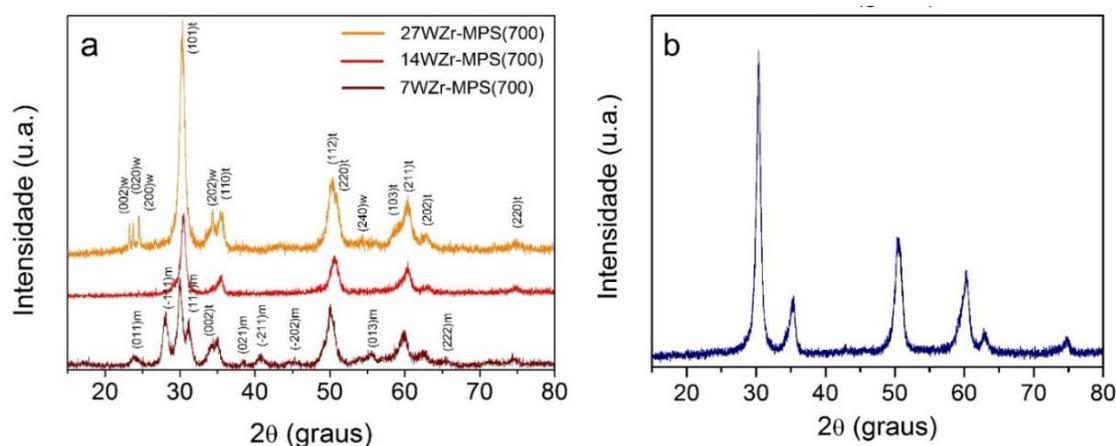


Figura 7.12 - Padrões de DRX para os catalisadores: (a) contendo diferentes concentrações de  $\text{WO}_3$ ; (b) 14WZr-MPS-50(700).

A evolução de fases observada nos catalisadores preparados por MPS contendo diferentes concentrações de tungstênio são similares aos reportados por Scheithauer et al. [156] para catalisadores preparados por impregnação e aos reportados por Martinez et al. [20] para catalisadores preparados por coprecipitação. Segundo ambos os autores, há uma mínima concentração

necessária para inibir a formação de m-ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Ainda, Scheithauer et al. [156] demonstraram que a formação dessa fase predomina em catalisadores contendo 7,5 %(m/m) de WO<sub>3</sub> e calcinados a 825 °C. O resultado de DRX sugere portanto, que a quantidade de espécies de tungstênio interagindo com a superfície da sólido após a etapa de mistura para o catalisador 7WZr-MPS(700) não foi o suficiente para inibir a parcial cristalização da fase m-ZrO<sub>2</sub>. Já para o catalisador 27WZr-MPS(700) a presença de m-WO<sub>3</sub> demonstra uma saturação de espécies de tungstênio sobre a superfície do suporte. De acordo com Di Gregório et al. [31], cristaltos de WO<sub>3</sub> somente são observados quando a concentração de tungstênio é maior do que a necessária para a formação de uma cobertura em monocamada.

Vale destacar, também, que o catalisador 14WZr-MPS/50(700) apresentou apenas os picos da fase t-ZrO<sub>2</sub> (Figura 7.12b), semelhante ao catalisador 14WZr-MPS(700), o que demonstra que a temperatura durante a etapa de mistura não afeta a formação de fases nos catalisadores finais.

#### **7.4.3 Efeito da temperatura de calcinação nas fases formadas nos catalisadores preparados por MPS: Uma comparação com os catalisadores preparados por impregnação**

A seção anterior demonstrou que as fases formadas nos catalisadores são fortemente influenciadas pela concentração de WO<sub>3</sub>. O próximo passo, portanto, foi verificar o efeito da temperatura de calcinação na formação de fase dos catalisadores. Nesta etapa, foi realizada também, uma comparação com os catalisadores preparados por impregnação. Para isso, ambos os catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP foram calcinados em diferentes temperaturas (500, 600, 700 e 800 °C). Vale ressaltar que uma comparação com o catalisador preparado por coprecipitação não foi realizada, uma vez que esse catalisador apresentou uma concentração de WO<sub>3</sub> muito abaixo da concentração do catalisador preparado por MPS (ver tabela 7.1). Os resultados de DRX para os catalisadores preparados por MPS e impregnação e calcinados em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 7.13a e b, respectivamente. Para ambos os catalisadores calcinados a 500, 600 e 700°C apenas os picos

característicos da fase t-ZrO<sub>2</sub> são observados. Nenhum pico de fases contendo WO<sub>3</sub> é observado para ambos catalisadores calcinados nesse intervalo de temperatura, indicando que todo o tungstênio se encontra como espécies WO<sub>x</sub> dispersas sobre a superfície do suporte de t-ZrO<sub>2</sub>. Quando os catalisadores foram calcinados a 800 °C, no entanto, o surgimento dos picos em 23,20°, 23,60° e 24,38° (2θ) característicos da fase m-WO<sub>3</sub> é observado. Resultados semelhantes foram reportados por Boyse e Ko [22], que observaram a formação de m-WO<sub>3</sub> apenas em catalisadores calcinados em temperaturas ≥ 800 °C. A presença de m-WO<sub>3</sub> também foi observada por Santos et al. [52] em catalisadores contendo 15,2 %(m/m) de WO<sub>3</sub> e calcinado a 800 °C. Sohn et al. [162] estudaram a formação de m-WO<sub>3</sub> em catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> preparado por impregnação e contendo 13 %(m/m) de W. Os autores observaram os picos de difração do m-WO<sub>3</sub> em temperaturas acima de 750 °C. Outros autores relataram que a formação de m-WO<sub>3</sub> não é apenas uma função do teor inicial de tungstênio mas também do método de síntese e da temperatura de calcinação [3,173].

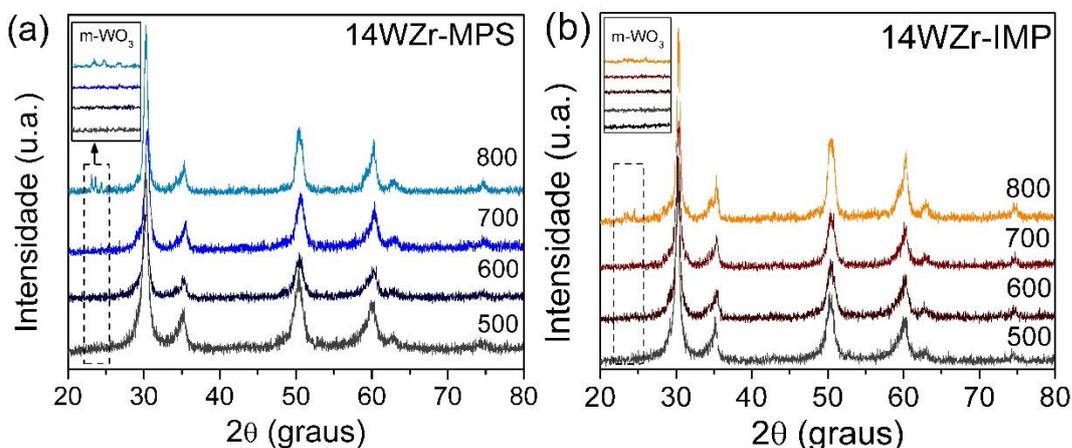


Figura 7.13 - Padrões de DRX para os catalisadores: (a) 14WZr-MPS; (b) 14WZr-IMP calcinados em diferentes temperaturas.

Vale destacar ainda que para ambos os catalisadores calcinados a 800 °C, dois picos a 28,24°, 31,52° (2θ) são discretamente observados indicando a formação da fase m-ZrO<sub>2</sub>. Uma vez que nessa temperatura de calcinação uma pequena parte do tungstênio segregou formando cristalitos de m-WO<sub>3</sub>, uma menor concentração de WO<sub>x</sub> permaneceu dispersa sobre a superfície da t-ZrO<sub>2</sub>,

provocando a sua desestabilização. A formação simultânea de cristalitos de  $m\text{-ZrO}_2$  e transição  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  tem sido comumente observada na literatura [32].

A capacidade da presença de tungstênio em inibir a transição  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  pode ser melhor observada quando se compara a evolução de fases apenas do suporte calcinado nas mesmas temperaturas (Figura 7.14(a)). Neste caso, a intensidade dos picos da fase  $t\text{-ZrO}_2$  diminuem com o aumento da temperatura. Em contrapartida, os picos característicos da fase  $m\text{-ZrO}_2$  emergindo em  $28,22^\circ$ ,  $31,52^\circ$ , e  $34,54^\circ$  ( $2\theta$ ) vão se tornando mais intensos, indicando um aumento em sua concentração. A evolução da fase  $m\text{-ZrO}_2$  calculada utilizando as Equações 6.1 e 6.2 é apresentada na Figura 7.14(b). Os resultados demonstram o rápido aumento na concentração de  $m\text{-ZrO}_2$  com o aumento da temperatura de calcinação, alcançando 96 % (V/V) quando calcinado em  $800^\circ\text{C}$ .

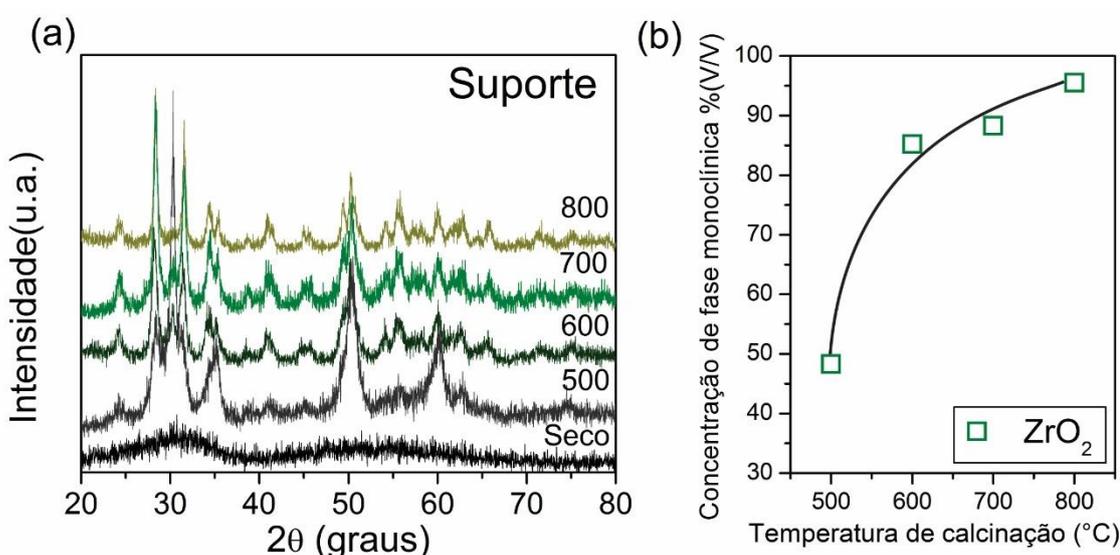


Figura 7.14 - (a) Padrões de DRX para o suporte calcinado em diferentes temperaturas e (b) evolução da concentração da fase  $m\text{-ZrO}_2$  com o aumento da temperatura de calcinação.

Neste ponto, vale retornar a uma questão ainda em aberto: a formação de solução sólida nos catalisadores preparados por MPS, discutida inicialmente na seção 7.4.1. De forma a esclarecer esse assunto, os resultados de DRX dos catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas foram

submetidos ao refinamento por Rietveld. Os parâmetros estruturais da t-ZrO<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 7.6, enquanto os gráficos de Rietveld encontram-se na Figura 7.15. Como pode ser observado, o aumento da temperatura de calcinação provocou uma leve diminuição nos valores dos parâmetros de rede a e c, bem como no V<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub>. Os valores de V<sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> para os catalisadores 14WZr-MPS(700) e 14WZr-MPS(800) são muito próximos ao valor de 67,12 x 10<sup>-3</sup> nm<sup>3</sup> calculado através da Eq.7.4 para a t-ZrO<sub>2</sub>. Já os catalisadores 14WZr-MPS(500) e 14WZr-MPS(600) apresentam um aumento de 0,52% e 0,56%, respectivamente, em relação ao volume para a t-ZrO<sub>2</sub> pura. Os valores dos parâmetros de rede a, c e c<sub>i</sub>/a<sub>f</sub> da fase tetragonal para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas são muito próximos aos valores de 0,35943 nm, 0,51851 nm e 1,0202 respectivamente, obtidos por Yoshimura et al. [174] para a t-ZrO<sub>2</sub> pura. Neste caso, os autores estimaram os valores desses parâmetros para a zircônia tetragonal pura por meio da extrapolação das relações lineares entre os parâmetros da rede e a concentração de RO<sub>1,5</sub> (R = Nd, Sm, Y, Er e Yb) de 4 a 10 mol%.

Tabela 7.6 - Parâmetro de rede, volume da célula unitária e tetragonalidade da fase t-ZrO<sub>2</sub> obtidos pelo método de Rietveld para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas.

| Catalisador           | Parâmetros |         |                                |   |
|-----------------------|------------|---------|--------------------------------|---|
|                       | a (nm)     | c (nm)  | c <sub>i</sub> /a <sub>f</sub> | V <sub>t-ZrO<sub>2</sub></sub> (x10 <sup>-3</sup> nm <sup>3</sup> ) |
| <b>14WZr-MPS(500)</b> | 0,36023    | 0,51996 | 1,02064                        | 67,474  |
| <b>14WZr-MPS(600)</b> | 0,36034    | 0,51981 | 1,02002                        | 67,496  |
| <b>14WZr-MPS(700)</b> | 0,35987    | 0,51882 | 1,01943                        | 67,192  |
| <b>14WZr-MPS(800)</b> | 0,35982    | 0,51864 | 1,01922                        | 67,148  |

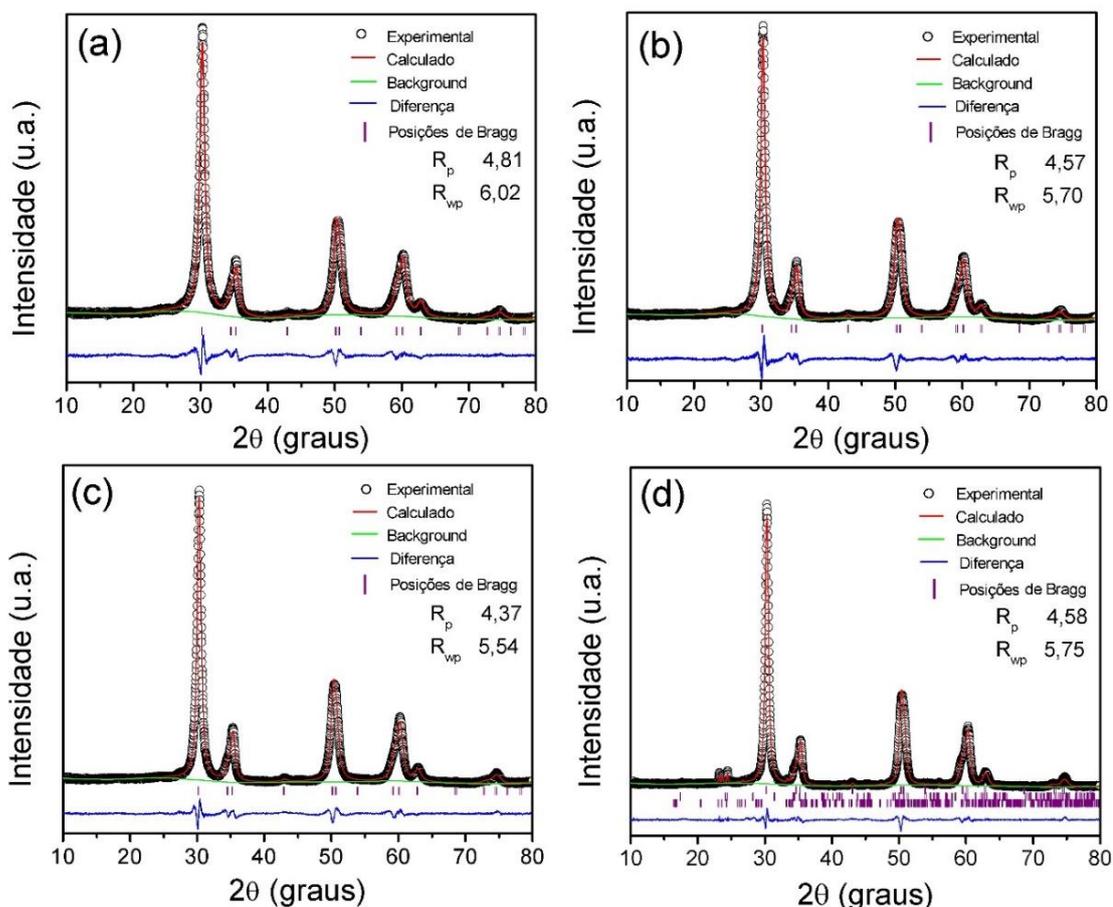


Figura 7.15 - Gráfico de Rietveld para o refinamento dos catalisadores (a) 14WZr-MPS(500); (b) 14WZr-MPS(600); (c) 14WZr-MPS(700); (d) 14WZr-MPS(800). (posições de Bragg de cima para baixo: t-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> e m-WO<sub>3</sub>).

Os maiores valores de  $a$ ,  $c$  e  $V_{t-ZrO_2}$  encontrado nos catalisadores calcinados em menores temperaturas reforçam a ausência de formação de solução sólida. Isto por que, uma substituição do cátion hospedeiro por um cátion de menor raio atômico (neste caso, Zr<sup>4+</sup> com raio iônico de 0,084 nm sendo substituído por W<sup>6+</sup> com raio iônico de 0,060 nm) provoca uma contração na rede cristalina. Ainda, quando um cátion de Zr<sup>4+</sup> é substituído por um cátion W<sup>6+</sup>, uma vacância de Zr<sup>4+</sup> é criada para manter a eletroneutralidade. O raio da vacância de um cátion em estruturas do tipo fluorita – como apresentado pela t-ZrO<sub>2</sub> – é menor que o raio do cátion [175]. Dessa forma, uma diminuição nos parâmetros de rede seria observado caso houvesse a formação de solução sólida entre WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores preparados por MPS. O que de fato não

está ocorrendo. Os maiores valores para esses parâmetros portando, podem ser consequência de íons hidroxílicos ainda presentes na estrutura da t-ZrO<sub>2</sub>, conforme sugerido por Wang et al. [176]. Os resultados de TG demonstram uma completa perda de massa em temperaturas próximas a 700 °C (Figura 7.11b).

Destaca-se, também, que um óxido com estrutura do tipo fluorita apresenta solubilidade considerável para cátions bivalentes, trivalentes e tetravalentes. No entanto, sua solubilidade é geralmente baixa para cátions pentavalentes. No CeO<sub>2</sub>, por exemplo, a solubilidade do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é inferior a 0,8%mol [177]. Baixa solubilidade para Nb<sup>5+</sup> e Ta<sup>5+</sup> em ZrO<sub>2</sub> também são observadas [178]. Nestes casos, uma vacância de oxigênio é removida para cada dois cátions pentavalentes adicionados. Portanto, a baixa solubilidade para Nb<sup>5+</sup> e Ta<sup>5+</sup> é obviamente devido à dificuldade na manutenção da compensação de carga por mecanismos além de vacância de oxigênio. Um aumento no limite de solubilidade para Nb<sup>5+</sup> e Ta<sup>5+</sup> são observados apenas em sistemas co-dopados, como a zircônia tetragonal estabilizada com ítria (T-TZP) co-dopada com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [169]. Para esses sistemas, um aumento no  $c_f/a_f$  é observado com o aumento da concentração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Porém, um aumento na transformabilidade também é observado, o que torna esses óxidos conhecidos como desestabilizadores [179].

Com base no acima descrito, portanto, uma baixa solubilidade também é esperada para W<sup>6+</sup> em ZrO<sub>2</sub>. Ainda, os valores de  $c_f/a_f$  próximos a 1,020 observados nos catalisadores preparados por MPS sugerem que a fase t-ZrO<sub>2</sub> é altamente susceptível à transformação t-ZrO<sub>2</sub>→m-ZrO<sub>2</sub>, o que é compreensível se considerada à ausência de cátions estabilizadores. Portanto, pode-se afirmar que o método de MPS não favorece a formação de solução sólida nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>.

#### **7.4.4 A estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>**

Os valores da tetragonalidade e volume da célula unitária calculados utilizando os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld (Tabela 7.6) demonstram que a estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores preparados

por MPS não é devido à formação de solução sólida. Segundo a literatura, a estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> preparados por coprecipitação e impregnação é atribuída a inibição do crescimento dos cristalitos de ZrO<sub>2</sub> pelas espécies de tungstênio ancorados sobre a sua superfície. A influência estabilizadora do tamanho do cristalito, foi sugerida pela primeira vez por Garvie [167], baseada no pressuposto de que a energia superficial poderia inibir a transição t-ZrO<sub>2</sub> → m-ZrO<sub>2</sub>. Esse autor propôs um tamanho crítico de cristalito (estimado em 20 nm) como um limite de tamanho abaixo do qual os cristalitos de t-ZrO<sub>2</sub> tornam-se termodinamicamente mais estáveis do que os cristalitos de m-ZrO<sub>2</sub>. O efeito do tamanho do cristalito na estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub> foi posteriormente demonstrada por outros autores [180,181], da mesma forma como a presunção de Garvie sobre a menor energia superficial da t-ZrO<sub>2</sub> para cristalitos com dimensões nanométricas [182].

Nessa seção buscou-se verificar o tamanho dos cristalitos dos catalisadores preparados por MPS. Para isso, o método de Scherrer foi utilizado (Equação 6.3). O tamanho do cristalito calculado para a fase t-ZrO<sub>2</sub> nos catalisadores 14WZr-MPS/L obtidos após diferentes tempos de mistura são apresentados na Tabela 7.7. Exemplo do ajuste para o plano cristalográfico (101)<sub>t</sub> utilizado para calcular a largura total a meia altura (FWHM) pode ser visualizado na Figura 7.16. Os resultados demonstram que os cristalitos apresentam um tamanho muito abaixo de 20 nm, valor limite sugerido no qual foi estipulado por Garvie [167] para a estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub>. Ainda, os catalisadores obtidos após 40 e 90 min apresentam menor tamanho dos cristalitos. Parece evidente que quanto maior a desprecipitação da WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O durante a etapa de mistura, maior será a inibição dos processos de sinterização durante a calcinação. Portanto, a desprecipitação da WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O pode ter melhorado a dispersão de tungstênio sobre a superfície do ZrO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub> e inibindo assim os processos de sinterização com maior efetividade. A melhora na dispersão dessas espécies nos precursores dos catalisadores obtido após maiores tempos de mistura foi anteriormente demonstrada nos resultados de DSC para a cristalização da ZrO<sub>2</sub> (Tabela 7.2).

Tabela 7.7 - Tamanho de cristalito para a fase t-ZrO<sub>2</sub> dos catalisadores 14WZr-MPS(700) obtidos após diferentes tempos de mistura.

| Tempo (min)    | 14WZr-MPS/L(700) |       |       |
|----------------|------------------|-------|-------|
|                | 5                | 40    | 90    |
| $d_{hkl}$ (nm) | 12,94            | 11,10 | 11,32 |

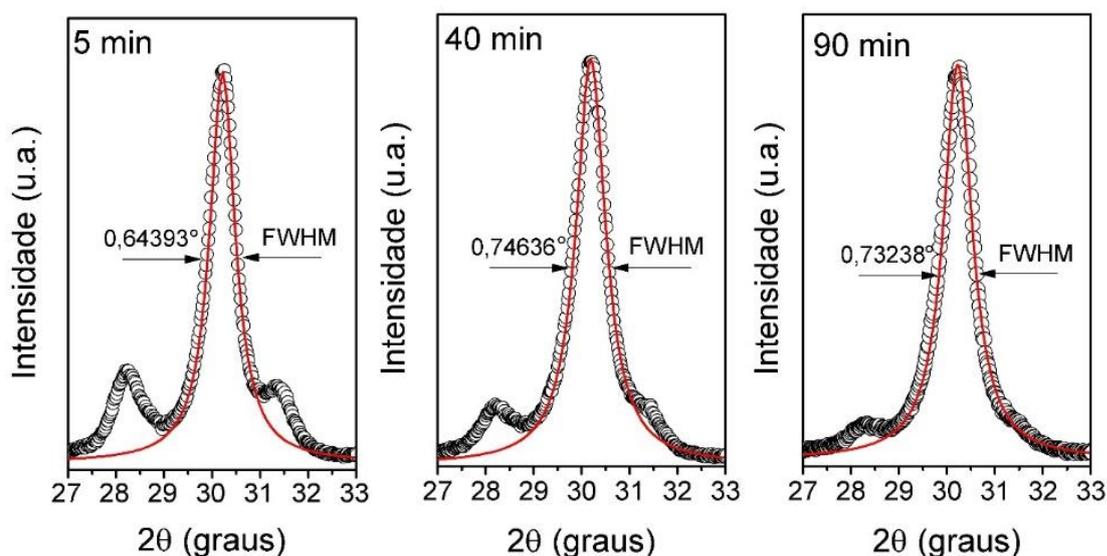


Figura 7.16 - FWHM para o plano cristalográfico (101)<sub>t</sub> para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após diferentes tempos de mistura.

Foi verificado, também, o tamanho dos cristalitos para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e calcinados a 700 °C. Os resultados são apresentados na Tabela 7.8 e demonstram um menor tamanho de cristalito para os catalisadores contendo maior concentração de tungstênio. Estes resultados estão de acordo com os reportados por Barton et al. [86] para catalisadores preparados por impregnação. Este comportamento é atribuído à maior concentração de espécies WO<sub>x</sub> ancoradas inicialmente na superfície dos cristalitos do ZrO<sub>x</sub>(OH)<sub>4-2x</sub>, que além de dificultar a cristalização – conforme resultados de DSC apresentados na Tabela 7.5 – também inibem a sinterização dos cristalitos de ZrO<sub>2</sub>. Vale destacar que o catalisador 14WZr-MPS/50(700) apresentou um maior tamanho de cristalito que o catalisador 14WZr-MPS(700), sugerindo que o aumento da temperatura durante a etapa de mistura pode favorecer o crescimento dos cristalitos no catalisador final.

Tabela 7.8 - Tamanho de cristalito para a fase t-ZrO<sub>2</sub> dos catalisadores contendo diferentes concentrações de WO<sub>3</sub>.

| Amostra                     | 7WZr-MPS(700) | 14WZr-MPS(700) | 14WZr-MPS/50(700) | 27WZr-MPS(700) |
|-----------------------------|---------------|----------------|-------------------|----------------|
| <b>d<sub>hkl</sub> (nm)</b> | 12,33         | 11,48          | 11,96             | 10,51          |

A dependência do tamanho dos cristalitos com a temperatura de calcinação para os catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP são apresentados na Tabela 7.9. Ainda, o tamanho dos cristalitos apenas do suporte calcinado nas mesmas temperaturas podem ser observados na Tabela 7.10. Para ambos os catalisadores, o aumento da temperatura de calcinação provocou um aumento no tamanho dos cristalitos. No entanto, os valores são muito menores do que os valores calculados para a fase m-ZrO<sub>2</sub> do suporte, quando calcinado nas mesmas temperaturas. Quando comparamos o tamanho do cristalito dos catalisadores e do suporte, especialmente para os calcinados a 500 °C (única temperatura no qual foi possível calcular o tamanho de cristalito da fase t-ZrO<sub>2</sub>), fica evidente a habilidade das espécies de WO<sub>x</sub> em inibir a sinterização.

Tabela 7.9 - Tamanho de cristalito para a fase t-ZrO<sub>2</sub> dos catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP calcinados em diferentes temperaturas.

| T (°C)                      | 14WZr-MPS |       |       |       | 14WZr-IMP |       |       |       |
|-----------------------------|-----------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-------|
|                             | 500       | 600   | 700   | 800   | 500       | 600   | 700   | 800   |
| <b>d<sub>hkl</sub> (nm)</b> | 10,36     | 10,85 | 11,48 | 15,89 | 12,63     | 13,70 | 14,74 | 17,75 |

Tabela 7.10 - Tamanho de cristalito para o suporte ZrO<sub>2</sub> puro calcinado em diferentes temperaturas. (o plano (-111)<sub>m</sub> foi utilizado para o cálculo).

| Temperatura de Calcinação (°C) | Suporte (ZrO <sub>2</sub> ) |       |       |       |
|--------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|
|                                | 500                         | 600   | 700   | 800   |
| <b>d<sub>hkl</sub> (nm)</b>    | -                           | 24,86 | 33,04 | 96,36 |
| <b>d<sub>hkl</sub> (nm)</b>    | 14,09                       | -     | -     | -     |

Voltando à discussão do tamanho de cristalito para os catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP, é possível observar que, para todas as temperaturas de calcinação, o tamanho dos cristalitos nos catalisadores preparados por MPS é menor que os calculados para os catalisadores preparados por impregnação. Este resultado sugere que uma melhor dispersão de espécies de tungstênio sobre a superfície do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  foi alcançada durante a etapa de síntese pelo método MPS, resultando, assim, em uma maior efetividade em impedir o processo de sinterização durante a calcinação.

Um possível mecanismo de ancoragem dos oxianions de tungstênio sobre a superfície do suporte nos catalisadores preparados por MPS e impregnação é apresentado na Figura 7.17. A maior diferença encontra-se na etapa de interação entre as espécies de tungstênio com a superfícies do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ . No método de impregnação, essa etapa ocorre após a desidratação da suspensão precipitada, no qual ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila presentes na superfície das partículas de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  adjacentes estão presentes e levam à formação de aglomerados. Esses aglomerados diminuem a área efetiva do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  para as espécies de tungstênio ancorarem e, como consequência, maiores regiões estão livres para a sinterização ocorrer. No método de MPS, por outro lado, a interação entre as espécies de tungstênio com a superfície do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  ocorre durante a etapa de mistura. Nesta etapa ocorre simultaneamente a desprecipitação da  $WO_3 \cdot H_2O$  e substituição de grupos hidroxilas superficiais por espécies  $[WO_4]^{2-}$ . Consequentemente, as possibilidades de formação de ligações de hidrogênio entre partículas de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  adjacentes e formação de aglomerados são reduzidas. Assim, uma diminuição de ligações Zr-O-Zr entre cristalitos de  $ZrO_2$  adjacentes também será observada. O resultado é um menor tamanho de cristalito nos catalisadores preparados por MPS (conforme demonstrado na Tabela 7.9).

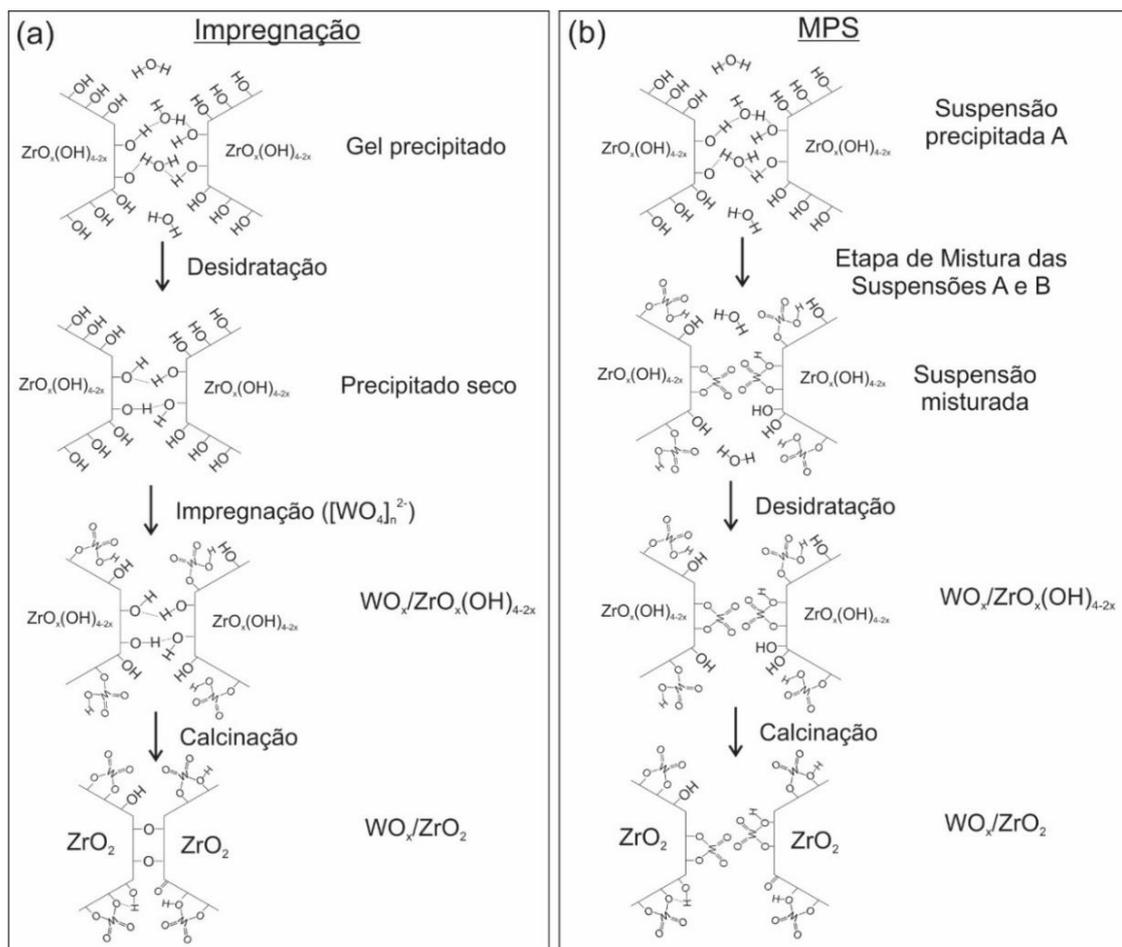


Figura 7.17 - Mecanismo proposto para estabilização do tamanho do cristalito para as amostras obtidas por; (a) impregnação e (b) MPS.

Por fim, a pequena diferença de 1,81 nm entre o tamanho dos cristalitos dos catalisadores 7WZr-MPS(700) e 27WZr-MPS(700), quando comparados com a diferença de 5,53 nm entre os catalisadores 14WZr-MPS(500) e 14WZr-MPS(800), sugere uma maior dependência de crescimento dos cristalitos com a temperatura de calcinação do que com a concentração de tungstênio. Isto pode ser atribuído à aglomeração das espécies  $WO_x$  e formação de partículas cristalinas de  $WO_3$  com o aumento da temperatura de calcinação, no qual são menos eficiente na inibição da sinterização [86]. Os resultados de DRX (Figura 7.13) demonstraram a formação de m- $WO_3$  para os catalisadores 14WZr-MPS(800).

## 7.5 Área superficial e densidade superficial de átomos de tungstênio nos catalisadores

A habilidade do tungstênio em inibir a sinterização dos cristalitos também pode ser observada pela a área superficial dos catalisadores. Vale inicialmente observar os valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) dos pós precursores dos catalisadores apresentados na Tabela 7.11. Note o aumento em  $S_{BET}$  para os pós precursores dos catalisadores contendo maior concentração de tungstênio. A amostra 14WZr-COP apresentou o menor valor de  $S_{BET}$ , o que pode ser consequência da menor concentração de tungstênio (ver Tabela 7.1). A amostra 14WZr-IMP também apresenta baixo valor de  $S_{BET}$ , demonstrando um material com maior grau de aglomeração, decorrente do mecanismo sugerido na Figura 7.17. Ainda, a amostra 14WZr-MPS apresentou um maior valor de  $S_{BET}$  que a amostra 14WZr-MPS/50. Os resultados do tamanho de cristalito já indicavam um menor valor de  $S_{BET}$  para o catalisador 14WZr-MPS(700). Uma possível explicação para o menor valor de  $S_{BET}$  no pó precursor 14WZr-MPS/50 e maior tamanho de cristalito para o catalisador 14WZr-MPS/50(700) pode ser uma perda em excesso de grupos hidroxilas em maiores temperaturas durante a etapa de mistura, o que pode ter favorecido a aglomeração do precursor  $WO_x/ZrO_x(OH)_{4-2x}$  seco, ou uma melhor dispesão de  $WO_x$  sobre a superfícies do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ .

Tabela 7.11 - Valores de  $S_{BET}$  para os precursores dos catalisadores preparados por MPS, impregnação e coprecipitação.

| <b>Amostra</b>      | <b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2 g^{-1}</math>)</b> |
|---------------------|---|
| <b>7WZr-MPS</b>     | 240,51  |
| <b>14WZr-MPS</b>    | 264,33  |
| <b>14WZr-MPS/50</b> | 248,75  |
| <b>27WZr-MPS</b>    | 270,74  |
| <b>14WZr-IMP</b>    | 218,35  |
| <b>14WZr-COP</b>    | 201,44  |

Os valores de  $S_{BET}$  e  $\rho W_{sup}$  dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após diferentes tempos de mistura são apresentados na Tabela 7.12. Como

pode ser observado, os catalisadores obtidos em maiores tempos de mistura apresentam maiores valores de  $S_{BET}$ . Esse resultado corrobora com os resultados de tamanho de cristalito, com uma diminuição nos catalisadores obtidos em maiores tempos (Tabela 7.7). Em relação a  $\rho W_{sup}$ , uma vez que os catalisadores apresentam a mesma concentração de tungstênio, a diminuição da  $S_{BET}$  provocou um aumento na  $\rho W_{sup}$  nos catalisadores preparados após maiores tempos de mistura. O valor de  $\rho W_{sup}$  calculado para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min encontra-se muito próximo ao estimado para a formação de uma cobertura em monocamada ( $4,5 \text{ W nm}^{-2}$ ) [83]. Segundo Barton et al. [82] a presença de  $WO_3$  cristalino é observada apenas quando a  $\rho W_{sup}$  ultrapassa o valor necessário para formar uma cobertura em monocamada. Apesar dos resultados de  $\rho W_{sup}$  serem condizentes com os resultados encontrados por Barton et al. [82], é preciso ressaltar que a formação de  $WO_3$  cristalino nesses catalisadores é consequência da presença de  $WO_3 \cdot H_2O$  em seus pós precursores, e não decorrente da saturação de espécies  $WO_x$ , como relatado para os catalisadores preparados por impregnação e coprecipitação.

Tabela 7.12 - Valores de  $\rho W_{sup}$  e  $S_{BET}$  para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após diferentes tempos de mistura.

| <b>Amostras</b>         | <b>Tempo de Mistura (min)</b> | <b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2 g^{-1}</math>)</b> | <b><math>\rho W_{sup}</math> (<math>W nm^{-2}</math>)</b> |
|-------------------------|-------------------------------|---|---|
|                         | 5                             | 50,66   | 6,69  |
| <b>14WZr-MPS/L(700)</b> | 40                            | 65,11   | 5,39  |
|                         | 90                            | 71,77   | 4,89  |

O efeito da concentração de tungstênio e da temperatura durante a etapa de mistura sobre a  $\rho W_{sup}$  e  $S_{BET}$  também foram estudados. Os resultados são apresentados na Tabela 7.13. É possível observar que  $S_{BET}$  apresenta um grande aumento quando a concentração de tungstênio passa de 7 para 14 %(m/m) de  $WO_3$ . No entanto, essa tendência não é observada quando a concentração é aumentada para 27 %(m/m) de  $WO_3$ . Segundo Scheithauer et al. [156], a dependência da área superficial nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com a

concentração de  $WO_3$  não se comporta de forma linear, mas sim parabólica. Em outras palavras, para uma mesma temperatura de calcinação, a área superficial dos catalisadores aumentará até a concentração de  $WO_3$  for o suficiente para formar uma cobertura em monocamada, e diminuirá após esse limite ser excedido. De fato, observando os resultados de  $\rho W_{sup}$ , é possível perceber que o seu valor para o catalisador 14WZr-MPS(700) encontra-se muito próximo ao estimado para a  $\rho W_{sup}$  de formação de uma monocamada, enquanto os calculados para as amostras 7WZr-MPS e 27WZr-MPS, são levemente abaixo e muito acima, respectivamente [81,83,183].

Tabela 7.13 - Efeito da concentração de tungstênio e da temperatura durante a etapa de mistura na  $\rho W_{sup}$  e  $S_{BET}$ .

| <b>Amostra</b>           | <b><math>S_{BET}</math> (<math>m^2 g^{-1}</math>)</b> | <b><math>\rho W_{sup}</math> (<math>W nm^{-2}</math>)</b> |
|--------------------------|---|---|
| <b>7WZr-MPS(700)</b>     | 59,90   | 2,97  |
| <b>14WZr-MPS(700)</b>    | 83,70   | 4,31  |
| <b>14WZr-MPS/50(700)</b> | 77,79   | 4,47  |
| <b>27WZr-MPS(700)</b>    | 85,57   | 8,11  |

O aumento da temperatura durante a etapa de mistura apresentou uma pequena influência sobre as características texturais dos catalisadores finais. O catalisador 14WZr-MPS/50(700) apresentou  $S_{BET}$  menor do que o catalisador 14WZr-MPS(700). Essa diferença pode ser consequência do menor valor de  $S_{BET}$  para o precursor do catalisador 14WZr-MPS/50 (Tabela 7.11).

Uma questão que deve ser discutida neste ponto é a relação entre o tamanho dos cristalitos e a área superficial dos catalisadores. Atentando ao tamanho dos cristalitos calculados para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio (Tabela 7.8), é possível observar que mesmo a amostra 27WZr-MPS(700) possuindo um menor tamanho de cristalito que a amostra 14WZr-MPS(700), os valores de  $S_{BET}$  entre ambas são muito próximas. Estes resultados demonstram que, para o presente sistema, uma correlação entre essas duas características físicas não é algo simples. Isto por que o tamanho do cristalito é obtido a partir dos picos de difração dos cristalitos da fase t-ZrO<sub>2</sub>, enquanto o cálculo utilizado para se obter  $S_{BET}$  é baseado na fisissorção

de N<sub>2</sub> sobre partículas de ZrO<sub>2</sub> contendo espécies de tungstênio ancorados sobre a sua superfície.

Por fim, buscou-se verificar o efeito da temperatura de calcinação na  $S_{BET}$  e na  $\rho W_{sup}$  dos catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas. Os resultados são apresentados na Tabela 7.14. Além disso,  $S_{BET}$  e  $\rho W_{sup}$  para o catalisador 14WZr-IMP e  $S_{BET}$  para o suporte puro (ZrO<sub>2</sub>), ambos calcinados nas mesmas temperaturas, também são apresentados para fins comparativos. Como pode ser observado, para as mesmas temperaturas de calcinação, a  $S_{BET}$  dos catalisadores, seja preparado por MPS ou impregnação, são sempre maiores que a do ZrO<sub>2</sub>. Tomando como exemplo a temperatura de calcinação de 800 °C, enquanto o suporte apresentou um valor de  $S_{BET}$  de 13,91 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, os catalisadores 14WZr-MPS(800) e 14WZr-IMP(800) apresentaram valores de 53,22 e 49,02 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. As razões para os maiores valores de  $S_{BET}$  nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> são as mesmas para a estabilização da fase t-ZrO<sub>2</sub> e retenção do tamanho de cristalito discutida na seção 7.4.4; a inibição da sinterização. Em temperaturas inferiores a 1000 °C a difusão superficial é o principal mecanismo responsável pela sinterização e crescimento de grão. Resultados publicados tem demonstrado que a formação de uma camada superficial de WO<sub>x</sub> reduz a mobilidade do contorno de grão da zircônia [184,185].

Tabela 7.14 - Efeito da temperatura de calcinação na  $\rho W_{sup}$  e  $S_{BET}$  dos catalisadores preparados pelo método de MPS e Impregnação.

| <b>Amostras</b>                  | <b>Temperatura (°C)</b> | <b><math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>\rho W_{sup}</math> (W nm<sup>-2</sup>)</b> |
|----------------------------------|-------------------------|--|--|
| <b>Suporte (ZrO<sub>2</sub>)</b> | <b>500</b>              | 67,00  |  |
|                                  | <b>600</b>              | 40,92  |  |
|                                  | <b>700</b>              | 23,75  | -  |
|                                  | <b>800</b>              | 13,91  |  |
| <b>14WZr-MPS</b>                 | <b>500</b>              | 116,74   | 3,09   |
|                                  | <b>600</b>              | 96,78  | 3,73   |
|                                  | <b>700</b>              | 83,70  | 4,31   |
|                                  | <b>800</b>              | 53,22  | 6,78   |
| <b>14WZr-IMP</b>                 | <b>500</b>              | 103,20   | 3,48   |
|                                  | <b>600</b>              | 79,42  | 4,52   |
|                                  | <b>700</b>              | 75,46  | 4,76   |
|                                  | <b>800</b>              | 49,02  | 7,33   |

Os resultados da Tabela 7.14 demonstraram, também, que, para todas as temperaturas de calcinação, os catalisadores preparados por MPS apresentaram um maior valor da  $S_{BET}$  do que os preparados por impregnação. Isto indica que o método de MPS é mais favorável na dispersão das espécies  $WO_x$  sobre a superfícies do  $ZrO_2$ , o que acaba inibindo com maior eficiência o crescimento de grãos durante a etapa de calcinação. No entanto, é possível observar que essa efetividade do tungstênio em reter maiores valores da  $S_{BET}$  nos catalisadores preparados por MPS diminui com o aumento da temperatura de calcinação. De fato, a diferença de área superficial para os catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP que inicialmente é de  $13,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quando calcinadas a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , reduz para  $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quando a temperatura de calcinação é de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os valores de  $\rho W_{sup}$  para ambos os catalisadores preparados por impregnação e MPS também se mostram fortemente dependente da temperatura de calcinação. Quando calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , os catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP apresentam baixos valores de  $\rho W_{sup}$ , 3,09 e 3,48  $\text{W nm}^{-2}$ , respectivamente. No entanto, o aumento da temperatura de calcinação leva a uma diminuição da  $S_{BET}$ , provocando como resultado, um aumento no valor de  $\rho W_{sup}$ . A medida que a superfície do suporte  $ZrO_2$  diminui, a distância entre as espécies  $WO_x$  inicialmente dispersas, eventualmente diminui, aumentando dessa forma o valor de  $\rho W_{sup}$ . Martinez et al. [184] demonstraram que catalisadores preparados por coprecipitação apresentam um menor valor de  $\rho W_{sup}$  quando comparado com catalisadores preparados por impregnação, isto para uma mesma temperatura de calcinação.

### **7.5.1 Morfologia das partículas nos catalisadores $WO_x/ZrO_2$ preparados por MPS**

Os catalisadores preparados por MPS foram estudados inicialmente por MEV. A Figura 7.18 apresenta as imagens de MEV para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) preparado após 5 e 90 min de mistura. Nenhuma diferença significativa foi observada entre os catalisadores obtidos após diferentes tempos

de mistura. De uma forma geral, os catalisadores apresentam aglomerados compactos de diferentes tamanhos com a superfície lisa e bordas cortantes. Ainda, partículas no formato de lascas podem ser encontradas para todos os catalisadores (ver Figura 7.18d). Portanto, o tempo de mistura parece não afetar a formação dos aglomerados nos catalisadores. Neste ponto vale destacar o trabalho publicado por Tallón et al. [186], no qual estudaram uma série de pós de  $ZrO_2$  obtidos de precipitados preparados a partir de soluções precursoras com diferentes concentrações de  $Zr^{4+}$ . Os autores chegaram à conclusão que a concentração de  $Zr^{4+}$  na solução precursora apresenta pouca influência nas características dos pós de  $ZrO_2$ . Entretanto, uma vez que o método de liofilização foi utilizado para desidratar a suspensão precipitada, eles não descartaram a hipótese de que o real efeito pode ter sido mascarado pelo método de desidratação utilizado, que gerou aglomerados compactos. Portanto, essa mesma hipótese não deve ser descartada no atual estudo.

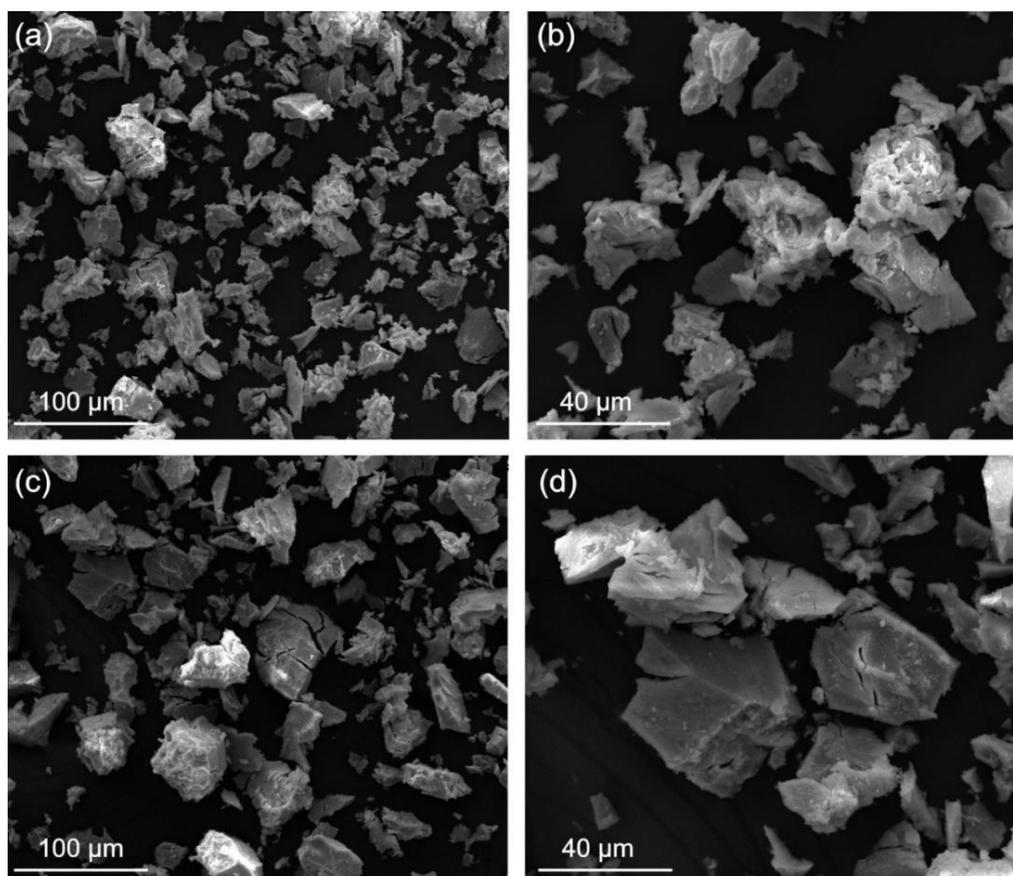


Figura 7.18 - Imagens de MEV para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após (a-b) 5 min e (c-d) 90 min.

As imagens de MEV para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o catalisador 14WZr-MPS/50(700) são apresentadas na Figura 7.19. Neste caso, ambos os catalisadores também apresentam a formação de grandes aglomerados compactos, no entanto, com uma superfície rugosa e irregular. Ainda, é evidente a grande quantidade de aglomerados menores presentes sobre as superfícies dos aglomerados maiores, não observado apenas no catalisador 14WZr-MPS/50(700) (Figura 7.19f). Este resultado sugere que o aumento da temperatura durante a etapa de mistura não favorece a formação desses pequenos aglomerados. Ainda, os resultados de  $S_{BET}$  demonstraram um menor valor para esse catalisador, quando comparado com o catalisador 14WZr-MPS(700).

As imagens de MEV indicam que o método de desidratação apresenta grande influência nas características morfológicas do catalisador final. Se forem comparadas as imagens de MEV do catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min de mistura (Figura 7.18d) e do catalisador 14WZr-MPS(700) (Figura 7.19d), é possível observar uma diferença nas características dos aglomerados, com a formação de aglomerados compactos contendo “trincas” nos primeiros. Deve-se ressaltar que a única diferença entre ambos os catalisadores é o método de desidratação. A formação desses aglomerados compactos contendo “trincas” nos catalisadores 14WZr-MPS/L é provavelmente consequência de um fenômeno denominado de prensagem por congelamento [187,188]. Esse fenômeno consiste na formação de aglomerados mecanicamente induzido pela formação e crescimento de cristais de gelo durante o congelamento. Estes aglomerados promovem a aproximação e subsequente compressão das partículas do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ , conduzindo a agregados grandes e altamente densificados após a calcinação. Piva et al. [142] publicaram recentemente um interessante trabalho sobre o efeito do método de desidratação na características dos aglomerados de zircônia estabilizada com 3 %.mol de ítria (3Y-TZP) e 8 %.mol de ítria (8YSZ). Os autores demonstraram resultados similares aos encontrados para os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  estudados nesse trabalho.

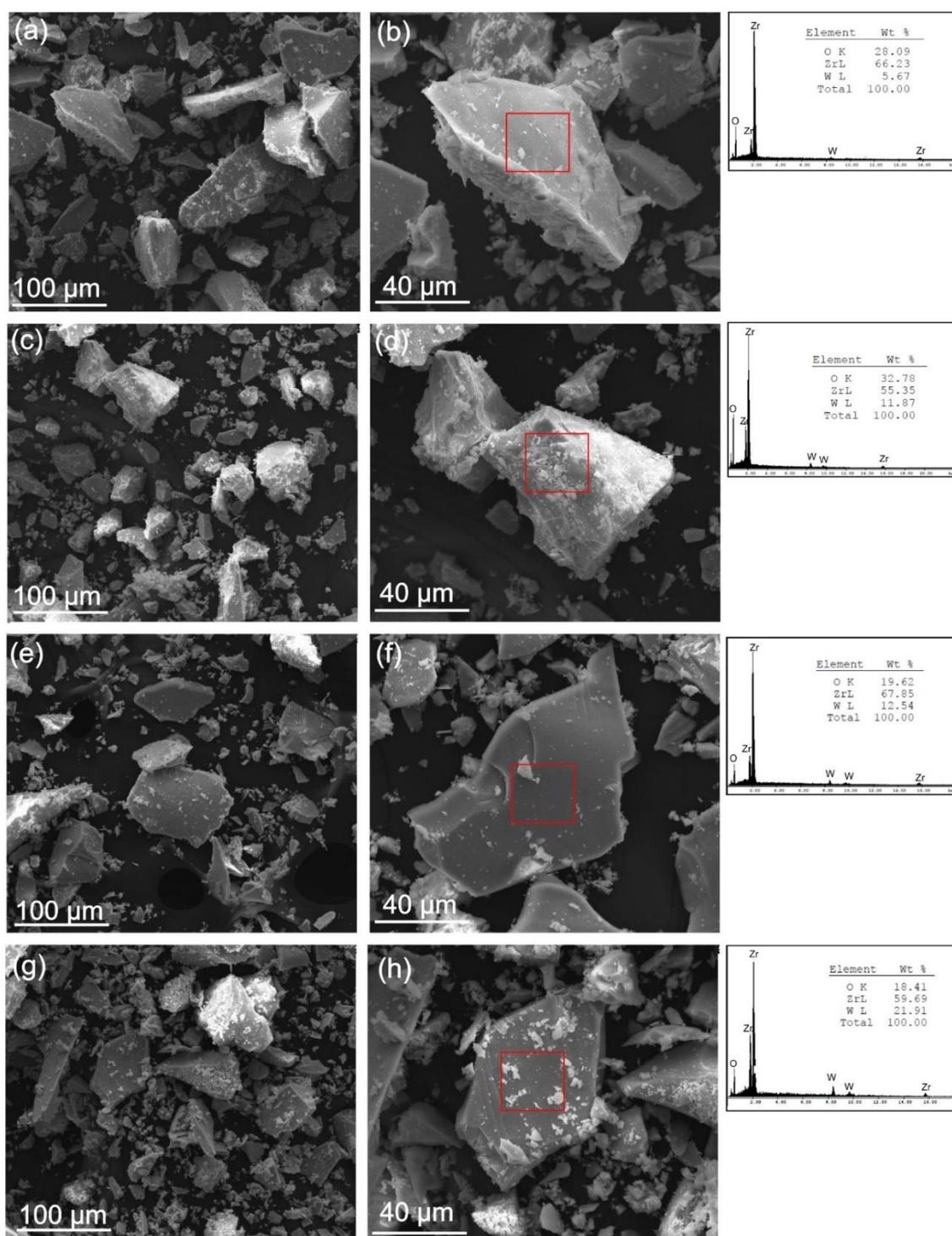


Figura 7.19 - Imagens de MEV para os catalisadores: (a-b) 7WZr-MPS(700); (c-d) 14WZr-MPS(700); (e-f) 14WZr-MPS/50(700); (g-h) 27WZr-MPS(700).

Na Figura 7.19, os resultados de EDS, obtidos da região demarcada com um quadrado vermelho na imagem de MEV e apresentados ao lado das figuras, demonstram valores muito próximos aos obtidos com FRX (Tabela 7.1).

## 7.6 Características morfológicas das partículas utilizando TEM e HRTEM

O efeito do tempo e da temperatura durante a etapa de mistura e concentração de tungstênio sobre as características morfológicas dos catalisadores foi estudado utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Inicialmente, a morfologia das partículas dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) preparados após 5 min e 90 min foi verificada. As imagens são apresentadas na Figura 7.20. Como pode ser observado, ambos os catalisadores apresentam a formação de aglomerados de partículas com morfologia irregular, o que é característico de  $ZrO_2$  obtido após a calcinação de  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$ . É possível observar ainda que tanto os aglomerados grandes quanto os pequenos (imagens dentro das figuras) são formadas por partículas com características semelhantes. Este resultado demonstra que o método de MPS não altera a morfologia final das partículas e, o tempo de mistura não influencia no grau de aglomeração dos catalisadores.

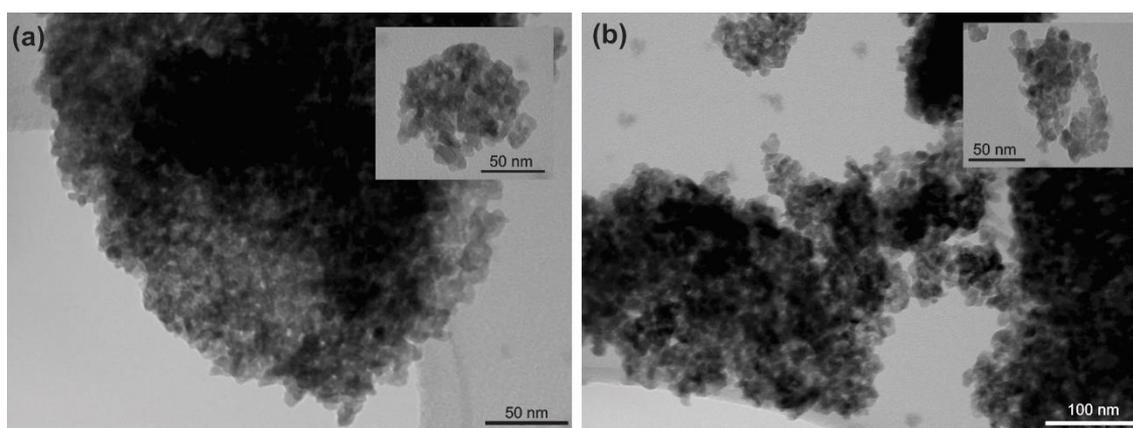


Figura 7.20 - Imagem em TEM modo *bright-field* dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após (a) 5 min e (b) 90 min.

A Figura 7.21 apresenta imagens de TEM em modo *bright-field* de aglomerados presentes nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após 5 min e 90 min. Padrões de SEAD foram obtidos dos aglomerados (padrões

inseridos nas figuras). Os padrões SEAD do catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 min foram indexados como as fases m-ZrO<sub>2</sub> e t-ZrO<sub>2</sub>. Para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min, no entanto, apenas os anéis de difração para a fase t-ZrO<sub>2</sub> foram observados. Isto indica que um maior número de cristalitos de m-ZrO<sub>2</sub> estão presentes nos aglomerados do catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 min.

Algo interessante no catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 min é a presença de partículas grandes na forma de placas retangulares com dimensões entre 50 a 200 nm (partícula indicada pela seta na Figura 7.21a). O mapeamento elementar por EDS mostra que essas partículas são constituídas por W e O e, ausente de Zr. De forma contrária, os aglomerados formados pelas pequenas partículas apresentam-se ricos em Zr e O e com pequena concentração de W. No catalisador 14WZr-MPS/L(700) preparado após 90 min, no entanto, uma homogênea dispersão de Zr, W e O foi observada (Figura 7.21b). As análises por EDS indicam que o tempo de mistura melhora a distribuição de átomos de W sobre o suporte, o que sugere uma dispersão mais uniforme de W sobre a superfície do ZrO<sub>2</sub>. Esta maior homogeneidade de W é atribuído à desprecipitação da WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O durante a etapa de mistura.

A melhora na dispersão de tungstênio nos catalisadores obtidos em maiores tempos de mistura sugere que os valores de  $\rho W_{sup}$  calculados inicialmente (Tabela 7.12) estão sendo subestimados para os catalisadores obtidos em menores tempos. De fato, o aumento na dispersão de tungstênio é mais efetivo em inibir a sinterização das partículas de ZrO<sub>2</sub> e manter o catalisador com alta área superficial. Uma vez que os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) apresentam a mesma concentração de tungstênio, aqueles obtidos em menores tempos de mistura e, que apresentam baixa dispersão de tungstênio, estão mais susceptíveis à sinterização. O resultado é uma menor  $S_{BET}$ , o que leva à um cálculo não correto de  $\rho W_{sup}$ . Portanto, embora não seja possível calcular o real valor de  $\rho W_{sup}$  nesses catalisadores, é esperado que ele seja menor do que os obtidos utilizando a Eq.6.5.

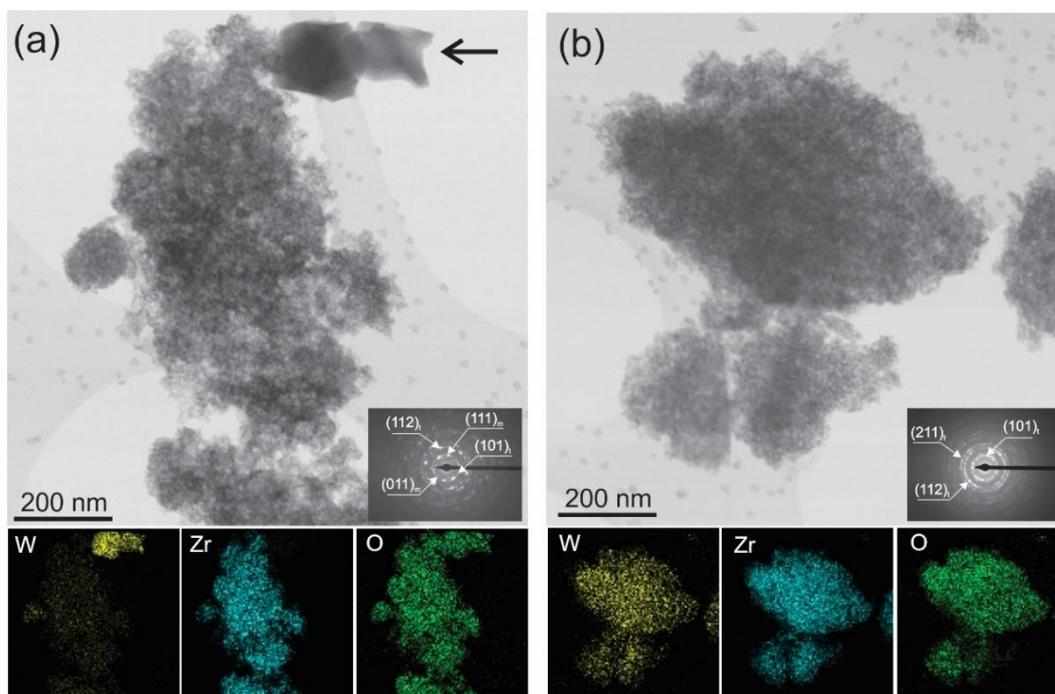


Figura 7.21 - Imagens de TEM modo *bright-field* e mapeamento químico por EDS dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após: (a) 5 min e (b) 90 min.

As imagens de mapeamento químico obtidas por EDS nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) preparados após 5 min demonstraram que as placas retangulares no interior dos aglomerados de partículas de  $ZrO_2$  são ricas em W. Os padrões de difração para esse catalisador demonstraram apenas a fase  $m-WO_3$  como rica em tungstênio (Figura 7.10). De forma a obter mais informações sobre essas partículas, uma análise utilizando HRTEM foi realizada. Os resultados são apresentados na Figura 7.22. Como pode ser observado, a partícula com o formato retangular e dimensão próxima a 200nm é maior que as pequenas partículas de  $ZrO_2$  a sua volta (Figura 7.22a). A análise de EDS confirma que essa partícula é rica em tungstênio (Figura 7.22b), no qual foi calculado possuir 70,40 % de tungstênio. Este valor é muito acima do 6,03 % obtido pela análise de EDS para uma região próxima (Figura 7.2c). Os padrões de SEAD da partícula retangular e da região próxima podem ser observados na Figura 7.22d e 7.22e, respectivamente. O padrão de SEAD da partícula retangular foi indexado como pertencendo ao eixo de zona [010] da estrutura monoclinica do  $WO_3$ , conforme JCPDS no. 75-2072. O padrão SEAD da região

2 demonstrou a formação de anéis de difração nas quais foram indexados como pertencendo à  $t\text{-ZrO}_2$  e  $m\text{-ZrO}_2$ . Imagens em HRTEM do  $\text{WO}_3$  obtido após a calcinação da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  podem ser observadas na Figura A.1 (APÊNDICE A), demonstrando partículas com morfologia semelhante às observadas no catalisador. Esses resultados portanto, reforçam as conclusões apresentadas na seção 7.4.1, as quais atribuíram a formação de  $m\text{-WO}_3$  nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 e 40 min é devido a presença de  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  no precursor do catalisador. Aglomerados formados por partículas de  $m\text{-WO}_3$  também são observadas nesse catalisadores (ver exemplo Figura A.2 no APÊNDICE A).

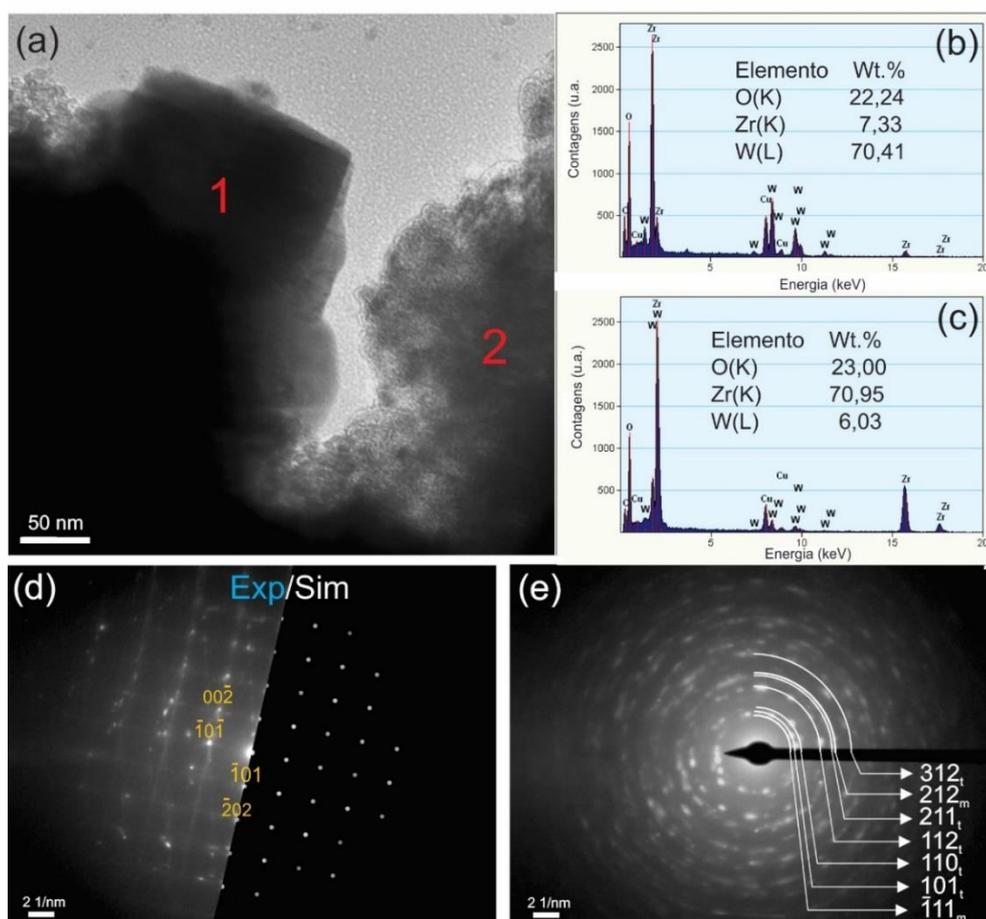


Figura 7.22 - (a) Imagens em HRTEM do catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 min; (b) análise por EDS na posição 1; (c) análise por EDS na posição 2; (d) Padrão de SEAD da posição 1; (e) Padrão de SEAD da posição 2. O cobre e o carbono observado nas análises por EDS são correspondentes à grade de TEM utilizada.

Imagens de TEM em modo *bright-field* dos catalisadores 14WZr-MPS(700) e 14WZr-MPS/50(700) são apresentadas na Figura 7.23. Estas imagens demonstram a presença de aglomerados formados por partículas com morfologias irregulares, semelhantes às observadas anteriormente nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) (Figura 7.20). Este resultado sugere que o método de desidratação não altera a morfologia da partícula no catalisador final. Ainda, nenhuma diferença entre o grau de aglomeração é observado entre ambos catalisadores, o que demonstra que o aumento da temperatura durante a etapa de mistura não altera as características morfológicas das partículas e dos aglomerados.

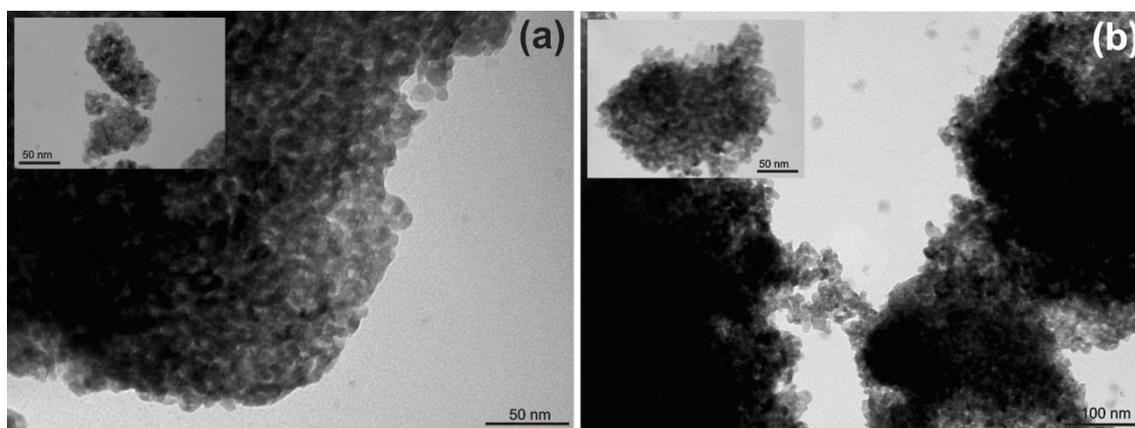


Figura 7.23 - Imagem em TEM modo *bright-field* dos catalisadores: (a) 14WZr-MPS/50(700); (b) 14WZr-MPS(700).

Imagens de TEM em modo *bright-field* demonstrando um conjunto de aglomerados presentes nos catalisadores 14WZr-MPS(700) e 14WZr-MPS/50(700) são apresentados na Figura 7.24. As imagens exibem a presença de aglomerados de diferentes tamanhos e regiões escuras em ambos os catalisadores, características de regiões altamente aglomeradas. As imagens de TEM sugerem portanto que o menor valor de  $S_{BET}$  para o catalisador 14WZr-MPS/50(700) (Tabela 7.13) é devido ao superior tamanho dos cristalitos.

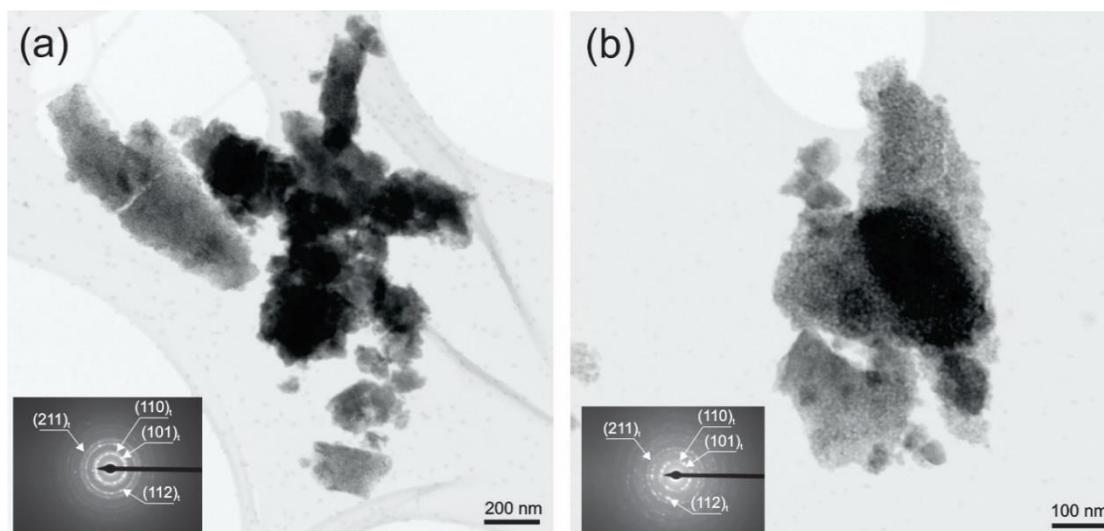


Figura 7.24 - Imagens em TEM modo *bright-field* dos catalisadores: (a) 14WZr-MPS(700)/50; (b) 14WZr-MPS/(700).

Quando se compara as imagens de TEM modo *bright-field* do catalisador 14WZr-MPS/50(700) e 14WZr-MPS/(700) (Figura 7.24) com as imagens dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) (Figura 7.21) fica evidente uma menor concentração de regiões escuras, característica de regiões altamente aglomeradas, nesses últimos catalisadores. A diferença entre ambos os catalisadores é o método de desidratação; secagem convencional para os primeiros e liofilização para os últimos. A principal vantagem do método de liofilização na secagem de pós encontra-se no processo de eliminação da água por sublimação. Este processo provoca um menor grau de aglomeração devido à redução dos efeitos de tensão superficial produzida pela água líquida durante a secagem dos precipitados e, conseqüente menor formação de agregados após a calcinação [187,189]. Apesar dessa vantagem, a técnica de liofilização não tem sido efetiva em produzir pós de  $ZrO_2$  com maior área superficial [142].

## 7.7 Formação das espécies de $WO_x$ sobre a superfície da t- $ZrO_2$ nos catalisadores preparados por MPS

### 7.7.1 Identificação das espécies superficiais por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  [20,22,83,156,162,190]. Os

resultados foram fundamentais na identificação das espécies presentes sobre a superfície do suporte (monotungstatos, politungstatos, clusters e  $\text{WO}_3$  cristalino). Nesta seção, portanto, a técnica é utilizada para verificar a influência do tempo e temperatura durante a etapa de mistura das suspensões precipitadas, concentração de  $\text{WO}_3$  e temperatura de calcinação na formação das espécies de tungstênio sobre a superfície da  $\text{t-ZrO}_2$  nos catalisadores preparados por MPS.

A Figura 7.25 apresenta os espectros Raman para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após diferentes tempos de mistura. Apenas a região do espectro entre 700 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  é apresentada, uma vez que a região entre 200 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , onde encontram-se as principais bandas das fases do suporte, foi inicialmente abordada na seção 7.4.1. Como discutido anteriormente, as bandas 717 e 810  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos  $\nu_{\text{sym}}(\text{W-O-W})$  e  $\nu_{\text{ant}}(\text{W-O-W})$ , respectivamente, da  $\text{m-WO}_3$ , e sua presença é observada apenas nos catalisadores obtidos após 5 min e 40 min. Indiferente do tempo de mistura, todos os catalisadores apresentam três bandas em 841, 895 e 980-996  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas a 841 e 895  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às espécies  $\text{Zr-WO}_x$  levemente e altamente distorcidas, respectivamente [83]. É sabido que o alargamento e a diminuição da intensidade de uma banda de Raman pode ser atribuída à diminuição do tamanho ou à natureza mais amorfa dos cristalitos de uma fase. Vargas-Consuelos et al.[191] estudaram muito bem essa relação para o  $\text{WO}_3$  calcinado em diferentes temperaturas. Ross-Medgaarden et al. [83], os primeiros a discutirem a formação de  $\text{Zr-WO}_x$ , demonstraram que um deslocamento na banda para menores frequências é observada em  $\text{Zr-WO}_x$  mais ordenado (i.e. menos distorcido), o que não é observado nos catalisadores aqui investigados (Figura 7.25). Portanto, as menores intensidades das bandas 841 e 895  $\text{cm}^{-1}$  nos catalisadores obtidos em maiores tempos sugere que essas espécies estão se tornando menores.

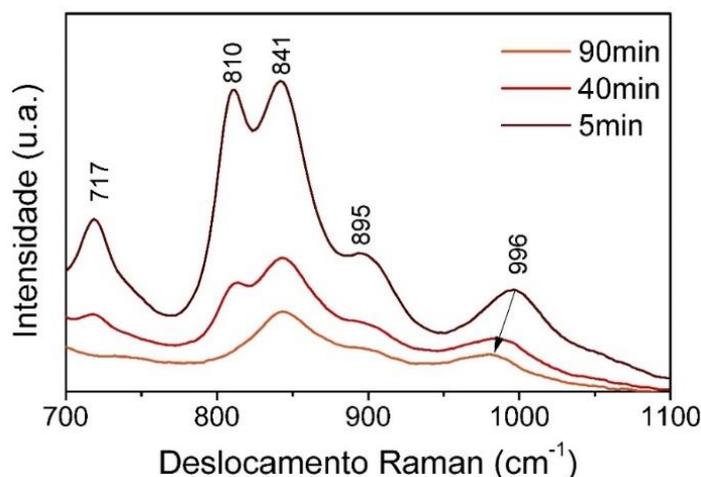


Figura 7.25 - Espectros Raman para catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após diferentes tempos de mistura.

A banda localizada em 980-996  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento simétrico da ligação W=O terminal de espécies  $\text{WO}_x$  superficiais [192]. Note que essa banda se desloca progressivamente para menores frequências nos catalisadores preparados em maiores tempos de mistura. O deslocamento dessa banda para maiores frequências é atribuído a um aumento no tamanho de domínio das espécies  $\text{WO}_x$  superficiais [25,83,92,94], por exemplo, espécies de monotungstatos isoladas polimerizando para espécies de politungstatos. Portanto, uma vez que o deslocamento é inverso com o aumento do tempo de mistura nos catalisadores preparados por MPS, pode-se estimar que maiores tempos melhoram a dispersão das espécies de tungstênio sobre a superfície do suporte, enquanto menores tempos facilitam a formação de espécies mais polimerizadas. Esse resultado é suportado pelas imagens de mapeamento elemental por EDS (Figura 7.21), nas quais uma maior dispersão de W é observada para o catalisador obtido em maiores tempos de mistura.

Antes de verificar a formação das espécies nos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e também para o catalisador 14WZr-MPS/50(700), foram obtidos os espectros Raman para os seus pós precursores. Os resultados são apresentadas na Figura 7.26. Os espectros indicam uma estrutura amorfa o que é consistente com os padrões de difração DRX apresentados inicialmente (Figura 7.4). As amplas e pouco definidas bandas

presentes a  $540\text{ cm}^{-1}$  e  $410\text{ cm}^{-1}$  são comumente observadas em espectros de Raman da  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  e atribuídas ao estiramento simétrico de hidroxilas perpendiculares a ligação Zr-O e a um modo Raman ativo – ainda não estabelecido - para a  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2}$ , respectivamente [190,193]. No caso da ampla banda a  $935\text{ cm}^{-1}$ , presente em todos os pós precursores, ela é comumente observada nos sistemas  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  [194]. De fato, o espectro de Raman para o precursor do catalisador 14WZr-IMP apresenta uma banda nessa posição (ver Figura B.1 no APÊNDICE B). Segundo Loridant et al. [190] a existência dessa banda é atribuída ao estiramento simétrico  $_{\text{vsym}}(\text{W}=\text{O})$  de espécies  $[\text{WO}_4]^{2-}$  tetraedricamente coordenados substituindo grupos hidroxilas na superfície do  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ . Hardcastle et al. [195], estimaram que uma unidade tetraedrica  $\text{WO}_4$  ideal apresenta uma banda localizada a  $874\text{ cm}^{-1}$ , na qual pode ter um desvio de  $55\text{ cm}^{-1}$ . Ainda, espectros Raman de soluções contendo  $[\text{WO}_4]^{2-}$  apresentam uma banda a  $931\text{ cm}^{-1}$ , demonstrando que  $[\text{WO}_4]^{2-}$  aquoso é altamente distorcido [95]. Deve-se destacar que sob condições ambientais, com umidade presente, os espectros Raman das espécies superficiais são comparáveis aos seus equivalentes em solução aquosa. Portanto, os resultados de Raman para os catalisadores secos confirmam que as espécies formadas durante a desprecipitação da  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  são de fato  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , inicialmente sugerido na seção 7.2.2 (ver equação 7.3). Ainda, note que a banda a  $935\text{ cm}^{-1}$  vai se tornando mais definida e se deslocando para maiores frequências com o aumento da concentração de tungstênio. O aumento da intensidade é devido a um maior número de espécies  $[\text{WO}_4]^{2-}$  sobre o suporte  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ . Em relação ao deslocamento para maiores frequências, resultados semelhantes foram observados por Gazzoli et al. [194] em  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  preparados por impregnação. Os autores atribuíram esse deslocamento à presença de água adsorvida sobre a superfície do  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ . Neste caso, a água adsorvida desloca a banda para menores frequências. Assim, uma vez que a superfície do  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$  está menos exposta quando maiores concentrações de tungstênio estão presentes, uma menor quantidade de água é adsorvida.

Vale destacar que nenhuma banda característica da fase  $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (bandas  $635\text{ cm}^{-1}$  e  $943\text{ cm}^{-1}$ ) foi observada, demonstrando a completa

desprecipitação da tungstita em todas as formulações. Ainda, a ausência de bandas de deformação  $\delta(\text{W-O-W})$  entre  $200\text{-}350\text{ cm}^{-1}$  e estiramento  $\nu(\text{W-O-W})$  entre  $700 - 850\text{ cm}^{-1}$  demonstram a inexistência de espécies tridimensionais e que portanto, as espécies de tungstênio se encontram como unidades isolada muito bem dispersas sobre a superfície do  $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-2x}$ .

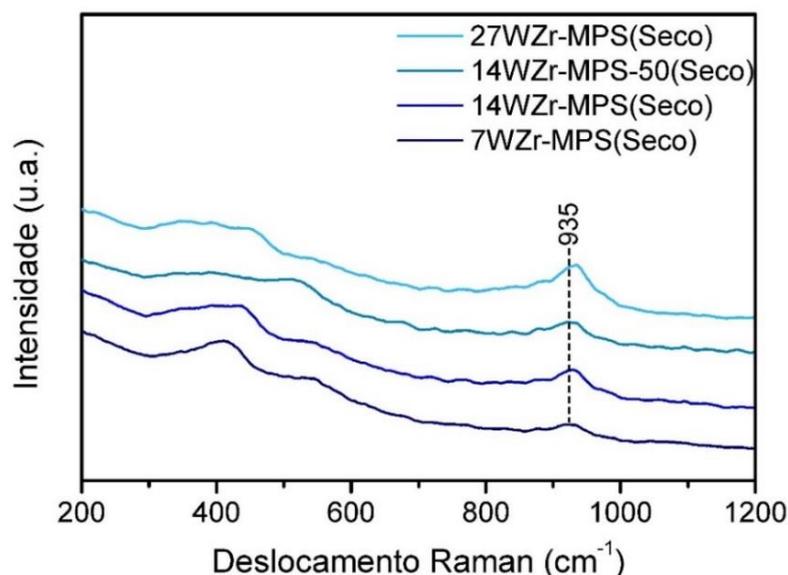


Figura 7.26 - Espectros de Raman para os precursores dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o precursor do catalisador 14WZr-MPS/50.

Os espectros Raman para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o catalisador 14WZr-MPS/50(700) são apresentados na Figura 7.27. Uma ampliação na região entre  $700\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  é realizada para uma melhor visualização das bandas das espécies de  $\text{WO}_x$  sobre a superfície do suporte. É possível observar a presença da banda  $842\text{ cm}^{-1}$  característica dos clusters de  $\text{Zr-WO}_x$  levemente distorcido para os catalisadores 7WZr-MPS(700), 14WZr-MPS(700) e 14WZr-MPS/50(700). Para o catalisador 27WZr-MPS(700), no entanto, a elevada intensidade da banda  $807\text{ cm}^{-1}$ , característica do  $\text{WO}_3$  cristalino, dificulta a observação dessa banda e consequente conclusão da presença desses clusters. A banda a  $877\text{ cm}^{-1}$ , na qual é atribuída aos clusters  $\text{Zr-WO}_x$  altamente distorcidos, encontra-se presente apenas nos catalisadores contendo 14 e 27 % (m/m) de  $\text{WO}_3$ . Este resultado sugere que a formação dessas espécies não são favoráveis em baixas

concentrações de tungstênio. Em relação à banda em  $978\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico de ligações  $\text{W}=\text{O}$  terminais, é possível observar que ela é pouco visível no catalisador  $7\text{WZr-MPS}(700)$ , porém torna-se evidente nos catalisadores  $14\text{WZr-MPS}(700)$  e  $27\text{WZr-MPS}(700)$ . Esse comportamento é esperado uma vez que uma maior concentração de espécies estão presentes nesses catalisadores (maior  $\rho\text{W}_{\text{sup}}$ , ver Tabela 7.13). Vale ressaltar que a semelhança entre os espectros Raman dos catalisadores  $14\text{WZr-MPS}(700)$  e  $14\text{WZr-MPS}/50(700)$  demonstra que a temperatura durante a etapa de mistura não parece afetar a natureza das espécies.

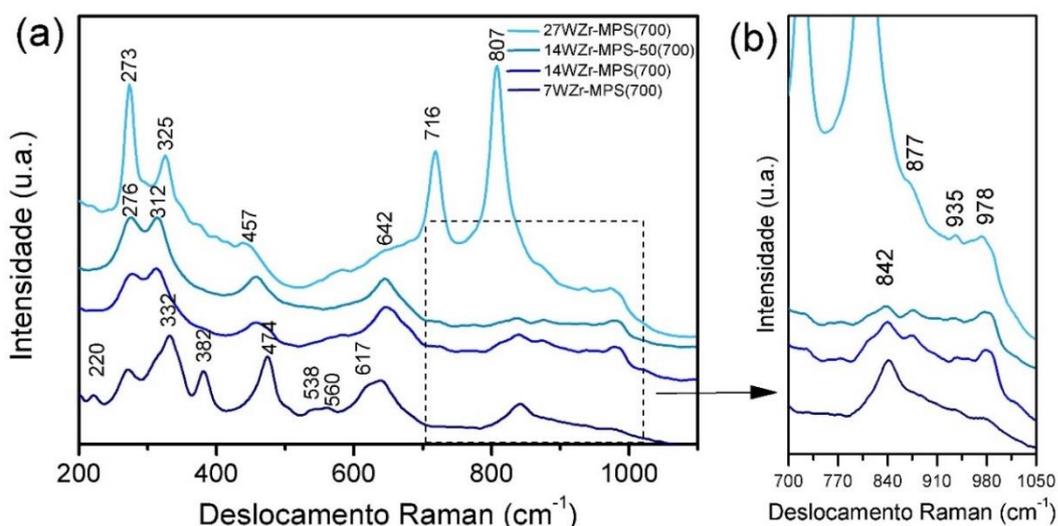


Figura 7.27 - Espectros Raman para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o catalisador  $14\text{WZr-MPS}/50(700)$ .

Por fim buscou-se verificar o efeito da temperatura de calcinação na formação das espécies  $\text{WO}_x$  superficiais no catalisador  $14\text{WZr-MPS}$ . Os espectros Raman são apresentados na Figura 7.28. Uma breve atenção deve ser dada às bandas das fases do suporte. Os resultados demonstram que os catalisadores calcinados até  $700\text{ }^\circ\text{C}$  apresentam apenas as bandas correspondentes à fase  $t\text{-ZrO}_2$ . Note que essas bandas vão se tornando mais bem definidas nos catalisadores calcinados em maiores temperaturas, como consequência dos maiores e mais ordenados cristalitos dessa fase. Para o catalisador  $14\text{WZr-MPS}(800)$ , no entanto, além das bandas da fase  $t\text{-ZrO}_2$ , as

bandas 273, 321, 716 e 808  $\text{cm}^{-1}$ , características do  $\text{m-WO}_3$  estão presentes. Ainda, pequenas bandas a 220 e 380  $\text{cm}^{-1}$  são observadas nesse catalisador, indicando a formação de  $\text{m-ZrO}_2$ . Esses resultados são consistentes com os resultados de DRX apresentados inicialmente na Figura 7.13. Quanto a presença da fase  $\text{m-WO}_3$  no catalisador 14WZr-MPS(800), deve se destacar que a sua formação só ocorre quando a quantidade de tungstênio sobre a superfície do suporte excede o necessário para a formação de uma cobertura em monocamada. López et al. [53] observaram a formação de  $\text{m-WO}_3$  quando  $\rho W_{\text{sup}}$  foi superior a 6,6  $\text{W nm}^{-2}$ . Ross-Medgaarden et al. [83] também observaram a formação de  $\text{m-WO}_3$  apenas em catalisadores que apresentavam  $\rho W_{\text{sup}}$  superior a 6,7  $\text{W nm}^{-2}$ . Portanto, os resultados encontrados para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas são consistentes com os encontrados por esses autores, uma vez que o  $\text{m-WO}_3$  é observado apenas no catalisador que apresentou  $\rho W_{\text{sup}}$  igual a 6,78  $\text{W nm}^{-2}$  (Tabela 7.13).

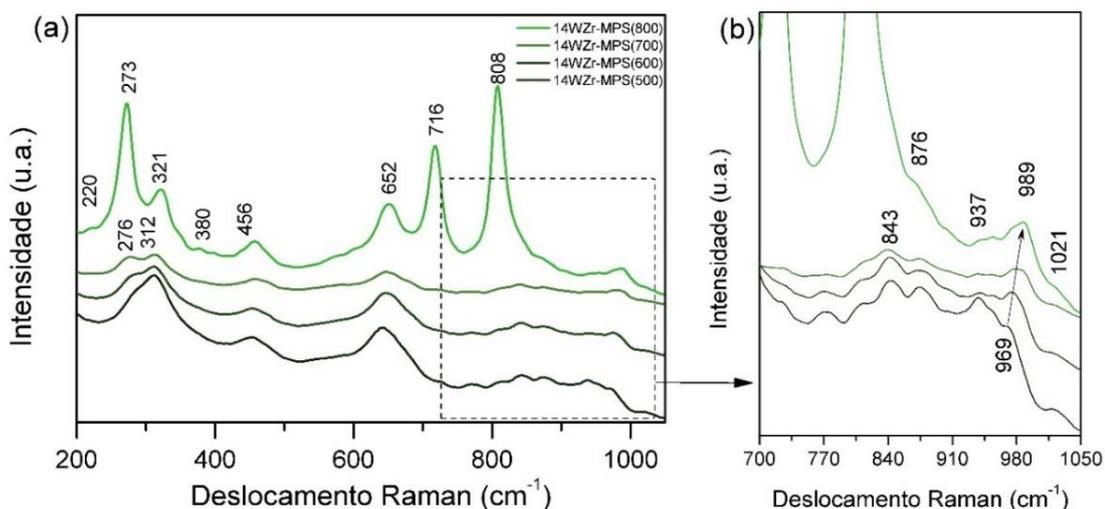


Figura 7.28 - Espectros Raman para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas.

Uma ampliação na região entre 700 e 1050  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 7.28b) foi realizada para uma melhor visualização das bandas correspondentes as espécies de  $\text{WO}_x$  superficiais. O surgimento de múltiplas bandas entre o intervalo de 750 a 910  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros Raman dos catalisadores calcinados em temperaturas menores que 700  $^{\circ}\text{C}$  sugere uma heterogeneidade estrutural de

espécies com vários graus de condensação [190], ou efeito de fluorescência. É possível observar que os catalisadores 14WZr-MPS(500), 14WZr-MPS(600) e 14WZr-MPS(700) apresentam as bandas a 843 e 876  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos clusters Zr- $\text{WO}_x$  levemente e altamente distorcido, respectivamente. Para o catalisador 14WZr-MPS(800), a formação da primeira espécie não pode ser observada devido à presença da forte banda a 805  $\text{cm}^{-1}$ . A banda observada inicialmente a 969  $\text{cm}^{-1}$  na amostra 14WZr-MPS(500) se desloca para maiores frequências com o aumento da temperatura de calcinação, chegando a 989  $\text{cm}^{-1}$  na amostra 14WZr-MPS(800). Este resultado é atribuído à polimerização das espécies superficiais [25,83,92,94]. Os resultados de  $\rho W_{\text{sup}}$  apresentados na Tabela 7.13 demonstram um aumento nos valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  para maiores temperaturas de calcinação. Assim, o aumento da temperatura leva a aproximação das espécies  $\text{WO}_x$ , devido a redução da área superficial, resultando na formação de politungstos 2D e cristalitos de  $\text{WO}_3$  3D.

### **7.7.2 Observação das espécies $\text{WO}_x$ superficiais utilizando STEM-HAADF e HRTEM**

Nas seções anteriores, foi discutido a natureza das espécies de  $\text{WO}_x$  formadas sobre a superfície do suporte de  $\text{ZrO}_2$ . As bandas dos espectros de Raman foram atribuídas a determinadas espécies com base em espectros semelhantes previamente reportados na literatura. Nesta seção, HRTEM é utilizado para observar como essas espécies estão distribuídas sobre a superfície do suporte.

Antes de analisar os resultados deste trabalho, um destaque deve ser dado ao trabalho publicado Zhuo et al. [85], no qual utilizando HAADF-STEM demonstraram pela primeira vez como monotungstos, politungstos e clusters Zr- $\text{WO}_x$  encontravam-se sobre a superfície do suporte de  $\text{ZrO}_2$  (ver Figura 4.16). Esta técnica fornece imagens com contraste atômico em resolução espacial em dimensões menores que 1  $\text{\AA}$ , permitindo que átomos isolados sejam observados [196]. HAADF-STEM tem sido amplamente utilizada em catalisadores de metais suportados, como por exemplo La/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [197], Au/ $\text{TiO}_2$  [198] e Au/ $\text{FeO}_x$ [199]. Normalmente imagens de baixo contraste são esperadas

em catalisadores de óxidos suportados, devido a: (i) alta dispersão do óxido suportado e, (ii) à diferença de peso atômico relativamente pequena entre os dois componentes (óxido ativo e suporte). No caso dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ , no entanto, a grande diferença entre o peso atômico dos dois componentes permite que imagens em alto contraste sejam obtidas. Além disso, as espécies superficiais mantêm sua integridade estrutural sob o feixe de elétrons permitindo, assim, a aquisição das imagens [85].

Com base nos relatos da literatura discutidos no parágrafo anterior, imagens em HAADF-STEM foram coletadas do catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min (Figura 7.29). Como pode ser observado, as imagens apresentam principalmente contraste de massa-espessura. Em maiores magnificações (Figura 7.29b), alguns pontos claros com dimensões menores que 2 nm (indicado pelas setas) podem ser observados. Estes pontos indicam um possível contraste de peso atômico característico de clusters Zr- $WO_x$  [85]. Apesar de ser o modo de operação mais adequado, no entanto, a HAADF-STEM não foi capaz de mostrar de forma clara a estrutura da superfície em escala atômica e distribuição espacial das espécies superficiais dos catalisadores preparados por MPS. Este resultado é consequência da ausência de um corretor de aberração esférica no microscópio utilizado.

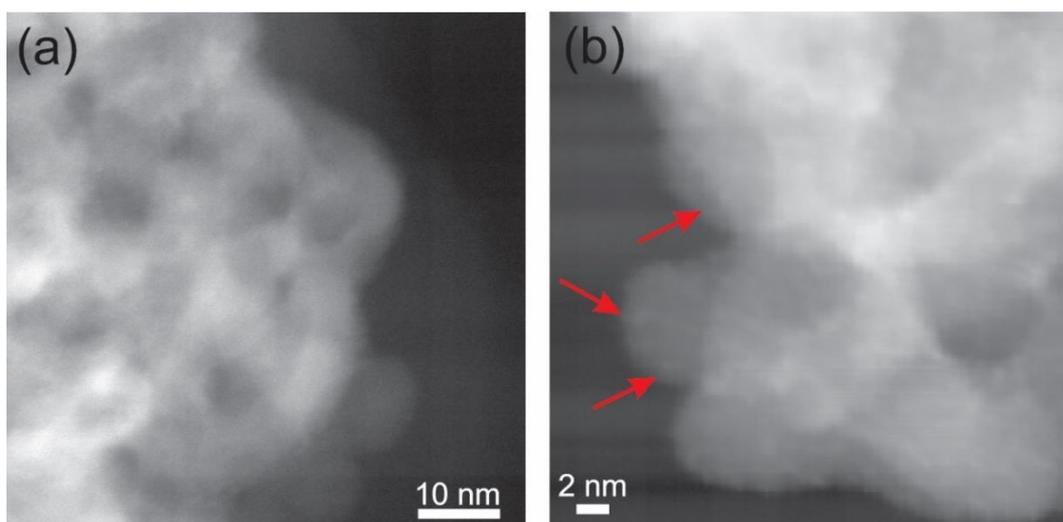


Figura 7.29 - Imagens em HAADF-STEM para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min.

Mais recentemente, Angel et al. [200] demonstraram que o aumento na desfocagem ( $\Delta f$ ), em relação ao foco de Scherzer, durante a aquisição de imagens em HRTEM melhora o contraste e permite que espécies de  $WO_x$  ancoradas sobre a superfície do  $ZrO_2$  sejam visíveis. Uma série de imagens em HRTEM com diferentes valores de  $\Delta f$  para o suporte puro calcinado a 700 °C e para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min foram coletadas. As imagens são apresentadas na Figura 7.30. Diferente do suporte puro (Figura 7.30 a), o catalisador apresenta um conjunto de pontos escuros com dimensões menores que 1 nm (indicado pelas setas), nos quais vão se tornando mais evidentes com o aumento de  $\Delta f$  (Figura 7.30 b). Embora a resolução do detector EDS do microscópio utilizado não seja suficiente para atribuir exatamente essas regiões às espécies enriquecidas com tungstênio, imagens semelhantes foram reportadas por Angel et al. [200], Ross-Medgaarden et al.[83] e Zhuo et al. [85], que demonstraram que a presença dessas regiões escuras são clusters de  $WO_x$  hidratados e Zr- $WO_x$ . Nota-se que uma perda da resolução ocorre para altos valores de  $\Delta f$  como consequência da aberração esférica. Ainda, uma vez que o microscópio utilizado no presente trabalho não possuía corretor de aberração esférica, apenas cluster de  $WO_x$  foram observados. No entanto, é seguro afirmar que monotungstatos e politungstatos também estejam presentes sobre a superfície do suporte. Soultanidis et al. [89] demonstraram a coexistência dessas espécies em  $\rho W_{sup}$  próximas à cobertura em monocamada, valor semelhante ao calculado para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min (4,89 W nm<sup>-2</sup>, ver tabela 7.12). A observação apenas de clusters  $WO_x$  nas imagens em HRTEM, é devida à sua natureza tridimensional com uma altura de 2-3 camadas atômicas. Algumas estimativas, baseando-se no tamanho do cluster, sugerem que essas espécies contém entre 10 a 20 unidades estruturais  $WO_x$  [89].

Algo que também merece ser destacado nas imagens apresentadas na Figura 7.30 é a diferença do tamanho das partículas que constituem os aglomerados e agregados do suporte e do catalisador. Apesar da discussão sobre esse assunto já ter sido realizada na seção 7.4.4, as imagens em HRTEM evidenciam a considerável capacidade de inibição da sinterização provocada pelas espécies  $WO_x$ .

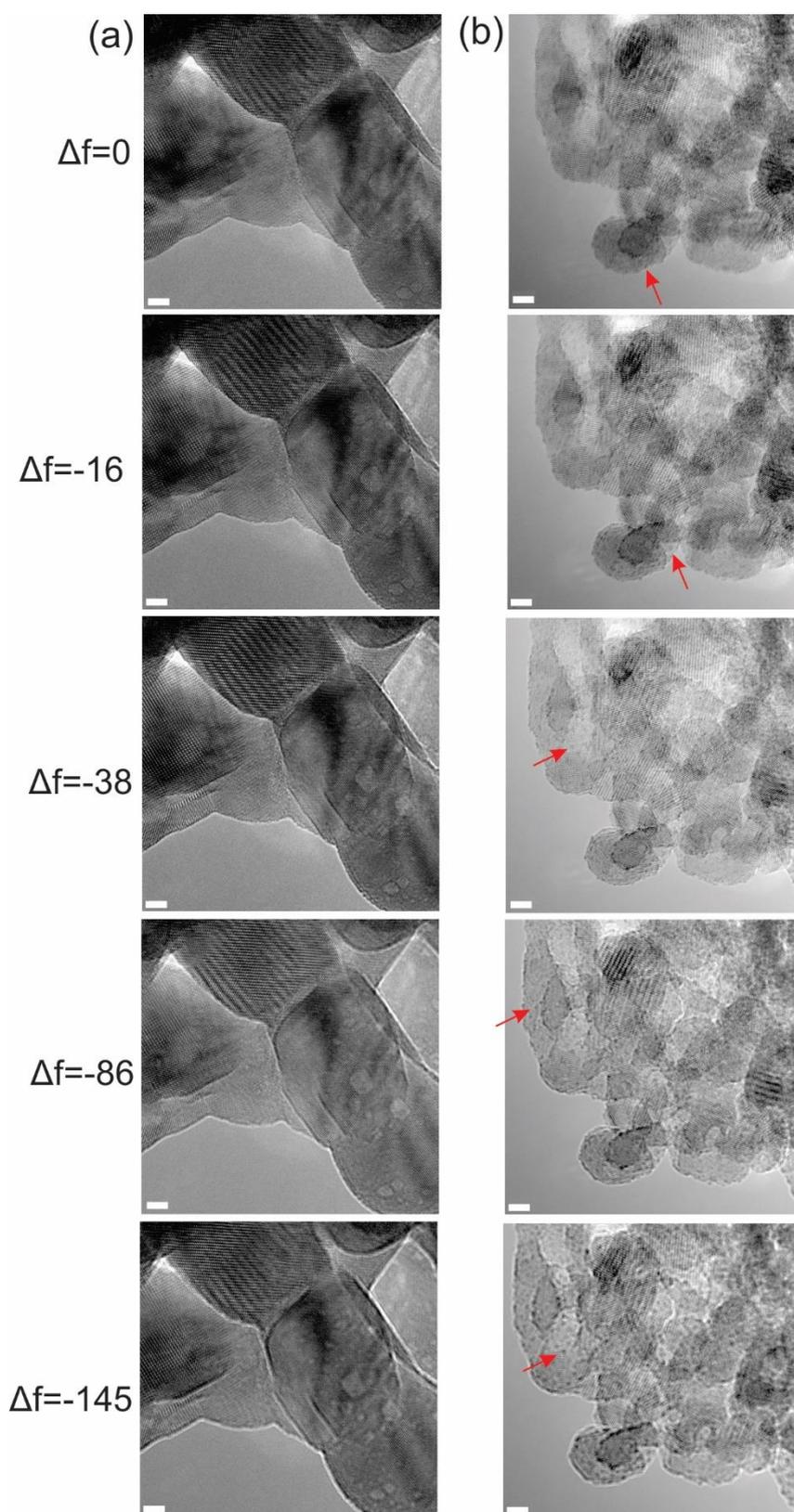


Figura 7.30 - Imagens em HRTEM com diferentes desfocagens para: (a)  $ZrO_2$  calcinado a  $700^\circ C$ ; (b)  $14WZr-MPS/L(700)$  obtido após 90 min. (dimensão da barra da escala = 5 nm).

Imagens em HRTEM dos catalisadores 14WZr MPS/L(700) obtidos após 5 min e 90 min foram obtidas conforme metodologia descrita anteriormente. As imagens são apresentadas na Figura 7.31 e como pode ser observado o número pontos escuros é maior para o catalisador obtido após 90 min, sugerindo uma maior concentração de clusters de Zr-WO<sub>x</sub>. Apesar dos resultados de espectroscopia Raman (Figura 7.25) demonstraram uma maior intensidade da banda a 841 cm<sup>-1</sup>, atribuída a essas espécies, nos catalisadores obtidos em menores tempos, as imagens em HRTEM sugerem uma melhor dispersão dessas espécies nos catalisadores preparados após maiores tempos de mistura. Essa melhor dispersão de Zr-WO<sub>x</sub> pode ser consequência da maior homogeneidade de tungstênio obtida após maiores tempos de mistura (Figura 7.21). Portanto, a maior intensidade da banda a 841 cm<sup>-1</sup> nos catalisadores preparados em menores tempo é consequência de espécies de Zr-WO<sub>x</sub> maiores. O aumento da banda da vibração W-O-W nos espectros Raman com o aumento do tamanho de partícula foi demonstrado por Vargas-Consuelos et al. [191] e, portanto, pode ser adotada para a banda a 841 cm<sup>-1</sup> correspondente da mesma vibração, porém, de espécies de Zr-WO<sub>x</sub>.

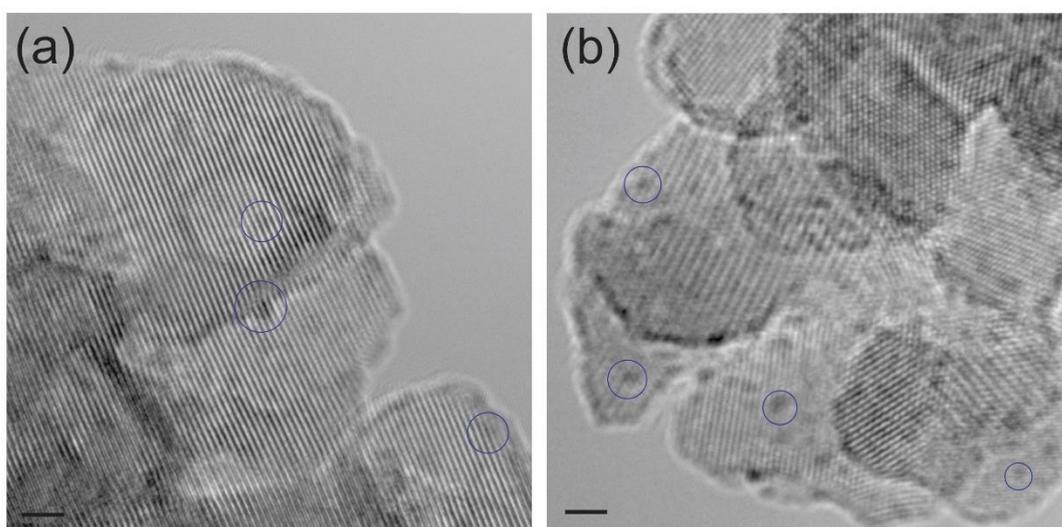


Figura 7.31 - Imagens em HRTEM dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após: (a) 5 min; (b) 90 min de mistura ( $\Delta f = -86$ ).

Imagem em HRTEM para os catalisadores 7WZr-MPS(700), 14WZr-MPS(700) e 27WZr-MPS(700) são apresentados na Figura 7.32. Uma tendência

geral no aumento de pontos escuros – atribuído aos clusters Zr-WO<sub>x</sub> - nos catalisadores contendo maior concentração de tungstênio é observada. No catalisador 7WZr-MPS(700), apesar das imagens em menor magnificação demonstrarem a existência dessa espécie (Figura 7.32a), a sua observação não foi possível quando maiores magnificações foram utilizadas (Figura 7.32b). Segundo Soultanidis et al. [89], monotungstatos, politungstatos e clusters de Zr-WO<sub>x</sub> coexistem em catalisadores com  $\rho W_{\text{sup}}$  tão baixa quanto 2,5 W nm<sup>-2</sup>. Valor de  $\rho W_{\text{sup}}$  semelhante ao calculado neste estudo para o catalisador 7WZr-MPS(700). Ainda, alguns estudos prévios observaram que os átomos de W apresentam uma tendência de acomodarem-se diretamente sobre o átomos de Zr na superfície do ZrO<sub>2</sub>, dificultando assim a sua observação em HRTEM [85,201]. Portanto, maiores magnificações não necessariamente permitirão observar as espécies WO<sub>x</sub> sobre o ZrO<sub>2</sub>. No catalisador 14WZr-MPS(700) fica bem evidente a existência de clusters de diferentes tamanhos (Figura 7.32 a e b). As espécies Zr-WO<sub>x</sub> encontradas no catalisador 27WZr-MPS(700) apresentam uma maior dimensão quando comparadas com as encontradas nos catalisadores 14WZr-MPS(700) e 7WZr-MPS(700) (espécie destacada com um círculo na Figura 7.32f). Ross-Medgaarden et al.[83] e Soultanidis et al. [89], também observaram um aumento no número e no tamanho dessas espécies com o aumento de  $\rho W_{\text{sup}}$  em catalisadores preparados por impregnação. Os resultados de  $\rho W_{\text{sup}}$  apresentados na Tabela 7.13 demonstram um aumento de 2,97, 4,31 e 8,11 W nm<sup>-2</sup> para os catalisadores 7WZr-MPS(700), 14WZr-MPS(700) e 27WZr-MPS(700), respectivamente.

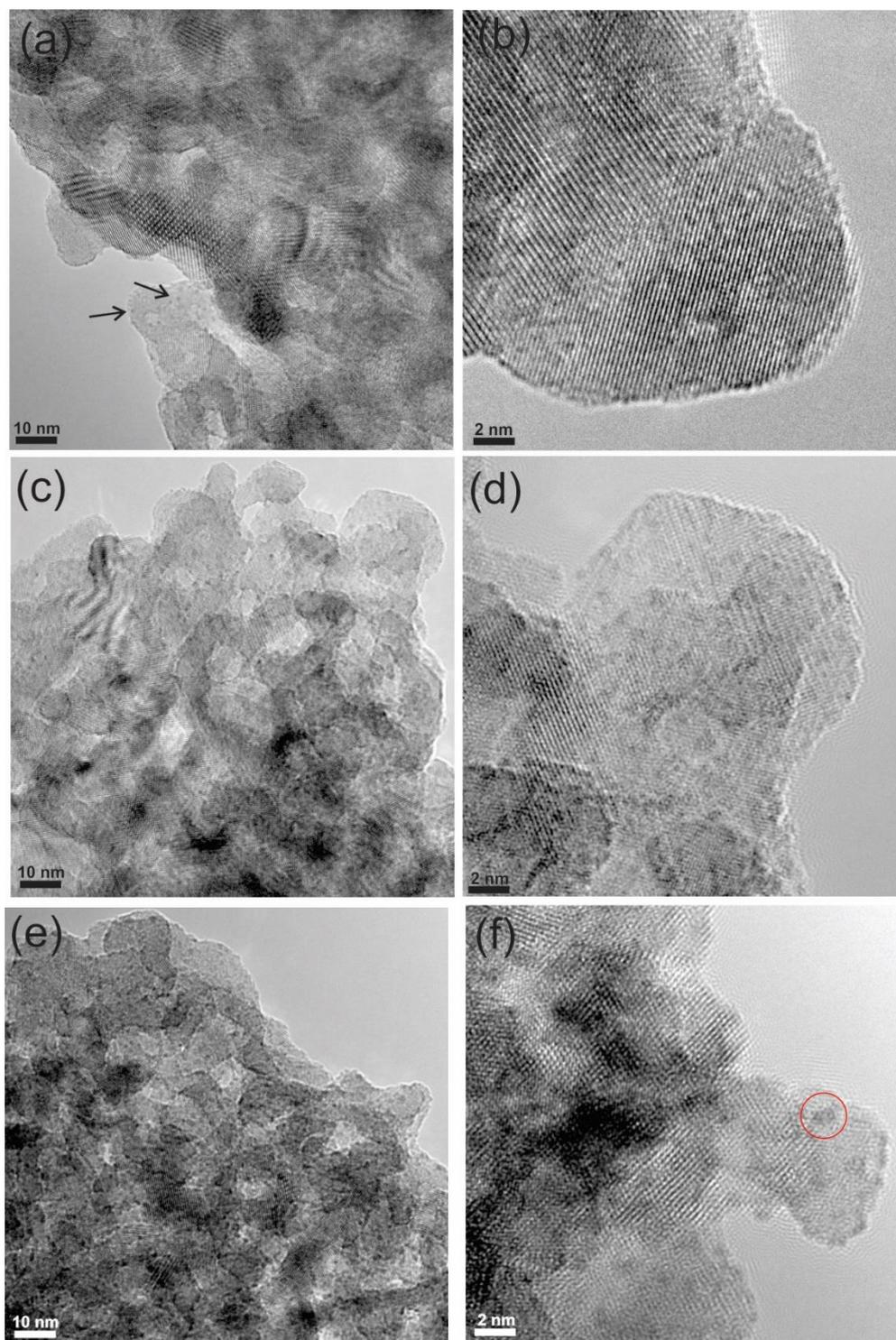


Figura 7.32 - Imagens em HRTEM para os catalisadores: (a) e (b) 7WZr-MPS(700); (c) e (d) 14WZr-MPS(700); (e) e (f) 27WZr-MPS(700) ( $\Delta f = -86$ ).

Durante a aquisição das imagens do catalisador 27WZr-MPS(700) pode-se observar a presença de pequenas partículas ancoradas sobre a superfície

das partículas de  $ZrO_2$  (Ver Figura 7.33). Utilizando o software ImageJ, o espaçamento interplanar dessa partícula foi estimado em 0,166 nm, que pode ser indexada ao plano (240) da  $m-WO_3$  de acordo com JCPDF no. 75-2072. Os resultados de DRX demonstram a presença do pico em  $53,70^\circ$  ( $2\theta$ ) atribuído à posição de bragg do plano (240) (ver Figura 7.12). O espaçamento interplanar para a região no qual a pequena partícula encontra-se ancorada foi estimado em 0,253 nm. Este valor é próximo ao espaçamento do plano (110) da  $t-ZrO_2$  (0,25436 nm) conforme JCPDF no. 50-1089.

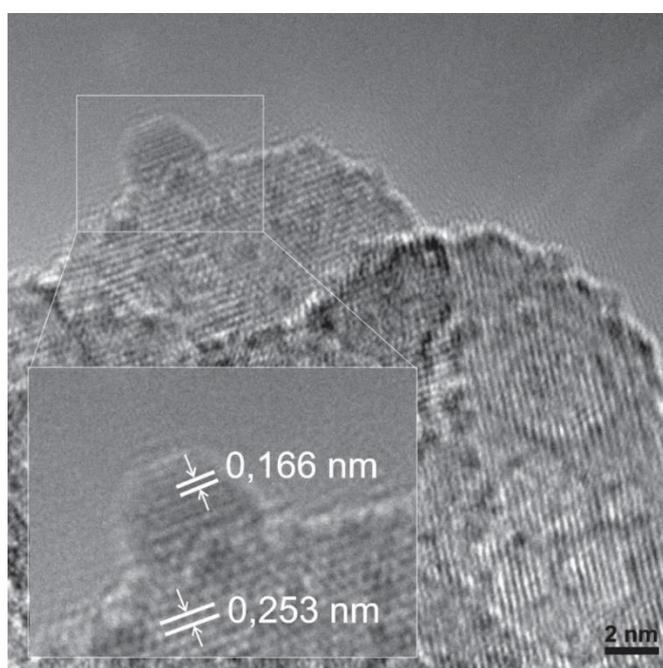


Figura 7.33 - Imagem em HRTEM do catalisador 27WZr-MPS(700).

As imagens obtidas por microscopia de transmissão permitem afirmar que o  $WO_3$  cristalino presente nos catalisadores preparados por MPS apresentam duas morfologias que são dependentes da forma como foram originadas. Isto é, para os catalisadores que contem  $WO_3 \cdot H_2O$  em seu pó precursor, partículas retangulares com dimensões entre 50 e 200 nm são observadas (Figura 7.21). No caso dos catalisadores que não contém tungstita, porém apresentam  $\rho W_{sup}$  maior que a necessária para a formação de uma cobertura em monocamada, as partículas apresentam formato esférico ancoradas sobre a superfície do suporte (Figura 7.33).

## 7.8 Avaliação das espécies de tungstênio sobre a superfície utilizando TPR-H<sub>2</sub>

A técnica de TPR-H<sub>2</sub> é comumente utilizada em catalisadores de óxidos suportados devido a sua capacidade de verificar interações existentes entre o componente catalítico e o suporte. Os resultados fornecem uma descrição semi-quantitativa do tamanho dos domínios das espécies superficiais [202]. Devido à forte ligação com a superfície do suporte, as espécies dos óxidos metálicos altamente dispersas tendem a reduzir em temperaturas maiores que seus respectivos cristais com estrutura tridimensional. Dessa forma, esse método permite verificar o início da formação de cristalitos superficiais, causada por uma progressão das espécies isoladas para estruturas bidimensionais e clusters com estruturas tridimensionais.

A Figura 7.34 apresenta os resultados de TPR-H<sub>2</sub> para os catalisadores 14WZr-IMP/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura. Como pode ser observado, os perfis de redução apresentam características distintas. Enquanto os perfis de redução para os catalisadores obtido após 5 min e 40 min são claramente divididos em três estágios: 1° (645-720°C), 2° (720-875°C) e o 3° (875-1000°C), no catalisador obtido após 90 min, o 1° estágio desaparece completamente e apenas um amplo pico entre 720 e 1000 °C, com máximo em 890 °C é observado. Ainda, a região ampliada entre 350 e 550 °C demonstra a presença de pequenos picos com máximos entre 450-475 °C. Segundo Barton et al. [86] o perfil de redução das espécies superficiais de tungstênio nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> apresentam quatro picos sobrepostos. Os primeiros três picos são atribuídos às seguintes etapas sucessivas: WO<sub>3</sub> → WO<sub>2,9</sub> (300 – 500 °C), WO<sub>2,9</sub> → WO<sub>2</sub> (550 – 700 °C) e WO<sub>2</sub> → W (750 – 850 °C). O quarto pico em temperaturas maiores que 900 °C é atribuído às espécies WO<sub>x</sub> isoladas fortemente ligadas ao suporte. Diferente das conclusões de Barton et al. [86], no entanto, outros autores tem proposto que redução do tungstênio suportado não é conduzida através dos estados de oxidação (W<sup>6+</sup> → W<sup>4+</sup> → W<sup>2+</sup> → W), mas sim em uma única etapa, do óxido para o metal. Neste caso, os picos de redução são atribuídos às diferentes espécies presente. Conclusões semelhantes foram

reportadas para os catalisadores  $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$  [203]. É interessante destacar que apenas 3 picos de redução foram observados para o  $\text{WO}_3$  nas condições de análise estabelecidas nesse trabalho (ver Figura 7.35).

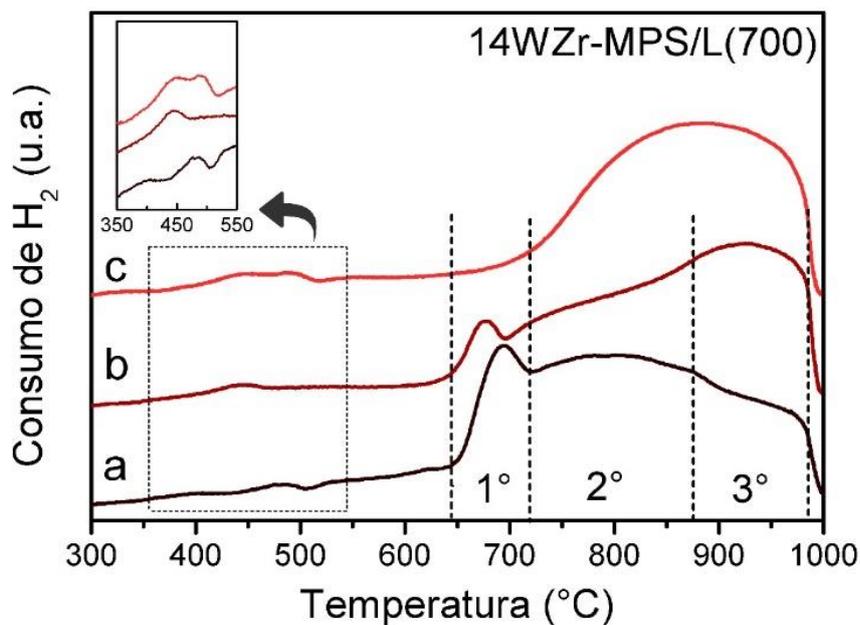


Figura 7.34 - Perfil de redução para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido após (a) 5 min, (b) 40 min e (c) 90 min de mistura.

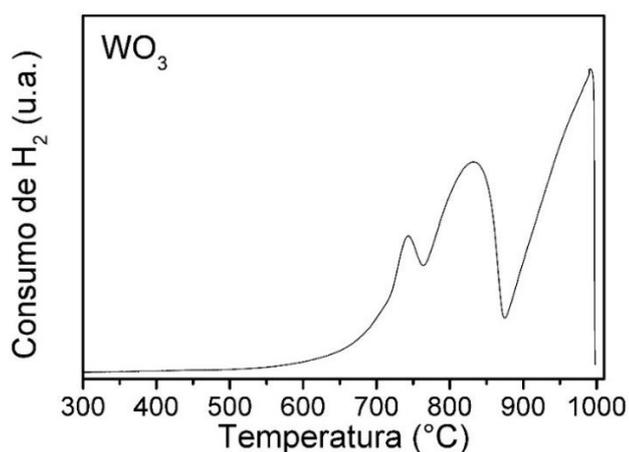


Figura 7.35 - Perfil de redução para o  $\text{WO}_3$ .

Os perfis de redução dos catalisadores demonstram que majoritariamente três espécies de tungstênio de diferente natureza estão sendo reduzidos. O pico bem definido no 1° estágio diminui no catalisador obtido após 40 min e

desaparece no catalisador obtido após 90 min. Os resultados de Raman demonstram a presença de  $m\text{-WO}_3$  nos catalisadores obtidos após 5 e 40 min e completa ausência dessa fase no catalisador obtido após 90 min (ver Figura 7.8). Portanto, esse pico pode ser atribuído à redução dos cristais de  $m\text{-WO}_3$  dispersos e ancorados sobre a superfície da  $\text{ZrO}_2$ . Quanto aos estágios 2° e 3°, note que no catalisador obtido após 5 min a intensidade do 2° estágio é maior que a do 3°, no entanto, uma inversão ocorre no perfil de redução do catalisador obtido após 40 min, no qual o 3° estágio apresenta uma maior intensidade. Para o catalisador obtido após 90 min, nenhuma distinção entre ambos os picos pode ser observada. Segundo Martínez et al. [20], a presença de espécies  $\text{WO}_x$  de maiores tamanhos (ex. clusters) e interconectadas (i.e. politungstatos) reduzem em temperaturas menores que espécies  $\text{WO}_x$  isoladas (monotungstatos). Isto, por que, as espécies  $\text{WO}_x$  altamente dispersas exibem uma ligação W-O-Zr mais forte do que as espécies polimerizadas. Portanto, o 2° estágio de redução pode ser atribuído à  $\text{Zr-WO}_x$  e politungstatos, enquanto o 3° estágio à monotungstatos. Neste contexto, maiores tempos durante a etapa de mistura favorecerem a formação de monotungstatos,  $\text{Zr-WO}_x$  e espécies polimerizadas de diferentes tamanhos.

Uma análise por DRX para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido em 90 min após o ensaio de TPR- $\text{H}_2$  foi realizada e o padrão de DRX é apresentado na Figura 7.36. O resultado demonstra a presença dos picos do tungstênio metálico (JCPDF no. 65-6453), confirmando a redução das espécies de  $\text{WO}_x$ . Ainda, a quase completa ausência dos picos da fase  $t\text{-ZrO}_2$  e presença dos picos fase  $m\text{-ZrO}_2$ , demonstra a habilidade das espécies  $\text{WO}_x$  na estabilização da fase  $t\text{-ZrO}_2$ .

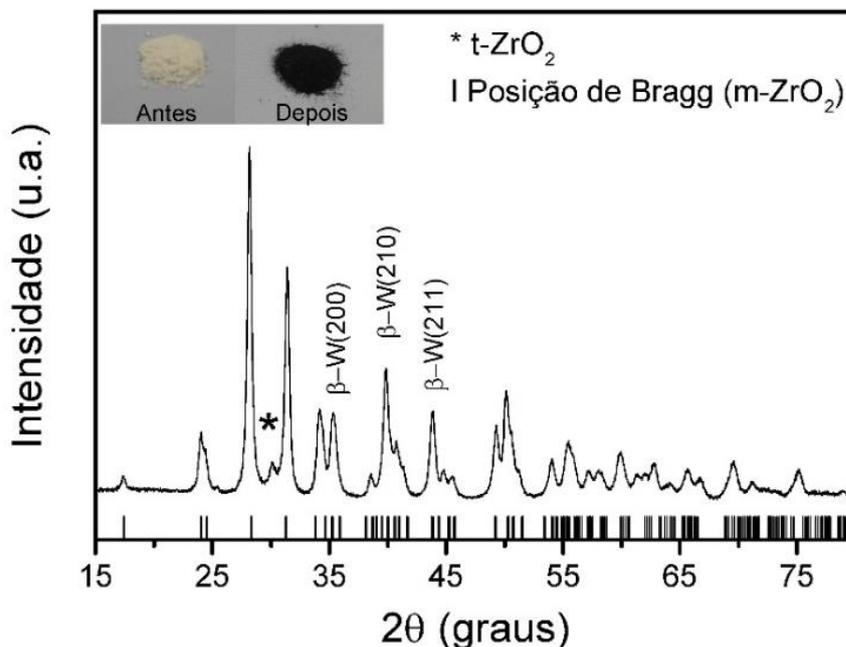


Figura 7.36 - Padrão de DRX para o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido em 90 min, após o ensaio de TPR-H<sub>2</sub> (as imagens inseridas no gráfico demonstram o catalisador antes e após o ensaio).

Os perfis de redução para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio, para o catalisador 14WZr-MPS/50(700) e para o suporte puro (ZrO<sub>2</sub>(700)) são apresentados na Figura 7.37. É possível observar que com o aumento da concentração de tungstênio há uma redução na temperatura de máximo consumo de H<sub>2</sub>, o que demonstra um aumento na concentração de espécies mais polimerizadas. Ainda, a temperatura de início de redução diminui com o aumento da concentração de tungstênio. De fato, enquanto o catalisador 7WZr-MPS(700) apresenta um início de redução próximo a 815 °C, o catalisador 27WZr-MPS(700) apresenta um início próximo a 600 °C. Esse comportamento é consequência da presença de espécies maiores, mais suscetíveis à redução, conforme discutido anteriormente para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700). Além disso, a presença de WO<sub>3</sub> cristalino é observada apenas no catalisador 27WZr-MPS(700) (ver espectro de Raman na Figura 7.27), o que justifica o início de redução em temperatura tão baixa para esse catalisador. Os perfis de redução ainda demonstram que espécies monotungstatos estão presentes em maiores concentrações nos catalisadores contendo baixas concentrações de tungstênio. Vale destacar, por fim, que as

altas temperaturas necessárias para redução das espécies  $WO_x$  representam uma forte ligação W-O-Zr formada nos catalisadores preparados por MPS.

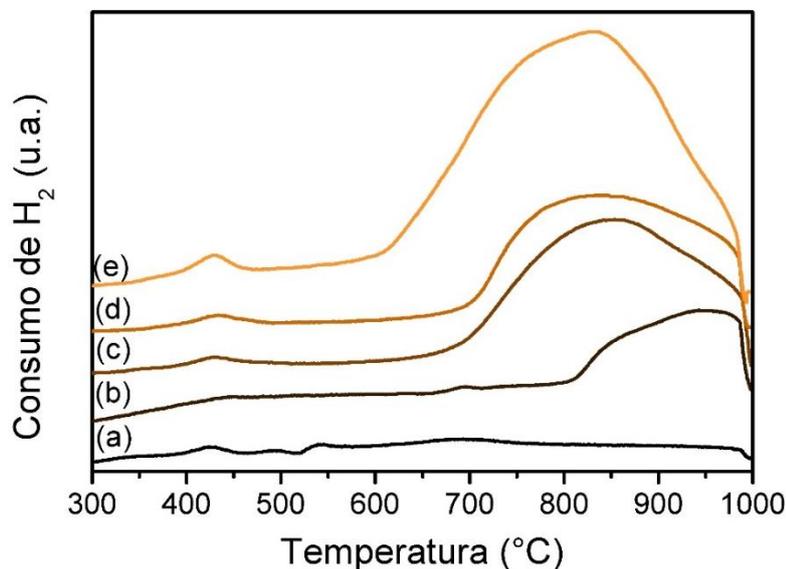


Figura 7.37 - Perfil de redução para os catalisadores: (a)  $ZrO_2(700)$ ; (b) 7WZr-MPS(700); (c) 14WZr-MPS(700); (d) 14WZr-MPS/50(700); (e) 27WZr-MPS(700).

Os perfis de redução para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 7.38. Como pode ser observado, os catalisadores apresentam um pico principal de redução que se desloca para menores temperaturas nos catalisadores calcinados em temperaturas mais elevadas. Este resultado demonstra uma diminuição da interação entre as espécies  $WO_x$  e o suporte de t- $ZrO_2$  nos catalisadores calcinados em maiores temperaturas. Chai et al. [204] observaram que o grau de facilidade de redução do  $WO_3$  aumenta para maiores tamanho de partícula como resultado do enfraquecimento da sua interação com o suporte de  $ZrO_2$ . Como discutido anteriormente, espécies isoladas são mais difíceis de serem reduzidas do que espécies polimerizadas. Assim, o deslocamento da banda atribuída às ligações terminais  $W=O$  observado nos espectros de Raman (Figura 7.28) demonstra a transformação de espécies de monotungstato para politungstato com o aumento da temperatura de calcinação. Ainda, é possível observar que o perfil de redução progressivamente torna-se menos simétrico nos catalisadores calcinados em maiores temperaturas, o que representa maior

heterogeneidade das espécies de  $WO_x$  superficiais. Note que apenas o catalisador 14WZr-MPS(800) apresenta o pico de redução com intensidade máxima a aproximadamente 623 °C, semelhante ao observado previamente nos catalisares 14WZr-MPS/L(700) obtidos após 5 min e 40 min (Figura 7.34). O resultado de DRX (Figura 7.13) e Raman (Figura 7.28) provaram a formação de m- $WO_3$  para esse catalisador, confirmando que o aparecimento desse pico é referente à esta fase.

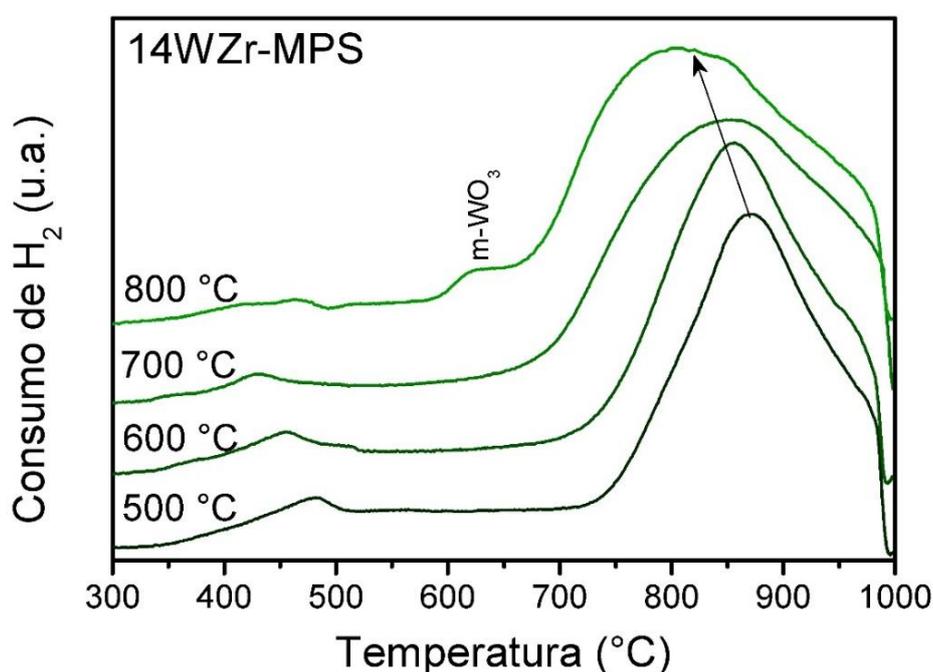


Figura 7.38 - Perfil de redução obtidos pelo ensaio de TPR- $H_2$  dos catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas.

Uma atenção deve ser dada ao pico formado entre 350 – 550 °C presente na maioria dos catalisadores preparados por MPS. É possível observar, que sua intensidade aumenta nos catalisadores contendo maiores concentrações de tungstênio (Figura 7.37) e diminui nos catalisadores 14WZr-MPS calcinado em maiores temperaturas (Figura 7.38). A presença desse pico não se restringe aos catalisadores preparados por MPS, uma vez que os catalisadores preparados por impregnação também apresentam este pico (ver TPR- $H_2$  do catalisador 14WZr-IMP(700) apresentado na Figura 7.39). A explicação para a formação desse pico é ainda controversa. Kaucký et al. [205], por exemplo, observaram a

presença de um pico a 420 °C em catalisadores contendo elevada concentração de tungstênio, e atribuíram à redução do  $\text{WO}_3$  cristalino. Se forem observados os espectros de Raman para os catalisadores 14WZr-MPS(500), 14WZr-MPS(600) e 14WZr-MPS(700) (Figura 7.28), 14WZr-MPS/50(700) (Figura 7.27), bem como para os catalisadores 14WZr-IMP/L(700) obtidos após 90 min (Figura 7.25), nenhuma banda característica de  $\text{WO}_3$  cristalino esta presente. No entanto, todos esses catalisadores apresentam esse pico de redução contrariando as conclusões de Kaucký et al. [205]. Ainda, esses autores demonstraram a ausência de redução no  $\text{ZrO}_2$  em temperaturas inferiores a 850 °C. Gutiérrez-Alejandre et al. [206] por sua vez, observaram que a redução do  $\text{ZrO}_2$  ocorre a 666 °C, porém se desloca para temperaturas mais baixas quando espécies de tungstênio estão presentes sobre a sua superfície. Após toda essa discussão, fica evidente a dificuldade de chegar a uma conclusão do real responsável pela formação desse pico nos catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  aqui estudados. No entanto, o resultado de TPR- $\text{H}_2$  obtido apenas para o suporte  $\text{ZrO}_2(700)$  (Figura 7.37) demonstra a presença de alguns picos nesse intervalo de temperatura, o que leva a sugerir, que a presença desse pico seja referente ao suporte e, que a presença de  $\text{WO}_x$  aumenta essa redução.

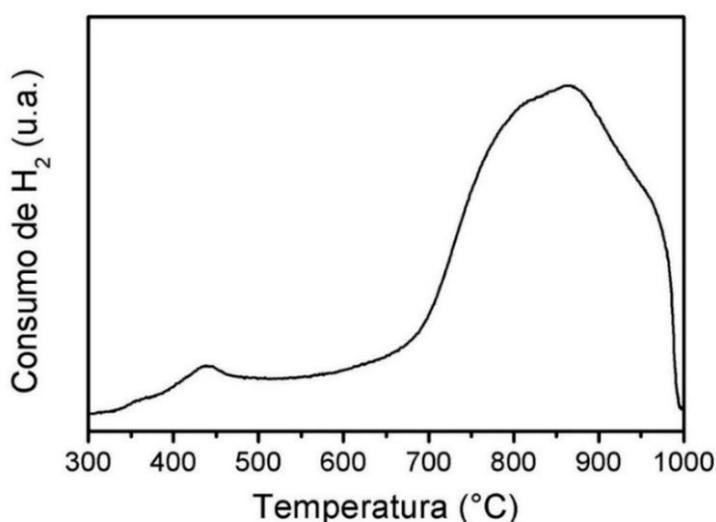


Figura 7.39 - TPR- $\text{H}_2$  para o catalisador 14WZr-IMP(700).

## 7.9 Determinação da acidez pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

A acidez dos catalisadores preparados por MPS e impregnação foram estimadas utilizando os dados de TPD-NH<sub>3</sub>. Esta técnica possibilita obter informações tanto no que diz respeito a concentração de sítios ácidos quanto a força desses sítios. O uso da amônia como molécula sonda para esse propósito é devido a sua forte basicidade e habilidade de adsorver sobre sítios de diferentes forças [207]. Ainda, a amônia é uma molécula pequena e, portanto, pode acessar pequenos poros, dando a disponibilidade de análise de toda a superfície do catalisador. Assim, conhecendo a quantidade de amônia adsorvida, é possível saber a quantidade de sítios ácidos presentes no material. Esta é uma informação importante para prever e explicar o comportamento dos catalisadores durante as reações.

A Figura 7.40 apresenta os perfis de dessorção de amônia dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura. É possível observar que as amostras apresentam curvas de dessorção com perfis similares, com dessorção estendendo-se por toda faixa de temperatura analisada. Este resultado indica ampla variedade de sítios ácidos de diferentes forças. O perfil de dessorção observado para os catalisadores aqui obtidos após diferentes tempos de mistura é comumente encontrado nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> e óxidos anfóteros como; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, no qual possuem curvas de dessorção abrangendo uma faixa de 150-500 °C e com um máximo entre 240 e 250 °C [98,111,205,208].

Deve-se destacar que não há um consenso na literatura sobre os tipos e quantidades dos sítios ácidos nos catalisadores de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Por exemplo, Karim et al. [98], por meio de deconvolução utilizando uma função gaussiana, sugeriram que o perfil de dessorção para um catalisador de WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> é composto por 5 picos, centrados em 167, 197, 287, 392 e 447 °C. Os autores atribuíram esse elevado número de picos aos vários tipos de centros ácidos de diferentes forças. O número de picos sugerido por esses autores é acima do reportado por Kaucký et al. [205], no qual estimaram que o perfil de dessorção é

composto por 3 picos com máximas temperaturas de dessorção centrados a 280, 400 °C e entre 550-600 °C. É evidente que cada pico resultante da deconvolução do perfil de TPD não corresponde a um único tipo de sítio ácidos, mas sim a uma distribuição de sítios com energias de adsorção comparáveis. Neste ponto vale destacar o trabalho de Rodriguez-Gonzalez et al. [209], que utilizaram TPD-NH<sub>3</sub> para estudar as propriedades ácidas de zeólitas H-ZSM-5 com diferentes razões de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores afirmam que o ajuste das curvas de TPD-NH<sub>3</sub> pode produzir dados ambíguos, resultando em áreas muito diferentes para cada pico.

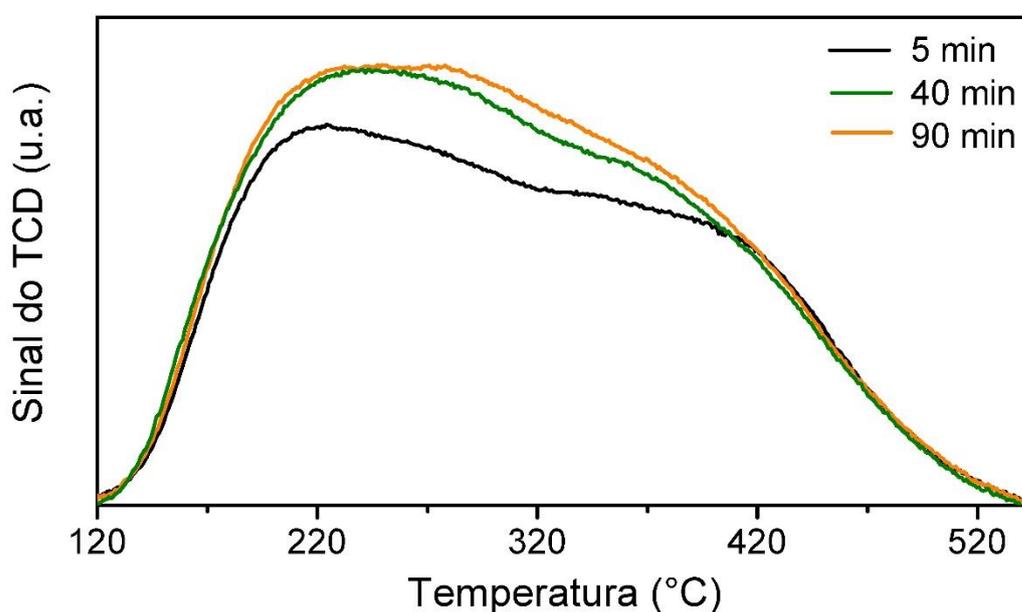


Figura 7.40 - Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura.

Com base na descrição acima, a elucidação dos tipos e concentrações de sítios ácidos presentes nos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> encontra-se além do escopo desse trabalho, merecendo, portanto, um trabalho único para tal propósito. É comum encontrar na literatura a classificação da força dos sítios ácidos nos sólidos de acordo com a temperatura de dessorção de NH<sub>3</sub>, sendo divididos em três tipos: sítios fracos (150 - 300 °C), médios (300 - 450 °C) e fortes (450 - 650 °C). Utilizando essa metodologia, Sakthivel et al. [210] dividiram os perfis de dessorção de NH<sub>3</sub> dos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> em três regiões: < 250, 250 - 450, e > 450 °C, e atribuíram à sítios fracos, moderado e fortes, respectivamente. Song et al. [111], no entanto, foram mais generalistas. Os autores definiram que

a região em temperatura inferior a 350 °C está relacionada aos sítios ácidos fracos e superior a 350 °C aos sítios ácidos fortes. Portanto, será mais conveniente tratar a acidez dos catalisadores aqui estudados como acidez total com algumas distinções entre a força dos sítios ácidos.

Após a discussão acima, é possível afirmar que os catalisadores obtidos em maiores tempos de mistura apresentam maiores concentrações de sítios fracos e moderados e semelhantes concentrações de sítios fortes. Ainda, de acordo com os perfis de dessorção e os valores de acidez total, pode-se concluir que o aumento do tempo de mistura provocou uma melhora das propriedades ácidas do material. As quantidades desses sítios expressados como  $\mu\text{mol}$  de amônia por grama de catalisador são apresentados na Tabela 7.15. Enquanto o catalisador obtido após 5min apresentou um total de dessorção de amônia de  $466 \mu\text{mol g}^{-1}$ , o catalisador obtido após 90 min apresentou um valor de  $529 \mu\text{mol g}^{-1}$ . Ainda, o aumento da temperatura de máxima dessorção de  $\text{NH}_3$  sugere um aumento na concentração de sítios com maior força.

Tabela 7.15 - Resultados de acidez para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos em diferentes tempos de mistura.

| <b>14WZr-MPS/L(700)</b> | <b>Concentração de<br/><math>\text{NH}_3</math> adsorvida<br/>(<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b> | <b>Temperatura de<br/>dessorção do pico<br/>máximo (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b> |
|-------------------------|---|--|
| <b>5 min</b>            | 466   | 221  |
| <b>40 min</b>           | 516   | 246  |
| <b>90 min</b>           | 529   | 276  |

A acidez dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio, para o catalisador 14WZr-MPS/50(700) e para o suporte  $\text{ZrO}_2(700)$  também foram estudadas pela técnica de TPD- $\text{NH}_3$ . Enquanto os perfis de dessorção encontram-se na Figura 7.41, as concentrações de amônia adsorvida e temperatura de máxima dessorção são apresentadas na Tabela 7.16. Uma vez que a área abaixo da curva é proporcional à concentração de sítios ácidos, fica evidente que a presença de tungstênio e o seu incremento provocaram um aumento na acidez total dos catalisadores. De fato, enquanto o suporte

ZrO<sub>2</sub>(700) apresentou uma acidez de 147  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , os catalisadores 7WZr-MPS(700), 14WZr-MPS(700) e 27WZr-MPS(700) apresentaram uma concentração de 1,82, 2,55 e 3,05 vezes maior, respectivamente. Note que a máxima de dessorção se deslocou para temperaturas mais elevadas com o aumento da concentração de tungstênio, demonstrando um aumento na força dos sítios ácidos. Ainda, é possível observar que a curva de TPD-NH<sub>3</sub> para os catalisadores se estende-se até 540 °C, muito acima do apresentado pelo suporte (420 °C). Este resultado demonstra que além de aumentar a concentração de sítios fracos e moderados, a presença de tungstênio leva a formação de sítios ácidos de maior força.

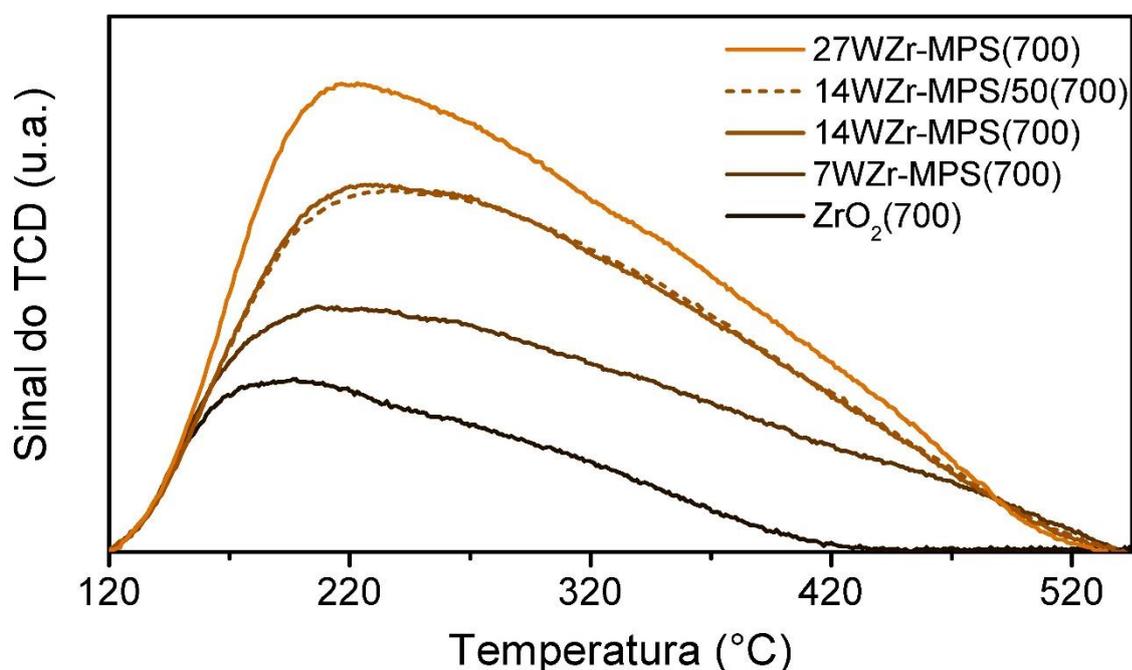


Figura 7.41 - Perfis de dessorção de amônia para as catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio, catalisador 14WZr-MPS/50(700) e para o suporte.

Tabela 7.16 - Resultados de acidez para os catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio, catalisador 14WZr-MPS/50(700) e para o suporte.

| <b>Amostra</b>              | <b>Concentração de NH<sub>3</sub> adsorvida (μmol g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Temperatura de dessorção do pico máximo (°C)</b> |
|-----------------------------|---|---|
| <b>ZrO<sub>2</sub>(700)</b> | 147   | 197   |
| <b>7WZr-MPS(700)</b>        | 268   | 206   |
| <b>14WZr-MPS(700)</b>       | 375   | 226   |
| <b>14WZr-MPS/50(700)</b>    | 389   | 231   |
| <b>27WZr-MPS(700)</b>       | 448   | 223   |

A dependência da acidez com a concentração de tungstênio para os catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> preparados por coprecipitação foi recentemente (2012) demonstrado por Kourieh et al. [56]. A mesma tendência é observada para outros catalisadores, como os catalisadores de molibdênio suportado em ZrO<sub>2</sub> [211] e molibdênio suportado em TiO<sub>2</sub> [212]. De acordo com esses autores, o aumento na acidez com o aumento na concentração de óxidos hexavalentes é devido a sua habilidade em aumentar a área superficial dos catalisadores. De fato, um aumento considerável da área superficial é observado nos catalisadores 7WZr-MPS(700) e 14WZr-MPS(700) quando comparado ao suporte calcinado na mesma temperatura. Seguindo esse raciocínio, era esperado que o catalisador 27WZr-MPS(700) possuísse uma acidez levemente superior aos catalisadores 14WZr-MPS(700) e 14WZr-MPS/50(700), visto a proximidade de suas áreas superficiais (Tabelas 7.13). No entanto, os resultados de dessorção de amônia demonstram uma maior concentração de sítios ácidos, o que implica que outros fatores, além da área podem estar relacionados ao aumento da acidez.

Por fim, buscou-se verificar o efeito da temperatura de calcinação sobre a acidez dos catalisadores 14WZr-MPS. Ainda, os catalisadores preparados por impregnação e calcinados nas mesmas temperaturas também foram analisados para fins comparativos. Os perfis de dessorção para os catalisadores preparados por MPS são apresentados na Figura 7.42. Como pode ser observado, o aumento da temperatura de calcinação provocou uma diminuição na acidez total

dos catalisadores. A concentração de  $\text{NH}_3$  adsorvida para os catalisadores pode ser observada na Tabela 7.17. Note ainda que a temperatura de máxima dessorção de amônia é próxima para todas as temperaturas de calcinação, indicando sítios ácidos com forças similares. López et al. [7] reportaram resultados semelhantes para os catalisadores  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  preparado por impregnação. Os autores atribuíram essa redução da acidez à diminuição da área superficial com o aumento da temperatura. A transformação de t- $\text{ZrO}_2$  em m- $\text{ZrO}_2$  e a formação de nanopartículas de  $\text{WO}_3$  cristalinas são considerados outros fatores para a diminuição da acidez [122]. Conclusões semelhantes podem ser estendidas para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas, uma vez que uma redução considerável na  $S_{\text{BET}}$  é observada com o aumento da temperatura de calcinação (ver tabela 7.14). Ainda, os espectros Raman demonstram a presença de m- $\text{WO}_3$  no catalisador 14WZr-MPS(800) (Figura 7.28).

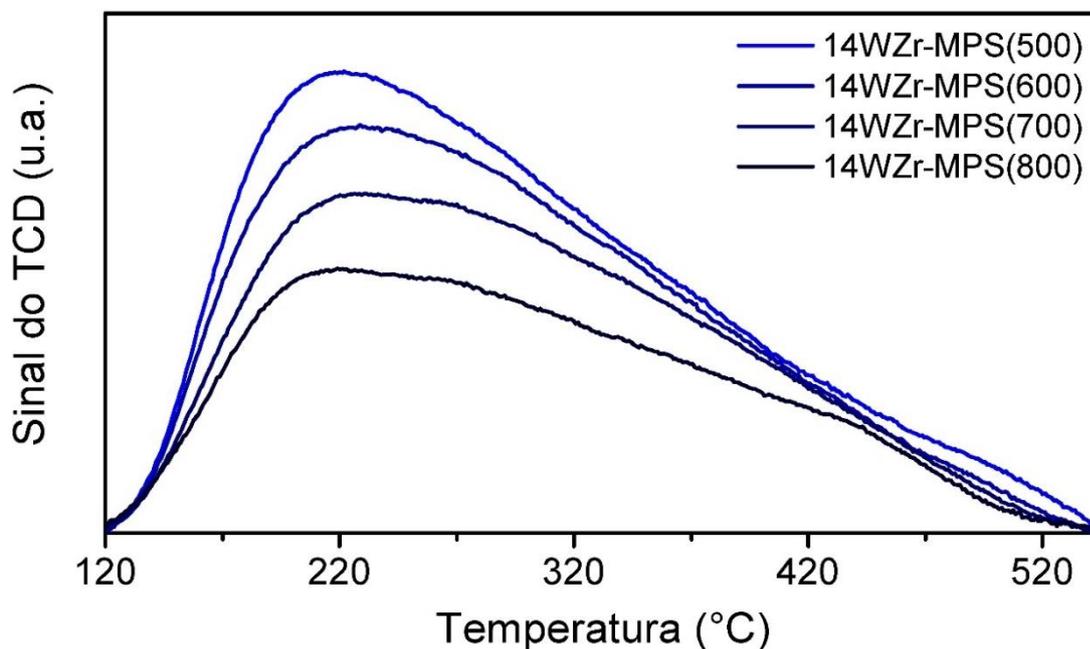


Figura 7.42 - Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas.

Tabela 7.17 - Resultados de acidez para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas.

| <b>Amostra</b>        | <b>Concentração de NH<sub>3</sub> adsorvida (μmol g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Temperatura de dessorção do pico máximo (°C)</b> |
|-----------------------|---|---|
| <b>14WZr-MPS(500)</b> | 515   | 219   |
| <b>14WZr-MPS(600)</b> | 453   | 228   |
| <b>14WZr-MPS(700)</b> | 375   | 226   |
| <b>14WZr-MPS(800)</b> | 271   | 221   |

Vale destacar que resultados opostos aos apresentados na Figura 7.42 podem ser encontrados na literatura para os catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> preparados por impregnação. Por exemplo, Bordoloi et al. [213] demonstraram que o aumento da temperatura de calcinação produz um aumento na concentração de sítios ácidos, alcançando um máximo para os catalisadores calcinados a 800 °C. Resultados semelhantes foram encontrados por Santos et al. [52]. Diferente dos resultados reportados por esses autores, os catalisadores preparados por impregnação estudados nesta tese apresentaram comportamento semelhantes aos catalisadores preparados por MPS (ver Figura C.1 e Tabela C.1 no APÊNDICE C). Note que para a mesma temperatura de calcinação, os catalisadores preparados por MPS apresentam maior acidez que os preparados por impregnação. O que pode ser atribuído a maior área superficial dos catalisadores 14WZr-MPS (Tabela 7.14).

De modo a tornar ainda mais claro os fatores responsáveis pelo aumento/diminuição da acidez nos catalisadores preparados MPS, buscou-se observar algumas relações entre S<sub>BET</sub>, ρW<sub>sup</sub> com a concentração de NH<sub>3</sub> adsorvida. Os resultados são apresentados na Figura 7.43. Com base nessa abordagem, fica evidente o aumento da acidez para os catalisadores contendo maior S<sub>BET</sub> (Figura 7.43(a)). No entanto, o aumento da ρW<sub>sup</sub> não afeta a acidez total dos catalisadores (Figura 7.43(b)). De acordo com prévios estudos [52], a acidez dos catalisadores aumenta até a formação de uma cobertura em monocamada de WO<sub>x</sub>. Catalisadores preparados por MPS não apresentam essa tendência. Algo interessante de ser destacado é que para catalisadores com

$\rho W_{\text{sup}}$  similares, os catalisadores que possuírem maior  $S_{\text{BET}}$  apresentaram uma maior acidez, como pode ser observado quando os catalisadores 14WZr-MPS(500) e 7WZr-MPS(700) são comparados.

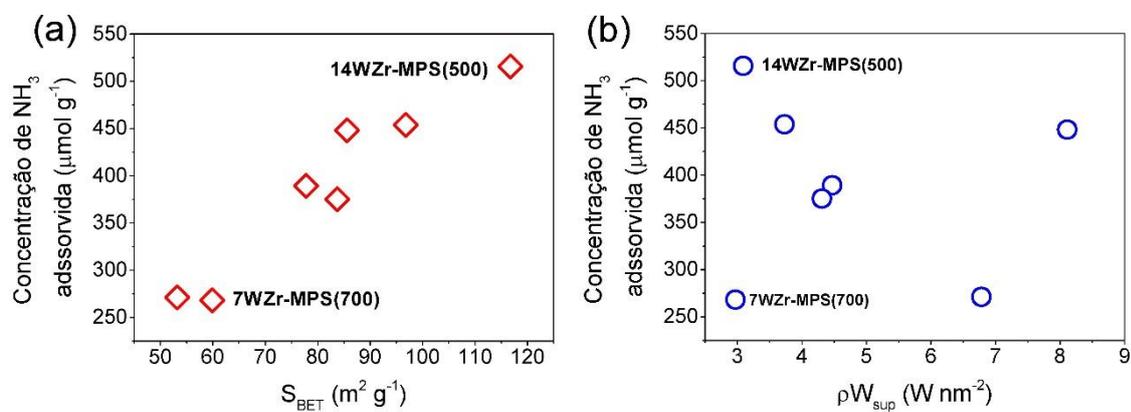


Figura 7.43 - Dependência da concentração de  $\text{NH}_3$  adsorvida com (a)  $S_{\text{BET}}$  e (b)  $\rho W_{\text{sup}}$ .

## **8 RESULTADOS E DISCUSSÃO PARTE II: Atividade catalítica**

### **8.1 Reação de ODS utilizado um combustível modelo contendo DBT**

Foi demonstrado na parte I que as propriedades dos catalisadores foram fortemente dependentes do tempo durante a etapa mistura das suspensões precipitadas. A concentração de tungstênio e a temperatura de calcinação também apresentaram forte influência. Para esses catalisadores a etapa de mistura foi mantida até completada desprecipitação da fase  $WO_3 \cdot H_2O$ . Nas próximas seções ficará claro por que tal estratégia foi utilizada. Os fatores responsáveis por aumentar ou diminuir a atividade dos catalisadores serão discutidos em uma seção separada.

#### **8.1.1 Atividade dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) preparados após diferentes tempos**

Inicialmente buscou-se verificar a atividade dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após 5, 40 e 90 min de mistura. Para tal propósito, no entanto, algumas condições de reação tiveram que ser preliminarmente estabelecidas. Antes de qualquer discussão sobre essas condições e resultados encontrados nesta tese, é preciso destacar o trabalho de Qiu et al. [214]. Os autores demonstraram que o grau de importância das variáveis durante a reação de ODS segue a seguinte ordem: razão molar entre oxidante/enxofre (O/S) > temperatura da reação > tempo de reação. Com base nessas conclusões, portanto, a temperatura e o tempo foram mantidos em 30 °C e 60 min, respectivamente, enquanto a razão O/S foi variada. Os resultados para os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após 5, 40 e 90 min podem ser observados na Figura 8.1a. Fica evidente que, independente da razão O/S, a eficiência na remoção de enxofre mostra uma tendência de aumento para os catalisadores obtidos após maiores tempos de mistura. Tomando a razão O/S = 8 como exemplo, enquanto o catalisador 14WZr-MPS/L(700) preparado após 5 min apresentou uma remoção de DBT de 65,1%, os catalisadores obtidos após 40 min e 90 min apresentaram uma remoção de 66,5 e 68,3%, respectivamente. Ainda, cromatogramas do combustível modelo contendo 500 ppmw antes e após

passar pelo filtro de PES podem ser observados nas Figuras D.1 e D.2 no APÊNDICE D e demonstram a ausência de retenção de DBT no filtro.

Os resultados de caracterização apresentados no capítulo anterior demonstraram que o aumento no tempo durante a etapa de mistura das suspensões precipitadas provocou 6 principais alterações nos catalisadores finais: (i) aumento da  $S_{BET}$  e redução  $\rho W_{sup}$  (Tabela 7.12), (ii) diminuição na concentração de m-WO<sub>3</sub> (tabela 7.3), (iii) aumento na concentração da fase t-ZrO<sub>2</sub> (tabela 7.3), (iv) aumento na acidez (Tabela 7.15) e (v) aumento na concentração de Zr-WO<sub>x</sub> (Figura 7.25). Essas seis características têm sido amplamente utilizadas para explicar a atividade de catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> e de outros catalisadores suportados em frente à reação de ODS. Por exemplo, Qin et al. [78] sugeriram que a redução da área superficial específica de catalisadores mesoporosos de WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> é um dos principais responsáveis pela diminuição da eficiência na dessulfurização durante a reação de ODS. Hang et al. [42] atribuem a redução da eficiência dos catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> à formação de WO<sub>3</sub> cristalino. Os mesmos autores também sugerem que a fase t-ZrO<sub>2</sub> em vez de m-ZrO<sub>2</sub> é mais benéfica para o desempenho dos catalisadores para ODS. Outros autores demonstram não haver qualquer relação entre a atividade do catalisador WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> com o polimorfo do ZrO<sub>2</sub> [83].

Apesar da discussão acima dar fortes indícios sobre a dependência da atividade dos catalisadores com suas características, uma devida discussão sobre a atividade dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para os catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas demonstra-se necessária para estabelecer qualquer relação. Até esse ponto, no entanto, o que pode ser concluído é que a obtenção de precursores dos catalisadores que não possuem a fase WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O parecem ser mais adequados para a produção catalisadores com maior atividade. Esses resultados direcionaram a síntese dos catalisadores contendo 7, 14 e 27 %(m/m) de WO<sub>3</sub>, no qual a etapa de mistura foi mantida até completa desprecipitação da WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

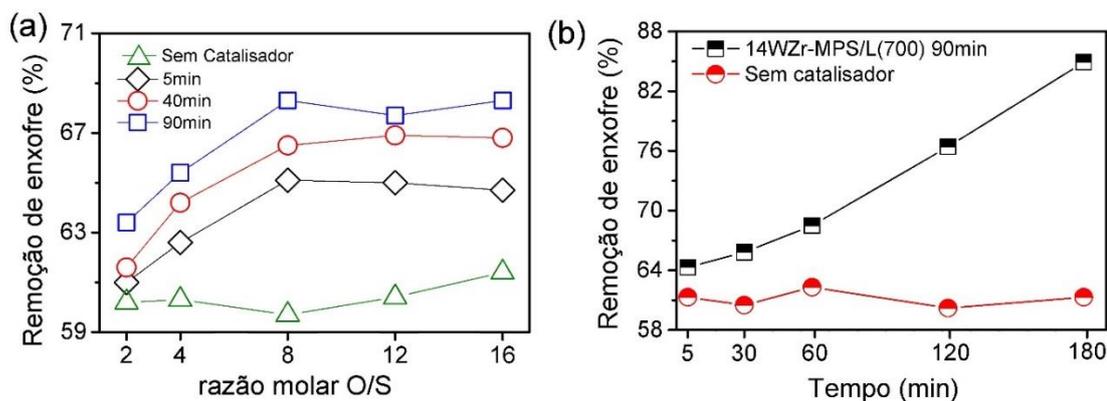


Figura 8.1 - (a) Efeito da razão molar O/S sobre a remoção de enxofre no combustível modelo contendo inicialmente 500 ppmw de enxofre utilizando os catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtidos após diferentes tempos de mistura e para o branco (reação sem catalisador) (Condições de reação:  $t = 60$  min,  $T = 30$  ° C). (b) Efeito do tempo de reação sobre a remoção de enxofre utilizando o catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min. (Condições de reação: O/S = 8,  $T = 30$  ° C).

Os resultados apresentados na Figura 8.1a também demonstram que a eficiência de remoção do DBT melhorou com o aumento da razão molar O/S, alcançando um máximo O/S em torno de 8 para todos. Estes resultados indicam que a razão O/S = 8 encontra-se como a mais eficiente para reação de ODS no sistema estudado, sendo portanto utilizada para os posteriores estudos. Ademais, a eficiência de remoção não apresentou mudanças com a variação de O/S para a reação sem catalisador, se mantendo praticamente constante em valores próximos a 60 %. Deve-se destacar que o efeito da razão O/S sobre a oxidação catalítica de compostos organossulfurados durante a reação de ODS tem sido amplamente reportado na literatura. Em todos os casos foi observado, que, a razão O/S ideal – i.e. para uma maior eficiência – é sempre maior que a razão molar estequiométrica (O/S = 2). Hasan et al. [42], utilizando catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ , por exemplo, demonstraram que a eficiência para a remoção do tiofeno e benzotiofeno durante a reação de ODS aumenta com a razão molar O/S até 15 e permanece praticamente constante com qualquer aumento adicional. Comportamentos semelhantes a este também foram observados para

outros catalisadores [215,216]. Este comportamento tem sido explicado da seguinte forma: ao mesmo tempo que a eficiência da reação de ODS melhora a medida que a quantidade de  $H_2O_2$  aumenta, a decomposição térmica do  $H_2O_2$  produz água, que acaba por impedir a continuação da reação de ODS [80]. De fato, como discutido em vários estudos, água no meio reacional se adsorve sobre a superfície do catalisador diminuindo a sua atividade [120,217,218]. Dessa forma, os resultados da Figura 8.1a demonstram um equilíbrio de dois fatores opostos, i.e., o excesso de oxidante aumentando a atividade e a água produzida a partir da reação de ODS e a decomposição térmica  $H_2O_2$  dificultando que a reação ocorra. Quando a razão O/S é maior que 8, esse último fator começa a prevalecer.

Apesar do catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min apresentar a melhor atividade, a sua eficiência não se mostrou muito superior à eficiência da reação sem catalisador. De modo a verificar se tais resultados poderiam ser consequência das condições durante a reação, principalmente o tempo, reações em diferentes tempos para esse catalisador e para o branco, ambos utilizando uma razão O/S = 8, foram realizadas. Os resultados são apresentados na Figura 8.1b. Como pode ser observado, a eficiência de remoção de enxofre para a reação contendo o catalisador melhora quando o tempo de reação aumenta, alcançando 84,9% após 180 min. Este valor é acima da eficiência para a reação sem catalisador em um mesmo tempo (61,3%). Vale destacar que quando a reação foi realizada utilizando apenas o catalisador, a concentração de enxofre se manteve próximo a 500 ppmw (ver cromatograma Figura D.3 no APÊNDICE D). Este resultado demonstra que os catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  não possuem características de adsorção.

Algo interessante na reação de ODS sem catalisador foi a permanência da eficiência em valores próximos a 60 % independente da razão O/S (Figura 8.1a) e do tempo de reação (Figura 8.1b). Tem sido demonstrado que a oxidação de compostos organossulfurados durante a reação de ODS não ocorre quando apenas  $H_2O_2$  é utilizado, sendo portanto, necessário um catalisador [219]. Assim, a principal explicação para a diminuição da concentração de enxofre no

combustível após a reação sem catalisador seria a extração de moléculas de DBT pela acetonitrila. Esta dúvida foi resolvida após a realização de uma reação utilizando o combustível modelo e acetonitrila, no qual a análise por CG demonstrou uma redução de 58,85 % na concentração de enxofre (o cromatograma pode ser observado na Figura D.4 no APÊNDICE D). Caero et al. [80] observaram que, mesmo na ausência de catalisador, o processo de extração utilizando acetonitrila teve considerável efeito na redução de compostos organossulfurados. Para o DBT, por exemplo, os autores observaram uma remoção de 40%. Ainda, a remoção do DBT diminui com o aumento da razão combustível:solvente extrator, o que foi atribuído a menor concentração do solvente. Assim, a redução de enxofre próximo de 60 % para as reações sem catalisador é consequência da máxima solubilidade de DBT na acetonitrila. O aumento da redução de enxofre para as reações contendo catalisador demonstram a extração de outra molécula contendo enxofre, neste caso o DBTO<sub>2</sub>. Vale destacar que mesmo não apresentando nenhum resultado que demonstre a formação do DBTO<sub>2</sub>, esta afirmação é devido ao bem estabelecido mecanismo de oxidação do DBT durante a reação de ODS.

Os resultados apresentados na Figura 8.1 reforçam ainda mais a efetividade da acetonitrila como solvente em sistema bifásicos, que é apropriado para a extração líquido-líquido, bem como adequado para a oxidação dos compostos organossulfurados. Com base na literatura [62,73], um mecanismo para a reação de ODS aqui estudada utilizando os catalisadores WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> é proposto. O esquema é apresentado na Figura 8.2. O processo de ODS começa com a extração do DBT do n-hexano pela acetonitrila (I). A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leva à formação de peróxidos metálicos intermediários, o hidroperoxotungstato, por um ataque nucleofílico do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no W presente na superfície do ZrO<sub>2</sub> (II e III). Posteriormente, as espécies de hidroperoxotungstato sofrem uma perda reversível de água. Como resultado, o grupo peroxo é ativado eletrofilicamente por coordenação com o átomo de tungstênio, podendo formar ambas as espécies mono- e diperoxido (IV). O processo de oxidação pode ser racionalizado como um mecanismo que procede pelo ataque nucleofílico do átomo de enxofre do DBT em um grupo peroxo das espécies mono- ou diperoxido,

formando o sulfóxido (V). Após esse ataque, espécies regeneradas de tungstato ou monoperóxido, respectivamente, são formadas. Posteriormente, as etapas I e II ocorrem novamente e o sulfóxido sofre uma oxidação adicional para formar DBTO<sub>2</sub>, conforme etapa VI.

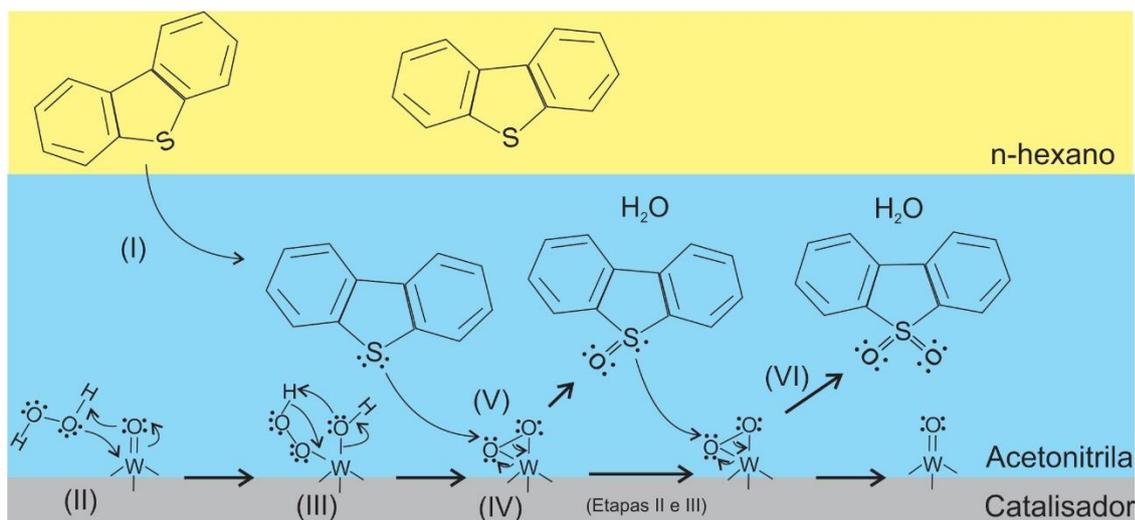


Figura 8.2 - Mecanismo proposto para o processo de ODS no sistema líquido-líquido-sólido (L-L-S) utilizando catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ .

### 8.1.2 Atividade dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio

A atividade dos catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o catalisador 14WZr-MPS/50(700) é apresentada na Figura 8.3. Os resultados levam aos seguintes comentários: o aumento na concentração de tungstênio provocou uma melhora na eficiência do catalisador. Além disso, o catalisador 14WZr-MPS(700) apresenta uma eficiência levemente superior que o catalisador 14WZr-MPS/50(700), o que demonstra que o aumento da temperatura durante a etapa de mistura afeta a atividade do catalisador final. Este é o primeiro trabalho que busca estudar a dependência da eficiência dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com a concentração de  $WO_3$  em frente à reação de ODS. No entanto, resultados para outros sistemas como; óxido de vanádio suportado em zircônia ( $V_2O_5/ZrO_2$ ) [220], óxido de molibdênio suportado em sílica ( $MoO_3/SiO_2$ ) [221], podem ser encontrados na literatura. Fabián-Mijangos e Cedeño-Caero [220], por exemplo, demonstraram que a atividade de

catalisadores  $V_2O_5/ZrO_2$  durante a reação de ODS aumenta até que a concentração de  $V_2O_5$  seja suficiente para formar uma cobertura em monocamada. Para concentrações acima,  $V_2O_5$  cristalino começa a aparecer, o que é acompanhado por uma diminuição da atividade. Conclusões semelhantes foram reportados para os catalisadores  $MoO_3/SiO_2$  [221].

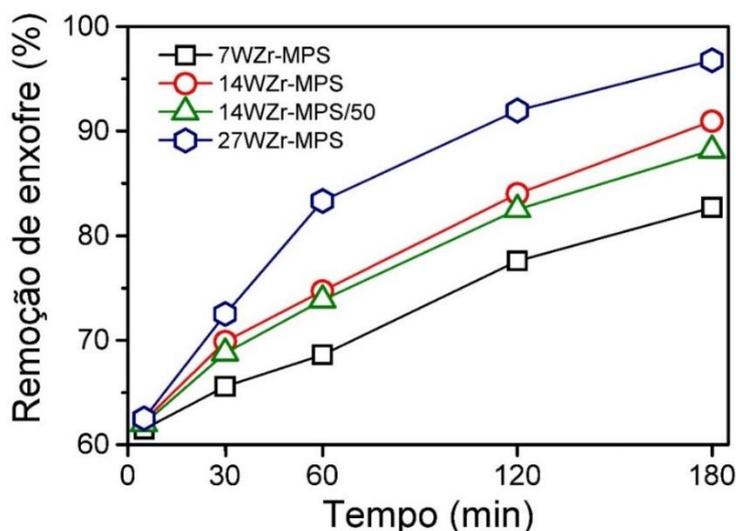


Figura 8.3 - Dependência da remoção de enxofre com o tempo de reação para catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e para o catalisador 14WZr-MPS/50(700). Condições de reação: O/S = 8, T = 30 ° C.

Na seção anterior foi observado que catalisadores preparados em menores tempos de mistura e que contém m-WO<sub>3</sub> apresentam menor atividade. O catalisador 27WZr-MPS(700), no entanto, ainda se apresenta o mais eficiente na remoção de enxofre mesmo contendo m-WO<sub>3</sub>. Os resultados de refinamento por Rietveld demonstram apenas 2,35 % de m-WO<sub>3</sub> (o gráfico do refinamento pode ser observado na Figura E.1 no APÊNDICE E). Este resultado sugere portanto que uma grande concentração de tungstênio ainda se encontra dispersa sobre o suporte formando espécies ativas.

### 8.1.3 Efeito da temperatura de calcinação na atividade dos catalisadores preparados por MPS e impregnação

A atividade dos catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP calcinados em diferentes temperaturas é apresentada na Figura 8.4. Indiferente do método de

síntese utilizado, ambos catalisadores apresentam comportamento semelhante, no qual é observado um aumento na eficiência de remoção para os catalisadores calcinados até 700 °C e redução para os catalisadores calcinados em temperatura superior. Comportamento similar foi observado por Hasan et al. [42] para catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  contendo 16 %(m/m) de  $WO_3$  preparados por impregnação. Os autores atribuíram a melhora na eficiência à formação de politungstos enquanto a redução após a calcinação em elevadas temperaturas foi atribuída à formação de  $WO_3$  cristalino. Ademais, a dependência da atividade catalítica com as espécies ancoradas tem sido explorada e os resultados tem demonstrado que catalisadores contendo politungstos e/ou nanopartículas de  $WO_{3-x}$  ancoradas sobre a superfície do suporte de  $ZrO_2$  apresentam-se mais eficientes do que catalisadores contendo monotungstos dispersos e estruturas tridimensionais de  $WO_3$  [17,19]. Conclusões semelhantes podem ser adotadas para os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.

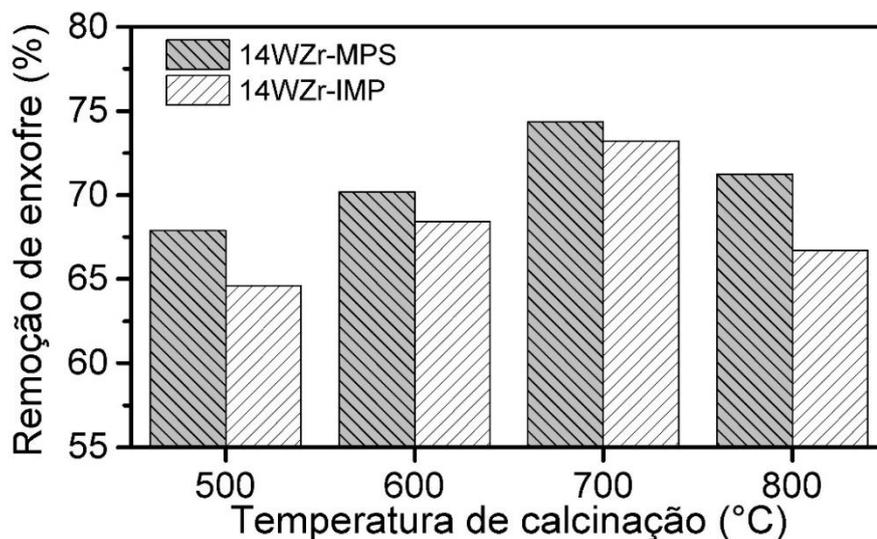


Figura 8.4 - Desempenho dos catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP calcinados em diferentes temperaturas. (Condições de reação: O/S = 8, t = 60 min, T = 30 ° C).

A partir dos resultados apresentados na Figura 8.4, fica evidente também que, independente da temperatura de calcinação, os catalisadores 14WZr-MPS apresentaram atividade ligeiramente superior que os catalisadores 14WZr-IMP, o que demonstra que o método de MPS produz catalisadores mais ativos que os preparados por impregnação.

#### 8.1.4 Dependência da atividade dos catalisadores preparados por MPS com suas propriedades

Quando busca-se estabelecer uma relação entre a atividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  preparados por MPS com as suas propriedades, utilizando os resultados dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido em diferentes tempos de mistura, catalisadores contendo diferentes concentrações de tungstênio e dos catalisadores 14WZr-MPS calcinados em diferentes temperaturas, fica evidente que não há uma relação simples destas variáveis. Isto por que, muitas das características que parecem estar contribuindo para melhorar a atividade em um conjunto de catalisadores, se comportam de forma inversa em um outro conjunto. Pode-se destacar a  $S_{BET}$ , que aumenta nos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) obtido em maiores tempos de mistura (Tabela 7.12) e diminui nos catalisadores 14WZr-MPS calcinados em maiores temperaturas (Tabela 7.14).

Compilando todos os resultados de atividade acima discutidos e as propriedades apresentadas na parte I, é possível chegar as seguintes indicações:

- (i) A presença de Zr- $WO_x$  e politungstatos melhoram a atividade dos catalisadores, enquanto a formação de  $WO_3$  cristalino e monotungstatos, apresentam baixa efetividade. Isto explica a baixa atividade dos catalisadores 14WZr-MPS(500) e 7WZr-MPS(700), no qual as espécies presentes são principalmente monotungstatos, e a redução da atividade no catalisador 14WZr-MPS(800), no qual os resultados de Raman demonstraram a formação de m- $WO_3$ .
- (ii) O aumento da  $\rho W_{sup}$  leva a uma melhora na atividade dos catalisadores. Isto pode ser atribuído à formação das espécies ativas acima descrita ou a presença de sítios de Brønsted. Apesar a natureza dos sítios não ter sido estudado nesta tese, inúmeros trabalhos demonstram um aumento da concentração de sítios de Brønsted com o aumento de  $\rho W_{sup}$  [17,52] e com a formação de Zr- $WO_x$ [23]. Rodriguez-Gattono et al. [17], por exemplo, demonstraram uma direta relação entre a densidade de sítios Brønsted e a

eficiência dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  na reação de ODS. Segundo os autores, catalisadores com  $\rho W_{sup}$  entre 6 - 8  $W\ nm^{-2}$  apresentam máxima atividade. Note que esse intervalo é próximo ao valor de  $\rho W_{sup}$  de 8,11  $W\ nm^{-2}$  calculado para o catalisador 27WZr-MPS(700), que apresentou máxima atividade. No caso dos catalisadores 14WZr-MPS/L(700) que apresentam uma diminuição na atividade com o aumento de  $\rho W_{sup}$ , a explicação é atribuída à subestimação dos valores de  $\rho W_{sup}$  nos catalisadores obtidos em menores tempos de mistura.

- (iii) A área superficial terá influência na atividade apenas nos catalisadores com valores de  $\rho W_{sup}$  próximos à formação de uma cobertura em monocamada ( $\rho W_{sup}$  maiores também podem ter o mesmo comportamento). Para valores de  $\rho W_{sup}$  abaixo da formação de uma cobertura em monocamada, monotungstos são as espécies predominantes, que apresentam baixa atividade na reação de ODS. Ainda, baixos valores de  $\rho W_{sup}$  favorecem a formação de sítios de Lewis, que como tem sido demonstrado, apresentam baixa contribuição para a atividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  durante a reação de ODS [17].
- (iv) A afirmação (iii) não se aplica quando os catalisadores são preparados por diferentes métodos. Logo, outros fatores, não encontrados nesta tese, podem estar contribuindo para a diferença entre a atividade dos catalisadores 14WZr-MPS e 14WZr-IMP.
- (v) A acidez superficial não parece contribuir para a melhora na atividade dos catalisadores. Pode-se tomar como exemplo o catalisador 14WZr-MPS calcinado em baixas temperaturas e o catalisador 14WZr-MPS/L(700), com esse último apresentando maior acidez, no entanto, baixa eficiência de remoção de enxofre.

### 8.1.5 Reutilização dos catalisadores

A reutilização dos catalisadores é muito importante para aplicações comerciais. Assim, uma vez que o catalisador 14WZr-MPS(700) apresentou a melhor eficiência (Figura 8.4), este foi selecionado para o estudo de recuperação

e reutilização (reciclagem). Os resultados, apresentados na Figura 8.5, demonstram que a atividade diminui de forma mais considerável após a primeira reciclagem, e apresenta praticamente inalteradas nas subseqüentes reciclagem. Após o 3º ciclo, a eficiência de remoção é de 7,2 % menor que a obtida com o catalisador inicial. Hasan et al. [42] demonstraram uma redução de ~10 % na eficiência de remoção do BT do catalisador  $WO_x/ZrO_2$  após 3 etapas de reciclagem durante a reação de ODS. Outros sistemas, como o óxido de tungstênio suportado em alfa alumina ( $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ ) também apresentam uma diminuição da atividade após os processos de reutilização [222]. Dois fatores podem estar sendo responsáveis pela redução da atividade nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  em frente a reação de ODS, à adsorção de DBTO<sub>2</sub> sob a superfície do catalisador e a lixiviação de tungstênio. Os resultados de reutilização do catalisador 14WZr-MPS(700) sugere que os catalisadores preparados por MPS apresentam-se potenciais para utilização no processo de ODS.

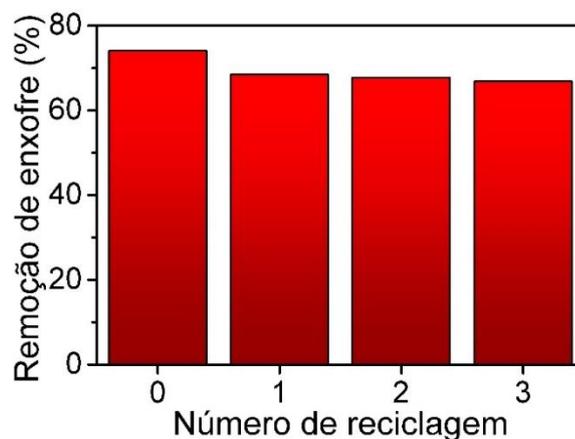


Figura 8.5 - Eficiência do catalisador 14WZr-MPS(700) após etapas de reciclagem.



## 9 CONCLUSÕES

Neste trabalho, um novo método de síntese, denominado Mistura das Suspensões Precipitadas (MPS), foi utilizado na preparação de catalisadores de  $WO_x/ZrO_2$  e permitiu, para as condições experimentais utilizadas, concluir que:

Um fenômeno de desprecipitação da fase  $WO_3 \cdot H_2O$  foi observado durante a etapa de mistura. A liberação de grupos  $-OH$  fracamente ligados sobre a superfície do  $ZrO_x(OH)_{4-2x}$  foi o fator responsável por esse processo. A desprecipitação foi essencial para preparação de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  com maior atividade.

O aumento no tempo de mistura das suspensões favorece a formação de  $ZrO_2$  tetragonal, elevando a área superficial do catalisador final. Ainda, a formação de clusters  $Zr-WO_x$  distorcidos, politungstatos e ausência  $WO_3$  cristalino foram favorecidos nos catalisadores preparados após maiores tempos de mistura. Os resultados de refinamento por Rietveld demonstraram a ausência de formação de solução sólida nos catalisadores preparados pelo método de MPS.

As propriedades físicas da  $ZrO_2$  e atividade dos catalisadores se mostram dependentes da concentração de tungstênio. O aumento da concentração de óxido de tungstênio de 7 para 14 % (m/m) resultou na completa estabilização da fase  $t-ZrO_2$  e em uma melhora da área superficial. Esses fatores foram resultados da inibição da sinterização dos cristalitos de  $ZrO_2$  por espécies  $WO_x$ . Além disso, um aumento da  $\rho W_{sup}$  é observado para maiores concentrações de  $WO_3$ .

O aumento de  $\rho W_{sup}$  favoreceu a formação de clusters  $Zr-WO_x$  distorcidos e politungstatos, o que resultou em catalisadores com maior atividade. Para  $\rho W_{sup}$  acima da cobertura em monocamada ( $4,5 W nm^{-2}$ ), a formação de  $m-WO_3$  é observada. Em altas concentrações de tungstênio, uma grande parte do tungstênio ainda se encontra disperso sobre o suporte formando espécies ativas, conforme demonstrado pelo refinamento pelo método de Rietveld.

A temperatura de calcinação também apresentou forte influência nas características e atividade do catalisador. Apesar de maiores temperaturas diminuírem a  $S_{\text{BET}}$  e a acidez superficial, uma melhora na atividade foi observada. Essa melhora foi atribuído a formação de espécies mais polimerizadas. Para superiores temperaturas de calcinação (800 °C), onde a  $\rho W_{\text{sup}}$  foi maior que à necessária para a formação de uma cobertura em monocamada, a fase m-WO<sub>3</sub> foi observada, o que provocou uma diminuição da atividade dos catalisadores. Para valores de  $\rho W_{\text{sup}}$  próximo à formação de uma cobertura em monocamada, a atividade dos catalisadores se mostra dependente da área superficial.

Por fim, o método de MPS apresenta-se mais efetivo em manter a composição nominal dos catalisadores em relação ao método de coprecipitação, além de produzir catalisadores com atividade superior aos preparados por impregnação. Esses resultados demonstram a potencialidade de utilização do método MPS na preparação de catalisadores WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> comerciais.

## 10 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a preparação de catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  pelo método de MPS utilizando suspensões precursoras da fase ativa contendo outros precipitados de tungstênio ( $WO_3 \cdot 2H_2O$  e  $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ ).
- Utilizar o método de MPS na preparação de outros catalisadores de óxidos suportados (ex.  $MoO_3/ZrO_2$ ).
- Estudar a formação de sítios ácidos (fraco, médio e fortes) e a natureza desses sítios (Brønsted e Lewis) nos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$ .
- Estudar os mecanismos responsáveis pela desativação dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  durante a reação de ODS.
- Testar a efetividade dos catalisadores  $WO_x/ZrO_2$  na reação de ODS em combustíveis comerciais contendo outros compostos organossulfurados refratários.



## 11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. ERTL, H. KNZINGER, F. SCHTH, J. WEITKAMP., Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, 2nd Edition, Weinheim, 2008.
- [2] J. ZHANG, S. CHEN, R. YANG, Y. YAN, Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst, Fuel, v. 89, p. 2939–2944, 2010.
- [3] J. SANTIESTEBAN, Influence of the Preparative Method on the Activity of Highly Acidic  $WO_x/ZrO_2$  and the Relative Acid Activity Compared with Zeolites, Journal of Catalysis, v. 168, p. 431–441, 1997.
- [4] G. LARSEN, E. LOTERO, L.M. PETKOVIC, D.S. SHOBE, Alcohol Dehydration Reactions over Tungstated Zirconia Catalysts, Journal of Catalysis, v. 169, p. 67–75, 1997.
- [5] J. MACHT, C.D. BAERTSCH, M. MAY-LOZANO, S.L. SOLED, Y. WANG, E. IGLESIA, Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains, Journal of Catalysis, v. 227, p. 479–491, 2004.
- [6] C. BAERTSCH, Genesis of Brønsted Acid Sites during Dehydration of 2-Butanol on Tungsten Oxide Catalysts, Journal of Catalysis, v. 205, p. 44–57, 2002.
- [7] D.E. LÓPEZ, K. SUWANNAKARN, D.A. BRUCE, J.G. GOODWIN, Esterification and transesterification on tungstated zirconia: Effect of calcination temperature, Journal of Catalysis, v. 247, p. 43–50, 2007.
- [8] C.F. OLIVEIRA, L.M. DEZANETI, F. A. C. GARCIA, J.L. DE MACEDO, J. A. DIAS, S.C.L. DIAS, K.S.P. ALVIM, Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia, Applied Catalysis A: General, v. 372, p. 153–161, 2010.
- [9] N. SENSO, B. JONGSOMJIT, P. PRASERTHDAM, Effect of calcination treatment of zirconia on  $WO_x/ZrO_2$  catalysts for transesterification, Fuel

- Processing Technology, v. 92, p. 1537–1542, 2011.
- [10] R. FOO, T. VAZHNOVA, D.B. LUKYANOV, P. MILLINGTON, J. COLLIER, R. RAJARAM, S. GOLUNSKI, Formation of reactive Lewis acid sites on Fe/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for higher temperature SCR applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, v.162, p. 174–179, 2015.
- [11] R. KOURIEH, S. BENNICI, M. MARZO, A. GERVASINI, A. AUROUX, Investigation of the WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> surface acidic properties for the aqueous hydrolysis of cellobiose, *Catalysis Communication*, v. 19, p. 119–126, 2012.
- [12] H. WANG, Y. GUO, C. CHANG, X. ZHU, X. LIU, J. HAN, Q. GE, Enhancing tungsten oxide/SBA-15 catalysts for hydrolysis of cellobiose through doping ZrO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis A: General*, v. 523, p.182–192, 2016.
- [13] S. ZHU, X. GAO, Y. ZHU, J. CUI, H. ZHENG, Y. LI, SiO<sub>2</sub> promoted Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 158–159, p. 391–399, 2014.
- [14] A. KUMAR, A. ALI, K.N. VINOD, A.K. MONDAL, H. HEGDE, A. MENON, B.H.S. THIMMAPPA, WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>: A highly efficient catalyst for alkylation of catechol with tert-butyl alcohol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 378, p. 22–29, 2013.
- [15] P.Q. YUAN, Y. LIU, F. BAI, L. XU, Z.M. CHENG, W.K. YUAN, Hydration of cyclohexene in sub-critical water over WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Catalysis Communication*, v.12, p. 753–756, 2011.
- [16] J.L. GARCÍA-GUTIÉRREZ, G.C. LAREDO, P. GARCÍA-GUTIÉRREZ, F. JIMÉNEZ-CRUZ, Oxidative desulfurization of diesel using promising heterogeneous tungsten catalysts and hydrogen peroxide, *Fuel*, v. 138, p. 118–125, 2014.
- [17] G. RODRIGUEZ-GATTORNO, A. GALANO, E. TORRES-GARCÍA, Surface acid-basic properties of WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> and catalytic efficiency in

- oxidative desulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 92, p. 1–8, 2009.
- [18] E. TORRES-GARCÍA, G. CANIZAL, S. VELUMANI, L.F. RAMÍREZ-VERDUZCO, F. MURRIETA-GUEVARA, J. A. ASCENCIO, Influence of surface phenomena in oxidative desulfurization with  $WO_x/ZrO_2$  catalysts, *Applied Physics A*, v. 79, p. 2037–2040, 2004.
- [19] E. TORRES-GARCÍA, A. GALANO, G. RODRIGUEZ-GATTORNO, Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxo-metallate complexes of  $WO_x-ZrO_2$ : Thermochemical, structural, and reactivity indexes analyses, *Journal of Catalysis*, v. 282, p. 201–208, 2011.
- [20] A. MARTÍNEZ, G. PRIETO, M.A. ARRIBAS, P. CONCEPCIÓN, J.F. SÁNCHEZ-ROYO, Influence of the preparative route on the properties of  $WO_x-ZrO_2$  catalysts: A detailed structural, spectroscopic, and catalytic study, *Journal of Catalysis*, v. 248, p. 288–302, 2007.
- [21] P. AFANASIEV, C. GEANTET, M. BREYSSE, G. COUDURIER, J.C. VEDRINE, Influence Of Preparation Method On The Acidity Of  $MoO_3(WO_3)/ZrO_2$  Catalysts, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 90, p. 93–202, 1994.
- [22] R.A. BOYSE, E.I. KO, Crystallization Behavior of Tungstate on Zirconia and Its Relationship to Acidic Properties I: Effect of Preparation Parameters, *Journal of Catalysis*, v. 171, p. 191–207, 1997
- [23] S. LI, H. ZHOU, C. JIN, N. FENG, F. LIU, F. DENG, J.Q. WANG, W. HUANG, L. XIAO, J. FAN, Formation of subnanometer Zr- $WO_x$  clusters within mesoporous W-Zr mixed oxides as strong solid acid catalysts for Friedel-Crafts alkylation, *The Journal of Physical Chemistry C*, v.118, p. 6283–6290, 2014.
- [24] M. SIGNORETTO, E. GHEDINI, F. MENEGAZZO, G. CERRATO, V. CROCELLÀ, C.L. BIANCHI, Aerogel and xerogel  $WO_3/ZrO_2$  samples for

- fine chemicals production, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.165, p. 134–141, 2013.
- [25] K. SONG, H. ZHANG, Y. ZHANG, Y. TANG, K. TANG, Preparation and characterization of  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  nanosized catalysts with high  $\text{WO}_x$  dispersion threshold and acidity, *Journal of Catalysis*, v. 299, p. 119–128, 2013.
- [26] J. ZHU, K. TANG, Y. YE, X. YUAN, W. YANG, Y. TANG, Mesoporous nano- $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ : facile synthesis and improved catalysis, *RSC Advances*, v. 6, p. 82537–82540, 2016.
- [27] W. CIPTONUGROHO, M.G. AL-SHAAL, J.B. MENSAH, R. PALKOVITS, One pot synthesis of  $\text{WO}_x/\text{mesoporous-ZrO}_2$  catalysts for the production of levulinic-acid esters, *Journal of Catalysis*, v. 340, p. 17–29, 2016.
- [28] F. GONELL, D. PORTEHAULT, B. JULIÁN-LÓPEZ, K. VALLÉ, One step microwave-assisted synthesis of nanocrystalline  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$  acid catalysts, *Catalysis Science & Technology*, v. 6, p. 8257–8267, 2016.
- [29] K.P. DE JONG, *Synthesis of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [30] F. PINNA, Supported metal catalysts preparation, *Catalysis Today*, v. 41, p. 129–137, 1998.
- [31] F. DI GREGORIO, Activation and isomerization of hydrocarbons over  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies, *Journal of Catalysis*, v. 225, p. 45–55, 2004.
- [32] M.A. CORTÉS-JÁCOME, J.A. TOLEDO, C. ANGELES-CHAVEZ, M. AGUILAR, J.A. WANG, Influence of synthesis methods on tungsten dispersion, structural deformation, and surface acidity in binary  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  system, *The Journal of Physical Chemistry B*, v.109, p. 22730–22739, 2005.
- [33] M.A. CORTÉS-JÁCOME, C. ANGELES-CHAVEZ, E. LÓPEZ-SALINAS, J. NAVARRETE, P. TORIBIO, J.A. TOLEDO, Migration and oxidation of

- tungsten species at the origin of acidity and catalytic activity on  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 318, p. 178–189, 2007.
- [34] R. A. BOYSE, E.I. KO, Preparation and characterization of zirconia-phosphate aerogels, *Catalysis Letters*, v. 38, p. 225–230, 1996.
- [35] M.A. CORTÉS-JÁCOME, C. ANGELES-CHAVEZ, X. BOKHIMI, J.A. TOLEDO-ANTONIO, Generation of  $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  catalysts from solid solutions of tungsten in zirconia, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 2663–2673, 2006.
- [36] M.M. ANTUNES, S. LIMA, A. FERNANDES, J. CANDEIAS, M. PILLINGER, S.M. ROCHA, M.F. RIBEIRO, A.A. VALENTE, Catalytic dehydration of d-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr-(W,Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, *Catalysis Today*, v. 195, p. 127-135, 2012.
- [37] Z. LI, Y. TIAN, J. HE, B. WANG, X. MA, High CO methanation activity on zirconia-supported molybdenum sulfide catalyst, *Journal of Energy Chemistry*, v. 23, p. 625–632, 2014.
- [38] K.-M. NAM, H.-J. KIM, D.-H. KANG, Y.-S. KIM, S.-W. SONG, Ammonia-free coprecipitation synthesis of a Ni–Co–Mn hydroxide precursor for high-performance battery cathode materials, *Green Chemistry*, v. 17, p. 1127–1135, 2015.
- [39] R. PELOSATO, C. CRISTIANI, G. DOTELLI, M. MARIANI, A. DONAZZI, I. NATALI SORA, Co-precipitation synthesis of SOFC electrode materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 38, p. 480–491, 2013.
- [40] G.E. SHTER, G.S. GRADER, YBCO Oxalate Coprecipitation in Alcoholic Solutions, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 6, p. 1436–1440, 1993.
- [41] E.F. GALLEI, M. HESSE, E. SCHWAB, Development of Industrial

Catalysts. In Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH 2nd ed, Germany, 2008.

- [42] Z. HASAN, J. JEON, S.H. JHUNG, Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with  $WO_x/ZrO_2$  catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts, *Journal of Hazardous Materials*, v. 205–206, p. 216–221, 2012.
- [43] E. TORRES-GARCÍA, G. CANIZAL, S. VELUMANI, L.F. RAMÍREZ-VERDUZCO, F. MURRIETA-GUEVARA, J.A. ASCENCIO, Influence of surface phenomena in oxidative desulfurization with  $WO_x/ZrO_2$  catalysts, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, v. 79, p. 2037–2040, 2004.
- [44] F. DOMINICI, L. SHEPPARD, M. CLYDE, F. DOMINICIL, L. SHEPPARD, M. CLYDE, Effects Review Air Pollution: Statistical, *International Statistical Review*, v. 71, p. 243–276, 2003.
- [45] A.S. V SHAH, K.K. LEE, D.A. MCALLISTER, A. HUNTER, H. NAIR, W. WHITELEY, J.P. LANGRISH, D.E. NEWBY, N.L. MILLS, Short term exposure to air pollution and stroke: systematic review and meta-analysis, *BMJ*, v. 354, p. 4851–4861, 2016.
- [46] J.M. CAMPOS-MARTIN, M.C. CAPEL-SANCHEZ, P. PEREZ-PRESAS, J.L.G. FIERRO, Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, p. 879–890, 2010.
- [47] K. JEONG, T. KIM, J. KIM, H. CHAE, C. KIM, Y. PARK, S. JEONG, Selective oxidation of refractory sulfur compounds for the production of low sulfur transportation fuel, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 509–517, 2013.
- [48] M.M. MARICQ, R.E. CHASE, N. XU, D.H. PODSIADLIK, The Effects of the Catalytic Converter and Fuel Sulfur Level on Motor Vehicle Particulate Matter Emissions: Gasoline Vehicles, *Environmental Science &*

Technology, v. 36, p. 276-282, 2002.

- [49] G. ERTL, Reviews Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity, *Angewandte Chemie*, v. 47, p. 3524–3535, 2008.
- [50] M. HINO, K. ARATA, Synthesis of Solid Superacid of Molybdenum Oxide Supported on Zirconia and Its Catalytic Action, *Chemistry Letters*, v. 18, p. 971-972, 1989.
- [51] M. KANTCHEVA, M. MILANOVA, S. MAMETSHERIPOV, In situ FT-IR spectroscopic investigation of gold supported on tungstated zirconia as catalyst for CO-SCR of NO<sub>x</sub>, *Catalysis Today*, v. 191, p. 12–19, 2012.
- [52] V.C. DOS SANTOS, K. WILSON, A.F. LEE, S. NAKAGAKI, Physicochemical properties of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for palmitic acid esterification, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 162, p. 75–84, 2015..
- [53] D.E. LÓPEZ, J.G. GOODWIN, D.A. BRUCE, Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins, *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 381–391, 2007.
- [54] E. LOTERO, Y. LIU, D.E. LOPEZ, K. SUWANNAKARN, D.A. BRUCE, J.G. GOODWIN, Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353–5363, 2005.
- [55] C. ZHANG, T. LIU, H. WANG, F. WANG, X. PAN, Synthesis of acetyl salicylic acid over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> solid superacid catalyst, *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 236–241, 2011.
- [56] R. KOURIEH, V. RAKIC, S. BENNICI, A. AUROUX, Relation between surface acidity and reactivity in fructose conversion into 5-HMF using tungstated zirconia catalysts, *Catalysis Communication*, v. 30, p. 5–13, 2013.
- [57] F. CHAMBON, F. RATABOUL, C. PINEL, A. CABIAC, E. GUILLON, N. ESSAYEM, Conversion of cellulose to 2,5-hexanedione using tungstated zirconia in hydrogen atmosphere, *Applied Catalysis A: General*, v. 504,

- p. 664–671, 2015.
- [58] C. SONG, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis Today*, v. 86, p. 211–263, 2003.
- [59] O. GONZÁLEZ-GARCÍA, L. CEDEÑO-CAERO, V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel, *Catalysis Today*, v.148, p. 42–48, 2009.
- [60] A. DI GIUSEPPE, M. CRUCIANELLI, F. DE ANGELIS, C. CRESTINI, R. SALADINO, Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems: A novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, p. 239–245, 2009.
- [61] Q. DU, Y. GUO, H. DUAN, H. LI, Y. CHEN, H. LIU, Synthesis of hierarchical TS-1 zeolite via a novel three-step crystallization method and its excellent catalytic performance in oxidative desulfurization, *Fuel*, v. 188, p. 232–238, 2017.
- [62] J.L. GARCÍA-GUTIÉRREZ, G.A. FUENTES, M.E. HERNÁNDEZ-TERÁN, P. GARCÍA, F. MURRIETA-GUEVARA, F. JIMÉNEZ-CRUZ, Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity, *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 366–373, 2008.
- [63] E. ITO, J.A.R. VAN VEEN, On novel processes for removing sulphur from refinery streams, *Catalysis Today*, v. 116, p. 446–460, 2006.
- [64] B. PAWELEC, R.M. NAVARRO, J.M. CAMPOS-MARTIN, J.L.G. FIERRO, Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review, *Catalysis Science & Technology*, v. 1, p. 23-42, 2011.
- [65] F.S. MIJALLI, O.U. AHMED, T. AL-WAHAIBI, Y. AL-WAHAIBI, I.M. ALNASHEF, Deep oxidative desulfurization of liquid fuels, *Reviews in*

Chemical Engineering, v. 30, p. 337–378, 2014.

- [66] M. SOLEIMANI, A. BASSI, A. MARGARITIS, Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels, *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 570–596, 2007.
- [67] A.J.H. MALDONADO, R.T. YANG, Desulfurization of Transportation Fuels by Adsorption, *Catalysis Reviews*, v. 23, p. 111–150, 2007.
- [68] R. ABRO, A. A ABDELTAWAB, S.S. AL-DEYAB, G. YU, A.B. QAZI, S. GAO, X. CHEN, A review of extractive desulfurization of fuel oils, *RSC Advances*, v. 4, p. 35302–35317, 2014.
- [69] W. ZHANG, H. ZHANG, J. XIAO, Z. ZHAO, M. YU, Z. LI, Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen, *Green Chemistry*, v. 16, p. 211–220, 2014.
- [70] A. STANISLAUS, A. MARAFI, M.S. RANA, Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, *Catalysis Today*, v. 153, p. 1–68, 2010.
- [71] F. AL-SHAHRANI, T. XIAO, S.A. LLEWELLYN, S. BARRI, Z. JIANG, H. SHI, G. MARTINIE, M.L.H. GREEN, Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, p. 311–316, 2007.
- [72] R. MARTINEZ-PALOU, R. LUQUE, Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks: an industrial perspective, *Environmental Science & Technology*, v. 7, p. 2414–2447, 2014.
- [73] H. HE, C. YANG, G. ZENG, L. QIU, Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils, *RSC Advances*, v. 6, p. 103253–103269, 2016.
- [74] M. VRINAT, J. LEMBERTON, P. MICHAUD, P. GUY, M. LEMAIRE, E. SCHULZ, S. KASZTELAN, Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-

- Promoter Effect , Reactivity , and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis*, v. 191, p. 409–422, 2000.
- [75] Z. JIANG, H. LÜ, Y. ZHANG, C. LI, Oxidative Desulfurization of Fuel Oils, *Chinese Journal of Catalysis*, v. 32, p. 707–715, 2011.
- [76] W.R. SANDERSON, Cleaner industrial processes using hydrogen peroxide, *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, p. 1289–1304, 2000.
- [77] M.A. CORTES-JÁCOME, M. MORALES, C.A. CHAVEZ, L.F. RAMÍREZ-VERDUZCO, E. LÓPEZ-SALINAS, J.A. TOLEDO-ANTONIO,  $WO_x/TiO_2$  Catalysts via Titania Nanotubes for the Oxidation of Dibenzothiophene, *Chemistry of Materials*, v. 19, p. 6605–6614, 2007.
- [78] Y. QIN, S. XUN, L. ZHAN, Q. LU, M. HE, W. JIANG, H. LI, M. ZHANG, W. ZHU, H. LI, Synthesis of mesoporous  $WO_3/TiO_2$  catalyst and its excellent catalytic performance for the oxidation of dibenzothiophene, *New Journal of Chemistry*, v. 41, p. 569–578, 2017.
- [79] M. HINO, K. ARATA, 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. 0, p. 1259–1260, 1988.
- [80] F. PEDRAZA, F. MURRIETA, L. CEDEN, Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst, *Catalysis Today*, v. 108, p. 564–569, 2005.
- [81] M. SCHEITHAUER, T. CHEUNG, R. JENTOFT, R. GRASSELLI, H. KNOZINGER, Characterization of  $WO_x/ZrO_2$  by Vibrational Spectroscopy and n-Pentane Isomerization Catalysis, *Journal of Catalysis*, v. 180, p. 1–13, 1998.
- [82] D.G. BARTON, M. SHTEIN, R.D. WILSON, S.L. SOLED, E. IGLESIA, Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten

- Oxide Nanostructures, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, p. 630–640, 1999.
- [83] E.I. ROSS-MEDGAARDEN, W. V. KNOWLES, T. KIM, M.S. WONG, W. ZHOU, C.J. KIELY, I.E. WACHS, New insights into the nature of the acidic catalytic active sites present in ZrO<sub>2</sub>-supported tungsten oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 256, p. 108–125, 2008.
- [84] V. LEBARBIER, G. CLET, M. HOUALLA, A Comparative Study of the Surface Structure, Acidity, and Catalytic Performance of Tungstated Zirconia Prepared from Crystalline Zirconia or Amorphous Zirconium Oxyhydroxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 13905–13911, 2006.
- [85] W. ZHOU, E.I. ROSS-MEDGAARDEN, W. V KNOWLES, M.S. WONG, I.E. WACHS, C.J. KIELY, Identification of active Zr-WO<sub>x</sub> clusters on a ZrO<sub>2</sub> support for solid acid catalysts, *Nature Chemistry*, v. 1, p. 722–728, 2009.
- [86] D. BARTON, Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide, *Journal of Catalysis*, v. 181, p. 57–72, 1999.
- [87] M. SCHEITHAUER, R.E. JENTOFT, B.C. GATES, n-Pentane Isomerization Catalyzed by Fe- and Mn-Containing Tungstated Zirconia Characterized by Raman Spectroscopy, *Journal of Catalysis*, v. 274, p. 271–274, 2000.
- [88] J. MACHT, E. IGLESIA, Structure and function of oxide nanostructures: catalytic consequences of size and composition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, p. 5331–5343, 2008.
- [89] N. SOULTANIDIS, W. ZHOU, A.C. PSARRAS, A.J. GONZALEZ, E.F. ILIOPOULOU, C.J. KIELY, I.E. WACHS, M.S. WONG, Relating n-Pentane Isomerization Activity to the Tungsten Surface Density of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>, *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p. 13462–13471, 2010.

- [90] C.D. BAERTSCH, S.L. SOLED, E. IGLESIA, Isotopic and chemical titration of acid sites in tungsten oxide domains supported on zirconia, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 1320–1330, 2001.
- [91] D.G. BARTON, S.L. SOLED, E. IGLESIA, Solid acid catalysts based on supported tungsten oxides, *Topics in Catalysis*, v. 6, p. 87–99, 1998.
- [92] T. KIM, A. BURROWS, C.J. KIELY, I.E. WACHS, Molecular/electronic structure-surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 246, p. 370–381, 2007.
- [93] M. BOUDART, *Kinetics of heterogeneous catalysts reaction*, Springer, Princeton, 1984.
- [94] I.E. WACHS, T. KIM, E.I. ROSS, Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts, *Catalysis Today*, v. 116, p. 162–168, 2006.
- [95] E.I. ROSS-MEDGAARDEN, I.E. WACHS, Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV - vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 15089–15099, 2007.
- [96] N. VAIDYANATHAN, M. HOUALLA, D.M. HERCULES, Determination of the surface coverage of  $WO_3/TiO_2$  catalysts by  $CO_2$  chemisorption, *Catalysis Letters*, v. 43, p. 209–212, 1997.
- [97] G. FERRARIS, S. DE ROSSI, D. GAZZOLI, I. PETTITI, M. VALIGI, G. MAGNACCA, C. Morterra,  $WO_x/ZrO_2$  catalysts: Part 3. Surface coverage as investigated by low temperature CO adsorption: FT-IR and volumetric studies, *Applied Catalysis A: General*, v. 240, p. 119–128, 2003.
- [98] A.H. KARIM, S. TRIWAHYONO, A.A. JALIL, H. HATTORI,  $WO_3$  monolayer loaded on  $ZrO_2$ : Property-activity relationship in n-butane isomerization evidenced by hydrogen adsorption and IR studies, *Applied Catalysis A: General*, v. 433–434, p. 49–57, 2012.

- [99] W.V. KNOWLES, M.O. NUTT, M.S. WONG, Handbook of catalysts synthesis: The Science and Engineering of Catalysts, Abingdon, U.K., 2007.
- [100] R.D. WILSON, D.G. BARTON, C.D. BAERTSCH, E. IGLESIA, Reaction and Deactivation Pathways in Xylene Isomerization on Zirconia Modified by Tungsten Oxide, *Journal of Catalysis*, v. 187, p. 175–187, 2000.
- [101] R.S. Weber, Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides, *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 470–474.
- [102] S. KUBA, P. LUKINSKAS, R.K. GRASSELLI, B.C. GATES, H. KNÖZINGER, Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion, *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 353–361, 2003.
- [103] L. NAKKA, J.E. MOLINARI, I.E. WACHS, Surface and Bulk Aspects of Mixed Oxide Catalytic Nanoparticles: Oxidation and Dehydration of CH<sub>3</sub>OH by Polyoxometallates, *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 15544–15554, 2009.
- [104] J.E. MOLINARI, L. NAKKA, T. KIM, I.E. WACHS, Dynamic Surface Structures and Reactivity of Vanadium-Containing Molybdophosphoric Acid ( $H_{3+x}PMo_{12}V_xO_{40}$ ) Keggin Catalysts during Methanol Oxidation and Dehydration, *ACS Catalysis*. v. 1, p. 1536–1548, 2011.
- [105] J.C. VARTULI, J.G. SANTIESTEBAN, P. TRAVERSO, N. CARDONA-MARTINÉZ, C.D. CHANG, S. A. STEVENSON, Characterization of the Acid Properties of Tungsten/Zirconia Catalysts Using Adsorption Microcalorimetry and n-Pentane Isomerization Activity, *Journal of Catalysis*, v.187, p. 131–138, 1999.
- [106] D.C. CALABRO, J.C. VARTULI, J.G. SANTIESTEBAN, The characterization of tungsten-oxide-modified zirconia supports for dual functional catalysis, *Topics in Catalysis* v. 18, p. 231–242, 2002.
- [107] W. ZHOU, I.E. WACHS, C.J. KIELY, Nanostructural and chemical

characterization of supported metal oxide catalysts by aberration corrected analytical electron microscopy, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 16, p. 10–22, 2012.

- [108] M.G. FALCO, S.A. CANAVESE, N.S. FÍGOLI, Preparation of tungsten oxide promoted zirconia by different methods, *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 778–784, 2005.
- [109] J. XU, A. ZHENG, J. YANG, Y. SU, J. WANG, D. ZENG, M. ZHANG, C. YE, F. DENG, Acidity of mesoporous  $\text{MoO}_x/\text{ZrO}_2$  and  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  materials: A combined solid-state NMR and theoretical calculation study, *The Journal of Physical Chemistry B*, v.110, p. 10662–10671, 2006.
- [110] H. ARMENDÍRIZ, M. A. CORTES, I. HERNÁNDEZ, J. NAVARRETE, A. VÁZQUEZ, One-step synthesis and characterization of  $\text{ZrO}_2\text{-WO}_x$  prepared by hydrothermal method at autogenous pressure, *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, p. 143–149, 2003.
- [111] Y.Q. SONG, C.L. KANG, Y.L. FENG, F. LIU, X.L. ZHOU, J.A. WANG, L.Y. XU, Effect of the properties of hydrous zirconia prepared under various hydrothermal conditions on the isomerization activity of  $\text{Pt/WO}_3\text{-ZrO}_2$ , *Catalysis Today*, v. 148, p. 63–69, 2009.
- [112] K. HABERKO, A. CIESLA, A. PRON, Sintering behaviour of yttria-stabilized zirconia powders prepared from gels, *Ceramurgia International*, v.1, p. 111–116, 1975.
- [113] Y.-C. CHANG, M.-C. LEE, W.-X. KAO, T.-N. LIN, Preparation of a Nanoscale/SOFC-Grade Yttria-Stabilized Zirconia Material: A Quasi-Optimization of the Hydrothermal Coprecipitation Process, *International Journal of Applied Ceramic and Technology*, v. 5, p. 557–567, 2008.
- [114] K. TANG, J. ZHANG, W. YAN, Z. LI, Y. WANG, One-Step Controllable Synthesis for High-Quality Ultrafine Metal Oxide Semiconductor Nanocrystals via a Separated Two-Phase Hydrolysis Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, p. 2676–2680, 2008.

- [115] E. BEYERS, P. COOL, E.F. VANSANT, Stabilisation of mesoporous TiO<sub>2</sub> by different bases influencing the photocatalytic activity, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 99, p. 112–117, 2007.
- [116] H. LIN, H. YANG, W. WANG, Synthesis of mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts with Pt , Au , Cu and NiO cocatalyst for water splitting, *Cataysis Today*, v. 174, p. 106–113, 2011.
- [117] S.M. MORRIS, P.F. FULVIO, M. JARONIEC, Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides, *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, p. 15210–15216, 2008..
- [118] S.K. DAS, M.K. BHUNIA, A.K. SINHA, A. BHAUMIK, Self-Assembled Mesoporous Zirconia and Sulfated Zirconia Nanoparticles Synthesized by Triblock Copolymer as Template, *The Journal of Physical Chemistry C*, v.113, p. 8918–8923, 2009.
- [119] A.S. POYRAZ, C. KUO, S. BISWAS, S.L. SUIB, A general approach to crystalline and monomodal pore size mesoporous materials, *Nature Communication*, v. 4, p. 1–10, 2013.
- [120] A.S. POYRAZ, C. KUO, E. KIM, Y. MENG, M.S. SERAJI, S.L. SUIB, Tungsten-Promoted Mesoporous Group 4 (Ti, Zr, and Hf ) Transition- Metal Oxides for Room-Temperature Solvent-Free Acetalization and Ketalization Reactions, *Chemistry of Materials*, v. 4, p. 2803–2813, 2014.
- [121] J. SUN, Q. XU, *Environmental Science templates/precursors : synthesis and applications*, *Energy & Environmental Science*, v. 7, p. 2071–2100, 2014.
- [122] P. WANG, J. FENG, Y. ZHAO, S. WANG, J. LIU, MOF Derived Tungstated Zirconia as Strong Solid Acids toward High Catalytic Performance for Acetalization, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 8, p. 23755–23762, 2016.
- [123] G.K. CHUAH, S. JAENICKE, The preparation of high surface area zirconia

- Influence of precipitating agent and digestion, *Applied Catalysis A: General*, v. 163, p. 261–273, 1997.
- [124] G. CHUAH, The Preparation of High-Surface-Area Zirconia II. Influence of Precipitating Agent and Digestion on the Morphology and Microstructure of Hydrous Zirconia, *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 80–92, 1998.
- [125] G. CHUAH, S. JAENICKE, S. CHEONG, K. CHAN, The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia, *Applied Catalysis A: General*, v. 145, p. 267–284, 1996.
- [126] Crystallographica - a software toolkit for crystallography, *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, p. 418–419, 1997.
- [127] H. TORAYA, M. YOSHIMURA, S. SOMIYA, Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal  $ZrO_2$  system by X-ray diffraction, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, p. C-119-C-121, 1984.
- [128] A.C. LARSON, R.B. VON DREELE, *General Structure Analysis System (GSAS)*, 2004.
- [129] B.H. TOBY, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210–213, 2001.
- [130] L.V. AZAROFF, M.J. BUERGER, *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company; 1st Edition edition, 1958.
- [131] P. STADELMANN, Image analysis and simulation software in transmission electron microscopy, *Microscopy and Microanalysis*, v. 9, p. 60–61, 2003.
- [132] C. THOMAS, Should W surface density of  $WO_x-ZrO_2$  catalysts be calculated with respect to the specific surface area of the sample or that of  $ZrO_2$  only?, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 2253–2256, 2011.
- [133] A. CLEARFIELD, G.P.D. SERRETTE, Nature of hydrous zirconia and

sulfated hydrous zirconia, *Catalysis Today*, v. 20, p. 295–312, 1994.

- [134] M. AHMADI, R. YOUNESI, M.J.-F. GUINEL, Synthesis of tungsten oxide nanoparticles using a hydrothermal method at ambient pressure, *Journal of Materials Research*, v. 29, p. 1424–1430, 2014.
- [135] J. HUANG, X. XU, C. GU, M. YANG, M. YANG, J. LIU, Large-scale synthesis of hydrated tungsten oxide 3D architectures by a simple chemical solution route and their gas-sensing properties, *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 13283-13289, 2011.
- [136] C. BALAZSI, J. PFEIFER, Structure and morphology changes caused by wash treatment of tungstic acid precipitates, *Solid State Ionics*, v. 124, p. 73–81, 1999.
- [137] T. NANBA, Y. NISHIYAMA, I. YASUI, Structural study of amorphous  $WO_3$  thin films prepared by the ion exchange method, *Journal of Materials Research*, v. 6, p. 1324-1333, 1991.
- [138] M. SUN, N. XU, Nanocrystalline tungsten oxide thin film : Preparation , microstructure , and photochromic behavior, *Journal of Materials Research*, v. 15, p. 927–933, 2000.
- [139] M.L. FREEDMAN, The Tungstic Acids, *Journal of the American Chemical Society*, v. 81, p. 3834–3839, 1959.
- [140] A.K. NAYAK, Y. SOHN, D. PRADHAN, Facile Green Synthesis of  $WO_3 \cdot H_2O$  Nanoplates and  $WO_3$  Nanowires with Enhanced Photoelectrochemical Performance, *Cystal Growth Desing*, v. 17, p. 4949–4957, 2017.
- [141] R. CHITRAKAR, S. TEZUKA, A. SONODA, K. SAKANE, K. OOI, T. HIROTSU, Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 297, p. 426–433, 2006.
- [142] R.H. PIVA, D.H. PIVA, J.J. PIERRI, O.R.K. MONTEDO, M.R. MORELLI,

- Azeotropic distillation, ethanol washing, and freeze drying on coprecipitated gels for production of high surface area 3Y-TZP and 8YSZ powders: A comparative study, *Ceramics International*, v. 41, p. 14148–14156, 2015.
- [143] P.D.L. MERCERA, J.G. VAN OMMEN, E.B.M. DOESBURG, A.J. BURGGRAAF, J.R.H. ROSS, Influence of ethanol washing of the hydrous precursor on the textural and structural properties of zirconia, *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 4890–4898, 1992.
- [144] M.S. KALISZEWSKI, A.H. HEUER, Alcohol Interaction with Zirconia Powders, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, p. 1504–1509, 1990.
- [145] H. QIU, L. GAO, C. FENG, J. GUO, D. YAN, Preparation and characterization of nanoscale Y-TZP powder by heterogeneous azeotropic distillation, *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 5508–5513, 1995.
- [146] H. SHAN, Z. ZHANG, Preparation of nanometre-sized  $ZrO_2/Al_2O_3$  powders by heterogeneous azeotropic distillation, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, p. 713–717, 1997.
- [147] D.S. KIM, M. OSTROMECKI, I.E. WACHS, S.D. KOHLER, J.G. EKERDT, Preparation and characterization of  $WO_3/SiO_2$  catalysts, *Catalysis Letters*, v. 33, p. 209–215, 1995.
- [148] P. JAKUBUS, A. ADAMSKI, M. KURZAWA, Z. SOJKA, Texture of zirconia obtained by forced hydrolysis of  $ZrOCl_2$  solutions Influence of aging on thermal behavior, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 72, p. 299–310, 2003.
- [149] Y.W. HSU, K.H. YANG, K.M. CHANG, S.W. YEH, M.C. WANG, Synthesis and crystallization behavior of 3mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) nanosized powders prepared using a simple coprecipitation process, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 6864–6870, 2011.

- [150] J. M. REZAEI, S. M. ALAVI, S. SAHEBDELFAR, ZI-FENG YAN, H. TEUNISSEN, J. H. JACOBSEN, SEHESTED, Synthesis of pure tetragonal zirconium oxide with high surface area, *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 1228–1237, 2007.
- [151] X.M. WANG, P. XIAO, G. LORIMER, Highly dispersed suspension of YSZ and zirconia nanoparticles by solvothermal processing, *Advances in Applied Ceramics*, v. 104, p. 135–142, 2005..
- [152] P.D.L. MERCERA, J.G. VAN OMMEN, E.B.M. DOESBURG, A.J. BURGGRAAF, J.R.H. ROSS, Zirconia as a support for catalysts : Evolution of the texture and structure on calcination in air, *Applied Catalysis*, v. 57, p. 127–148, 1990.
- [153] V.F. PETRUNIN, V. V POPOV, Z. HONGZHI, A.A. TIMOFEEV, Synthesis of Nanocrystalline High-Temperature Zirconia Phases of Nanocrystalline High-Temperature Zirconia Phases, *Inorganic Materials*, v. 40, p. 251–258, 2004.
- [154] H. WANG, Y. WU, L. HE, Z. LIU, Supporting tungsten oxide on zirconia by hydrothermal and impregnation methods and its use as a catalyst to reduce the viscosity of heavy crude oil, *Energy and Fuels*, v. 26, p. 6518–6527, 2012.
- [155] S. SUPOTHINA, P. SEEHARAJ, S. YORIYA, M. SRIYUDTHSAK, Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method, *Ceramics International*, v. 33, p. 931–936, 2007.
- [156] M. SCHEITHAUER, R. GRASSELLI, H. KNÖZINGER, Genesis and Structure of  $WO_x/ZrO_2$  Solid Acid Catalysts, *Langmuir*, v. 7463, p. 3019–3029, 1998.
- [157] W.B.W. VASSILIS G. KERAMIDAS, Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of  $ZrO_2$ , *Journal of the American Ceramic Society*, v. 57, p. 22–24, 1973.

- [158] G. STEFANICAV, S. MUSICA, S. POPOVIC, A. SEKULICA, FT-IR and laser Raman spectroscopic investigation of the formation and stability of low temperature t-ZrO<sub>2</sub>, *Journal of Molecular Structure*, v. 408–409, p. 391–395, 1997.
- [159] B. DESBAT, J.C. LASSEGUES, Infrared and Raman Study of WO<sub>3</sub> Tungsten Trioxides and WO<sub>3</sub>-xH<sub>2</sub>O Tungsten Trioxide Hydrates, *Journal of Solids State Chemistry*, v. 247, p. 235–247, 1987.
- [160] C. SANTATO, M. ODZIEMKOWSKI, M. ULMANN, J. AUGUSTYNSKI, Crystallographically Oriented Mesoporous WO<sub>3</sub> Films: Synthesis, Characterization, and Applications, *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, p. 10639–10649, 2001.
- [161] M. AHMADI, S. SAHOO, WO<sub>3</sub> nano-ribbons: their phase transformation from tungstite (WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) to tungsten oxide (WO<sub>3</sub>), *Journal of Materials Science*, v. 49, p. 5899–5909, 2014.
- [162] J.R. SOHN, M.Y. PARK, Characterization of Zirconia-Supported Tungsten Oxide Catalyst, *Langmuir*, v. 14, p. 6140–6145, 1998.
- [163] M. AHMADI, M.J.-F. GUINEL, Synthesis and characterization of tungstite (WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) nanoleaves and nanoribbons, *Acta Materialia*, v. 69, p. 203–209, 2014.
- [164] V. LUGHI, V. SERGO, Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry, *Dental Materials*, v. 26, p. 807–820, 2010.
- [165] I. HERNA, X. BOKHIMI, Solid Solutions of WO<sub>3</sub> into Zirconia in WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 344, p. 339–344, 2002.
- [166] Y.L.M. PETER N. KUZNETSOV, ANASTASIA V. KAZBANOVA, LUDMILA I. KUZNETSOVA, VLADIMIR I. KOVALCHUK, Bulk and surface characterization and isomerization activity of Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts of different preparations, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v.

113, p. 69–84, 2014..

- [167] R. GARVIE, The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 147, p. 1238–1243, 1965.
- [168] K.A. KHOR, J. YANG, Lattice parameters, tetragonality ( $c/a$ ) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma-sprayed  $ZrO_2$ - $Er_2O_3$  coatings, *Material Letter*, v. 31, p. 23–27, 1997.
- [169] P. LI, I.-W. CHEN, J.E. PENNER-HAHN, Effect of Dopants on Zirconia Stabilization-An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 77, p. 1289–1295, 1994.
- [170] P. ALDEBERT, J. TRAVERSE, Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 68, p. 34–40, 1983.
- [171] H. TORAYA, Effect of  $YO_{1.5}$  Dopant on Unit-Cell Parameters of  $ZrO_2$  at low contents of  $YO_{1.5}$ , *Journal of the American Ceramic Society*, v. 64, p. 662–664, 1989.
- [172] F. FIGUERAS, J. PALOMEQUE, S. LORIDANT, C. FÈCHE, N. ESSAYEM, G. GELBARD, Influence of the coordination on the catalytic properties of supported W catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 226, p. 25–31, 2004.
- [173] M. SIGNORETTO,  $WO_3/ZrO_2$  catalysts by sol–gel processing, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 225, p. 178–183, 1998.
- [174] M. YOSHIMURA, M. SŌMIYA, Y. TATSUO, N. SHIGEYUKI, Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases by rapid quenching of melts in  $ZrO_2$ - $RO_{1.5}$  systems ( R = rare earths ), *Journal of Materials Science*, v. 25, p. 2011–2016, 2016.
- [175] C. CHATZICHRISTODOULOU, P. NORBY, P. V HENDRIKSEN, M.B. MOGENSEN, Size of oxide vacancies in fluorite and perovskite structured

- oxides, *Journal of Electroceramics*, v. 34, p. 100–107, 2015.
- [176] J.A. WANG, M.A. VALENZUELA, J. SALMONES, A. VÁZQUEZ, A. GARC, X. BOKHIMI, Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol – gel methods, *Catalysis Today*, v. 68, p. 21–30, 2001.
- [177] I.K. NAIK, T.Y. TIEN, Electrical Conduction in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Doped Cerium Dioxide, *Journal of Electroceramics*, v. 126, p. 562–566, 1979.
- [178] R.S. ROTH, L.W. COUGHANOUR, *Phase Diagram for Ceramists Vol. I*, Columbus, 1964.
- [179] J. KIM, Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and HfO<sub>2</sub> Alloying on the Transformability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, p. 115–120, 1990.
- [180] N.L. WU, T.F. WU, I.A. RUSAKOVA, Thermodynamic stability of tetragonal zirconia nanocrystallites, *Journal of Materials Research*, v. 16, p. 666–669, 2001.
- [181] G. ŠTEFANIC, I.I. ŠTEFANIC, S. MUSIC, Influence of the synthesis conditions on the properties of hydrous zirconia and the stability of low-temperature t-ZrO<sub>2</sub>, *Materials Chemistry and Physics*, v. 65, p. 197–207, 2000.
- [182] B.F. WOODFIELD, G. LI, J. BOERIO-GOATES, B.M. TISSUE, Energy Crossovers in Nanocrystalline Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society*, v.167, p. 160–167, 2005.
- [183] N. VAIDYANATHAN, M. HOUALLA, D.M. HERCULES, Surface Coverage of WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalysts Spectroscopy Measured by Ion Scattering and Low Temperature CO Adsorption, *Surface and Interface Analysis*, v. 26, p. 415–419, 1998.
- [184] A. MARTINEZ, G. PRIETO, M. ARRIBAS, P. CONCEPCION, J. SANCHEZROYO, Influence of the preparative route on the properties of WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: A detailed structural, spectroscopic, and catalytic

- study, *Journal of Catalysis*, v. 248, p. 288–302, 2007.
- [185] M. KANTCHEVA, C. KOZ, Spectroscopic characterization of tungstated zirconia prepared by equilibrium adsorption from hydrogen peroxide solutions of tungsten(VI) precursors, *Journal of Materials Science*, v. 42, p. 6074–6086, 2007.
- [186] C. TALLÓN, R. MORENO, M.I. NIETO, Synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles by freeze drying, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 6, p. 324–334, 2009.
- [187] O.Y. KURAPOVA, V.G. KONAKOV, S.N. GOLUBEV, V.M. USHAKOV, I.Y. ARCHAKOV, Cryochemical methods for manufacturing nanosized ceramics and ceramic precursor powders with low agglomeration degree: A review, *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, v. 32, p. 112–132, 2012.
- [188] B.J. ZHENG, L. WINNUBST, S. FANG, D. SALAMON, Manipulation of Sintering Behavior by Initial Freeze Pressing an Aqueous Alumina Suspension, *Advanced Engineering Materials*, v. 13, p. 77–81, 2011.
- [189] Z.L. WANG, W.H. FINLAY, M.S. PEPLER, L.G. SWEENEY, Powder formation by atmospheric spray-freeze-drying, *Powder Technology*, v. 170, p. 45–52, 2006.
- [190] S. LORIDANT, C. FECHE, N. ESSAYEM, F. FIGUERAS, WO<sub>x</sub>ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by anionic exchange: In situ Raman investigation from the precursor solutions to the calcined catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 5631–5637, 2005.
- [191] C.I. VARGAS-CONSUELOS, K. SEO, M. CAMACHO-LO, O.A. GRAEVE, Correlation between Particle Size and Raman Vibrations in WO<sub>3</sub> Powders, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 9531–9537, 2014.
- [192] L. WANG, W.K. HALL, In Situ Laser Raman Spectroscopy of Supported Metal Oxides, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 88, p. 5831–5835,

1984.

- [193] J. HE, Y. LI, X. XUE, H. RU, H. YANG, Separation of fluorine/cerium from fluorine-bearing rare earth sulfate solution by selective adsorption using hydrous zirconium oxide, *RSC Advances*, v. 6, p. 43814–43822, 2016.
- [194] D. GAZZOLI, M. VALIGI, R. DRAGONE, I. ROMA, A. MARUCCI, G. MATTEI, C. RICERCA, P.O. BOX, I.M. STAZIONE, Characterization of the Zirconia-Supported Tungsten Oxide System by Laser Raman and Diffuse Reflectance Spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 40, p. 11129–11135, 1997.
- [195] F.D. HARDCASTLE, E. ISRAEL, Determination of the Molecular Structures of Tungstates by Raman Spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 26, p. 397–405, 1995.
- [196] P.D. NELLIST, M.F. CHISHOLM, N. DELLBY, O.L. KRIVANEK, M.F. MURFITT, Z.S. SZILAGYI, A.R. LUPINI, A. BORISEVICH, W.H.S. JR, S.J. PENNYCOOK, Direct Sub-Angstrom Imaging of a Crystal Lattice, *Science*, v. 305, p. 1741, 2004.
- [197] S. WANG, A.Y. BORISEVICH, S.N. RASHKEEV, M. V GLAZOFF, K. SOHLBERG, S.J. PENNYCOOK, S.T. PANTELIDES, Dopants adsorbed as single atoms prevent degradation of catalysts, *Nature Materials*, v.3, p. 143–146, 2004.
- [198] A.A. HERZING, identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for co oxidation, *Science*, v. 321, p. 1331–1335, 2013.
- [199] M. VARELA, A.R. LUPINI, K. VAN BENTHEM, A.Y. BORISEVICH, M.F. CHISHOLM, N. SHIBATA, E. ABE, S.J. PENNYCOOK, Materials characterization in the aberration-corrected scanning electron microscopy, *Annual Review of Materials Research*, v. 35, p. 539–569, 2005.
- [200] P. DEL ANGEL, M.L. HERNANDEZ-PICHARDO, J.A. MONTOYA DE LA FUENTE, Aberration-corrected HRTEM study of Mn-doped tungstated

- zirconia catalysts, *Catalysis Today*, v. 212, p. 201–205, 2013.
- [201] W. ZHOU, E.I. ROSS-MEDGAARDEN, I.E. WACHS, C.J. KIELY, Structural Characterization of  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  Catalysts using HAADF Imaging, Microscopy and Microanalysis, v. 14, p. 1350–1351, 2017.
- [202] I.E. WACHS, *Characterization of Catalytic Materials*, Momentum Press Boston, 1992.
- [203] A. CALAFAT, L. AVILÁN, J. ALDANA, The influence of preparation conditions on the surface area and phase formation of  $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 215–223, 2000.
- [204] J. CHAI, S. ZHU, Y. CEN, J. GUO, W. FAN, Catalytic performance in hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol, *RSC Advances*, v. 7, p. 8567–8574, 2017.
- [205] D. KAUCÝ, B. WICHTERLOVÁ, J. DEDECEK, Z. SOBALIK, I. JAKUBEC, Effect of the particle size and surface area of tungstated zirconia on the  $\text{WO}_x$  nuclearity and n-heptane isomerization over  $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ , *Applied Catalysis A: General*, v. 397, p. 82–93, 2011.
- [206] J.R. AÍDA GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, PERLA CASTILLO, G.B. GIANGUIDO RAMIS, Redox and acid reactivity of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites, *Applied Catalysis A: General*, v. 216, p. 181–194, 2001.
- [207] F. ARENA, R. DARIO, A. PARMALIANA, A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods, *Applied Catalysis A: General*, v. 170, p. 127–137, 1998.
- [208] F. ARENA, R. DI CHIO, G. TRUNFIO, An experimental assessment of the ammonia temperature programmed desorption method for probing the surface acidic properties of heterogeneous catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v. 503, p. 227–236, 2015.
- [209] F. HERMES, M. BERTMER, L. RODRI, U. SIMON, E. RODRI, The acid

- properties of H-ZSM-5 as studied by NH<sub>3</sub>-TPD and 27Al-MAS-NMR spectroscopy, *Applied Catalysis A: General*, v. 328, p. 174–182, 2007.
- [210] R. SAKTHIVEL, H. PRESCOTT, E. KEMNITZ, WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>: a potential catalyst for the acetylation of anisole, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 223, p. 137–142, 2004.
- [211] T. BHASKAR, K.R. REDDY, C.P. KUMAR, M.R.V.S. MURTHY, K.V.R. CHARY, Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia, *Applied Catalysis A: General*, v. 211, p. 189–201, 2001.
- [212] T. KOTBAGI, L. NGUYEN, C. LANCELOT, C. LAMONIER, Transesterification of Diethyl Oxalate with Phenol over Sol-Gel MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts Transesterification of Diethyl Oxalate with Phenol over Sol – Gel MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts, *ChemSusChem*, v. 5, p. 1467–1473, 2012
- [213] A. BORDOLOI, N.T. MATHEW, B.M. DEVASSY, S.P. MIRAJKAR, S.B. HALLIGUDI, Liquid-phase veratrole acylation and toluene alkylation over WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> solid acid catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 247, p. 58–64, 2006.
- [214] L. QIU, Y. CHENG, C. YANG, G. ZENG, Z. LONG, S. WEI, K. ZHAO, L. LUO, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone, *RSC Advances*, v. 6, p. 17036–17045, 2016.
- [215] W. ZHANG, J. XIAO, X. WANG, G. MIAO, F. YE, Z. LI, Oxidative Desulfurization Using in-Situ-Generated Peroxides in Diesel by Light Irradiation, *Energy & Fuels*, v. 28, p. 5339–5344, 2014.
- [216] F. BANISHARIF, M.R. DEGHANI, J.M. CAMPOS-MARTIN, Oxidative Desulfurization of Diesel Using Vanadium-Substituted Dawson-Type Emulsion Catalysts, *Energy & Fuels*, v. 31, p. 5419–5427, 2017.
- [217] M.J. CLIMENT, A. VELTY, A. CORMA, Design of a solid catalyst for the

- synthesis of a molecule with blossom orange scent, *Green Chemistry*, v. 4, p. 565–569, 2002.
- [218] B. THOMAS, S. PRATHAPAN, S. SUGUNAN, Synthesis of dimethyl acetal of ketones : design of solid acid catalysts for one-pot acetalization reaction, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 80, p. 65–72, 2005.
- [219] J. LI, J. DONG, C. WEI, S. YANG, Y. CHI, Y. XU, C. HU, Controllable Synthesis of Lindqvist Alkoxopolyoxovanadate Clusters as Heterogeneous Catalysts for Sulfoxidation of Sulfides, *Inorganic Chemistry*, v. 56, p. 5748–5756, 2017.
- [220] L. FABIÁN-MIJANGOS, L. CEDEÑO-CAERO, V. LOADING, Effect on  $V_2O_5/ZrO_2$  Catalysts for Oxidative Desulfurization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 2659–2664, 2011.
- [221] J. CHANG, A. WANG, J. LIU, X. LI, Y. HU, Oxidation of dibenzothiophene with cumene hydroperoxide on  $MoO_3/SiO_2$  modified with alkaline earth metals, *Catalysis Today*, v. 149, p. 122–126, 2010.
- [222] P. AFANASIEV, On the metastability of 'monolayer coverage' in the  $MoO_3/ZrO_2$  dispersions, *Materials Chemistry and Physics*, v.47, p. 231–238, 1997.



## APÊNDICE A

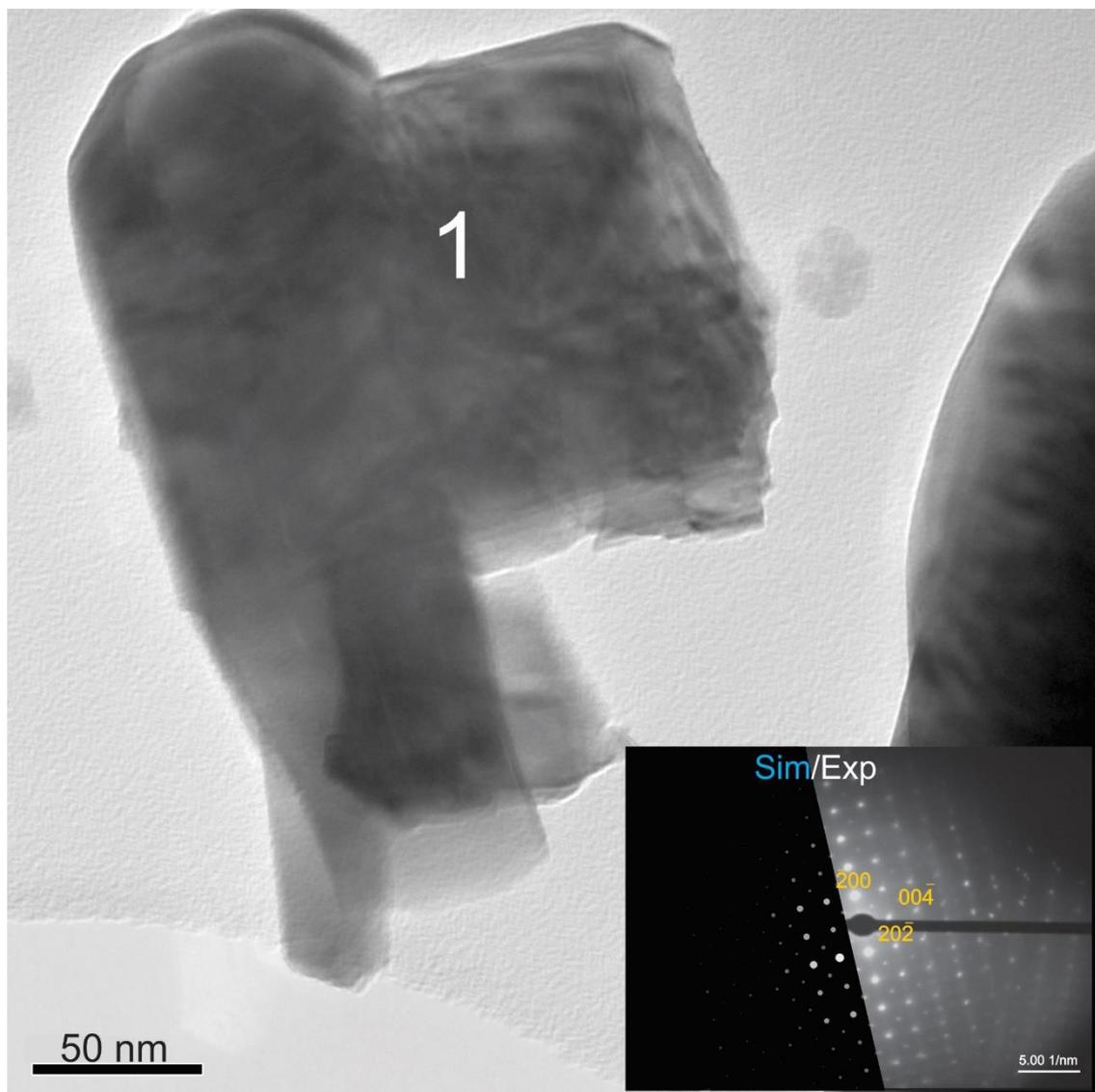


Figura A.1 - Imagem em HRTEM do WO<sub>3</sub> obtido a partir da calcinação do WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O a 700 °C. O SEAD foi indexado ao eixo de zona [010] conforme JCPDS no. 75-2072. As abreviações Sim e Exp referem-se ao padrão SEAD simulado utilizando o software JEMS e obtido experimental, respectivamente.

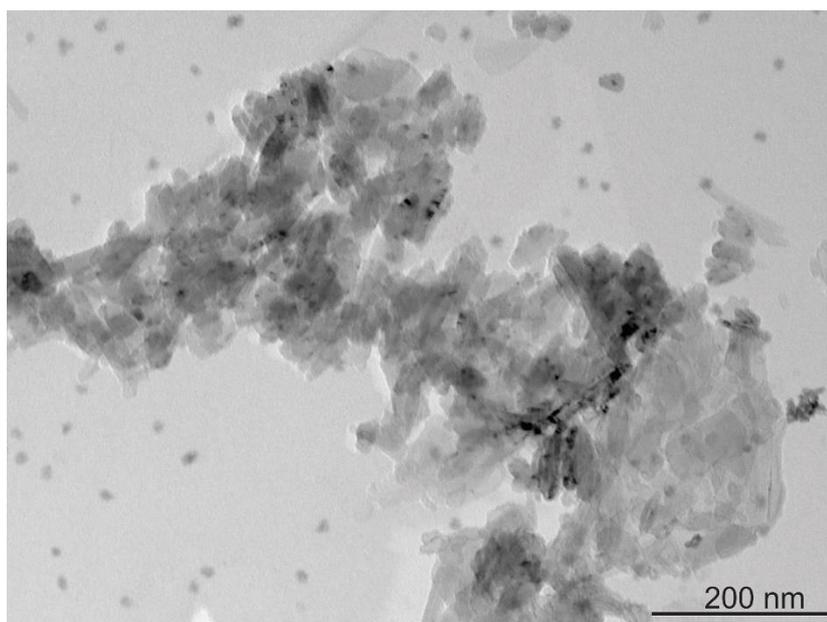


Figura A.2 - Imagem em TEM de aglomerados formado por partículas de WO<sub>3</sub> presentes no catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 5 min.

## APÊNDICE B

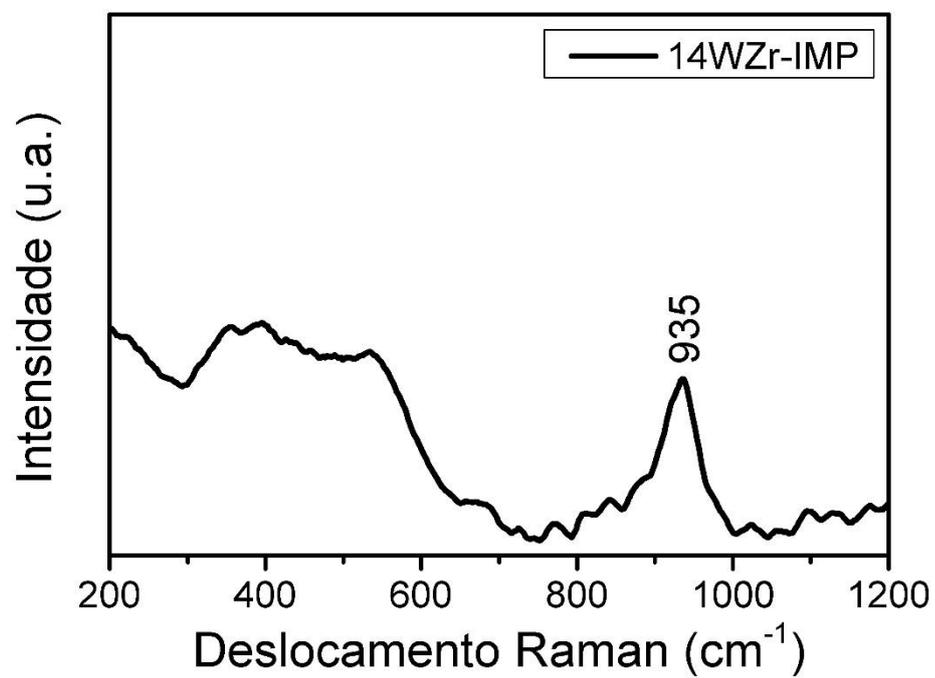


Figura B.1 - Espectro de Raman para o precursor do catalisador 14WZr-IMP.



## APÊNDICE C

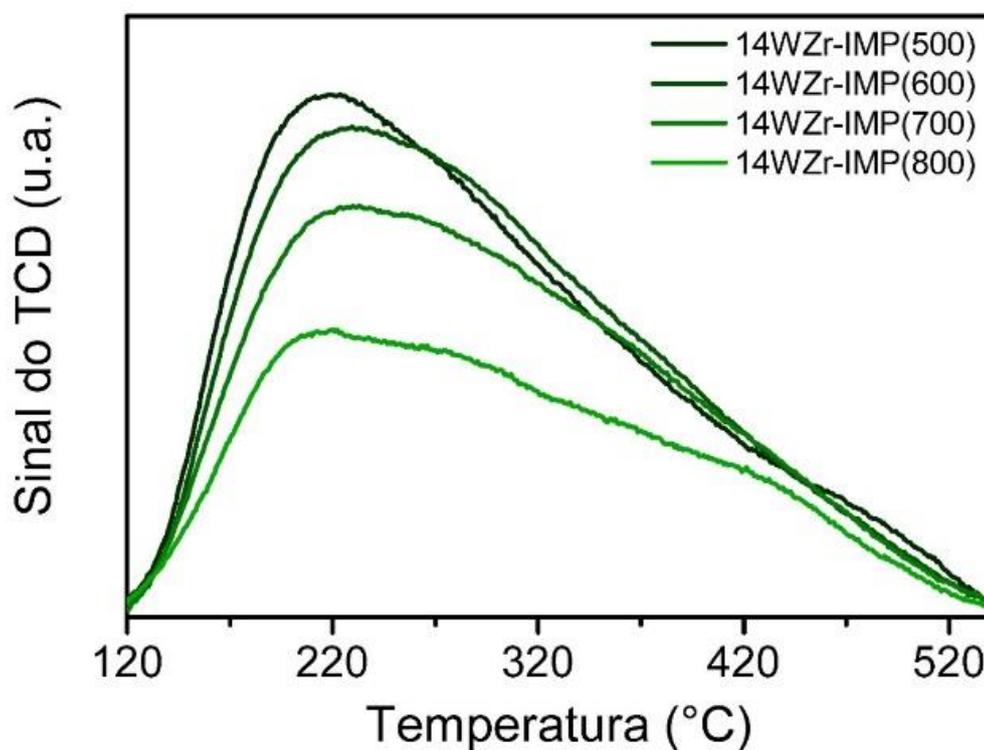


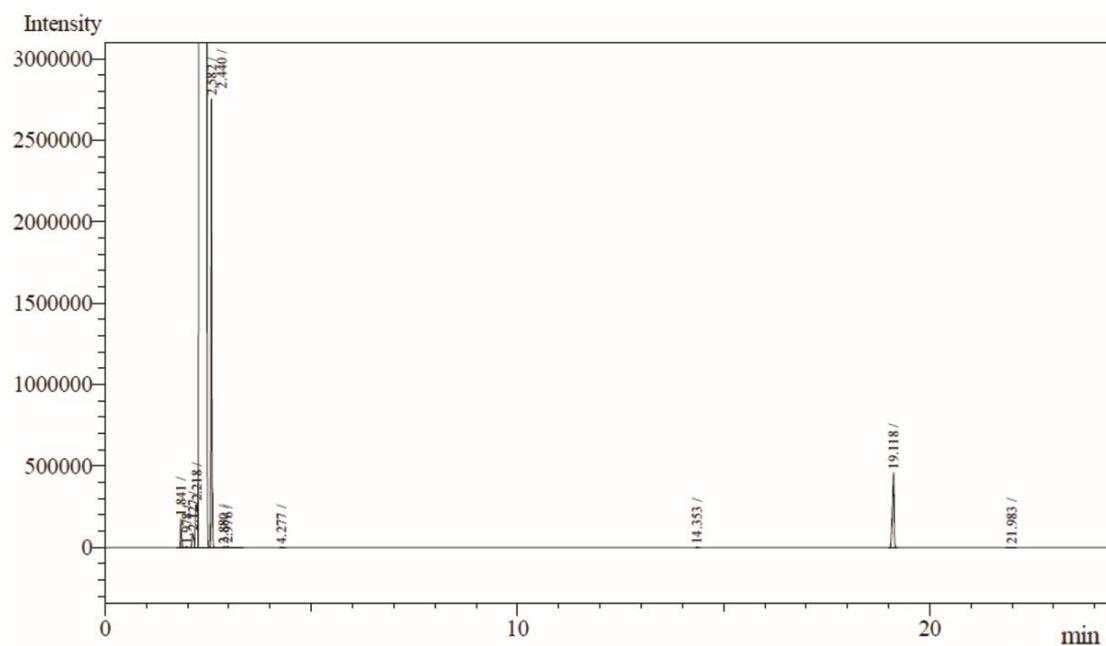
Figura C.1 - Perfis de dessorção de amônia para os catalisadores preparados por impregnação e calcinados em diferentes temperaturas.

Tabela C.1 - Resultados de acidez para os catalisadores preparados por impregnação e calcinados em diferentes temperaturas.

| Amostra        | Concentração de NH <sub>3</sub> adsorvida (μmol g <sup>-1</sup> ) | Temperatura de dessorção do pico máximo (°C) |
|----------------|---|--|
| 14WZr-IMP(500) | 492,8   | 218  |
| 14WZr-IMP(600) | 442,2   | 226  |
| 14WZr-IMP(700) | 364,6   | 229  |
| 14WZr-IMP(800) | 254,8   | 216  |



## APÊNDICE D



| Peak# | Ret.Time | Area      | Height   | Conc. | Unit | Mark | ID# | Cmpd Name |
|-------|----------|-----------|----------|-------|------|------|-----|-----------|
| 1     | 1.841    | 251643    | 169803   | 0.000 |      | V    |     |           |
| 2     | 1.978    | 7465      | 3663     | 0.000 |      | V    |     |           |
| 3     | 2.127    | 264631    | 84600    | 0.000 |      | V    |     |           |
| 4     | 2.218    | 1018129   | 263658   | 0.000 |      | V    |     |           |
| 5     | 2.440    | 441603995 | 71371853 | 0.000 |      | V    |     |           |
| 6     | 2.582    | 3879595   | 2648992  | 0.000 |      | SV   |     |           |
| 7     | 2.880    | 6782      | 3305     | 0.000 |      | T    |     |           |
| 8     | 2.976    | 6870      | 4602     | 0.000 |      | TV   |     |           |
| 9     | 4.277    | 1792      | 1028     | 0.000 |      |      |     |           |
| 10    | 14.353   | 2274      | 1180     | 0.000 |      | V    |     |           |
| 11    | 19.118   | 1282756   | 456343   | 0.000 |      | V    |     |           |
| 12    | 21.983   | 1243      | 136      | 0.000 |      | V    |     |           |
| Total |          | 448327175 | 75009163 |       |      |      |     |           |

Figura D.1 - Cromatograma do combustível modelo contendo 500 ppmw de enxofre na forma de DBT.

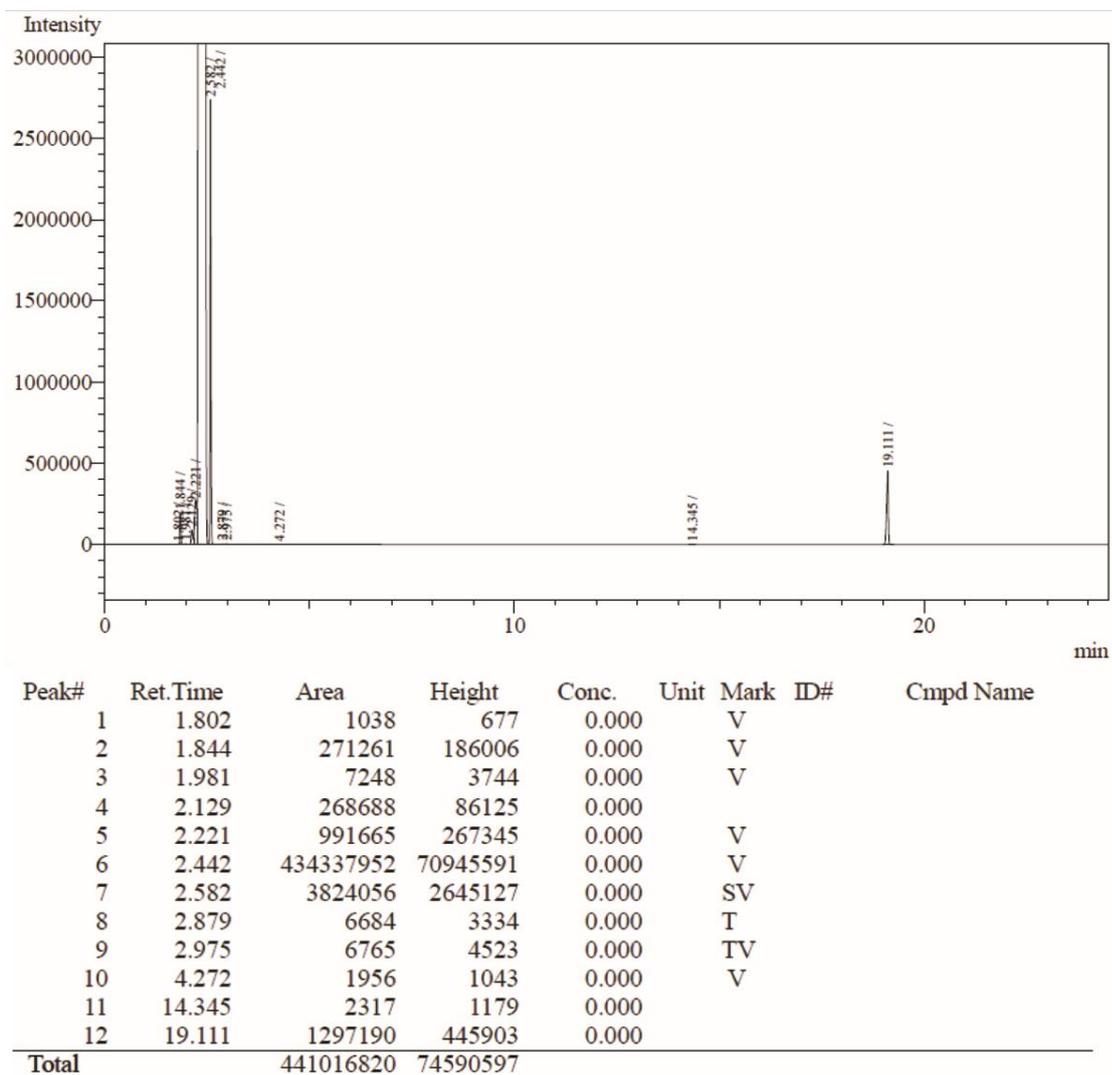


Figura D.2 - Cromatograma para o combustível modelo contendo 500 ppmw de enxofre após passar no filtro de PES.

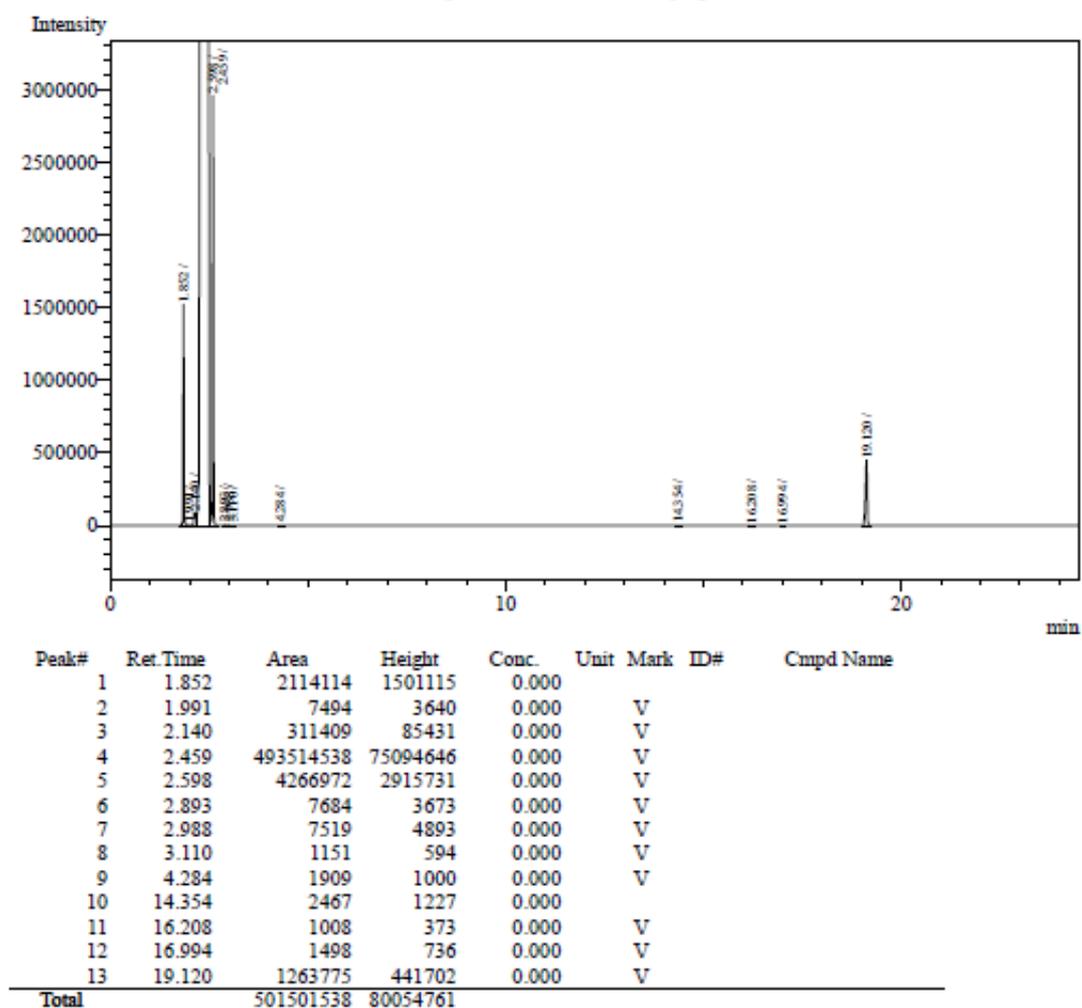


Figura D.3 - Cromatograma para combustível modelo após processo de dessulfurização por 5 min utilizando apenas catalisador 14WZr-MPS/L(700) obtido após 90 min. (i.e. sem acetonitrila e  $H_2O_2$ ).

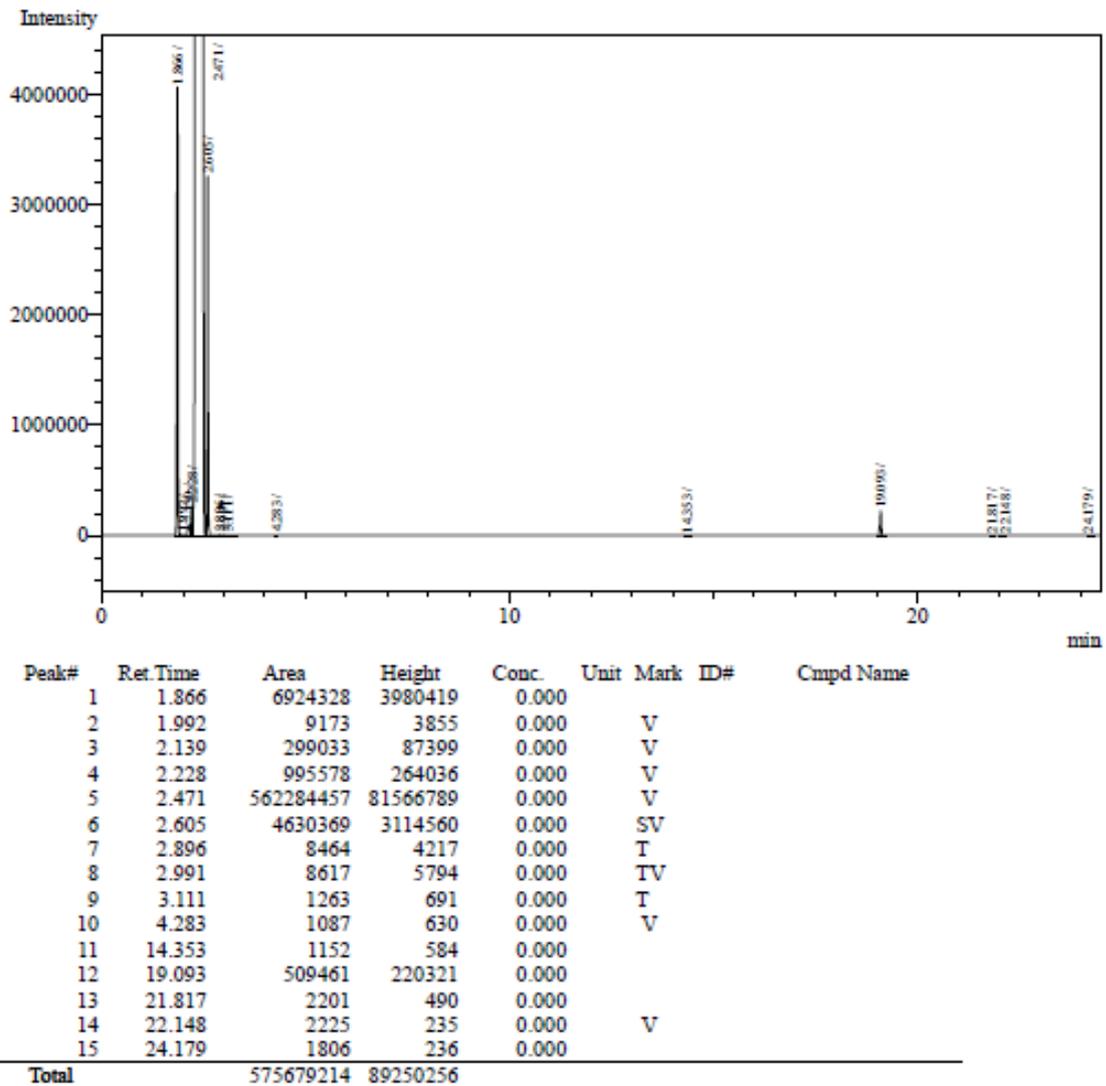


Figura D.4 - Cromatograma para o combustível após agitação por 5 min a 30 °C com acetonitrila. Note o pico 12 referente ao DBT. A menor área quando comparada ao combustível modelo antes da reação (Figura D.1) demonstra a diminuição da concentração de DBT.

## APÊNDICE E

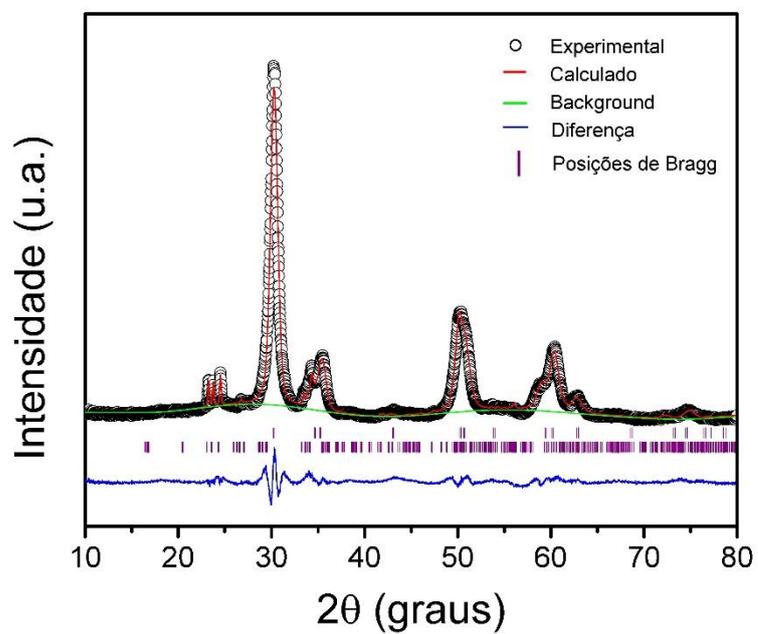


Figura E.1 - Refinamento pelo método de Rietveld do catalisador 27WZr-MPS(700) (posições de Bragg de cima para baixo: t-ZrO<sub>2</sub> e m-WO<sub>3</sub>).