



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de
Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio”**

Aline Turini Bolsoni

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química.

RIBEIRÃO PRETO -SP

2011



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de
Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio”**

Aline Turini Bolsoni

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química.

Orientador: Herenilton Paulino Oliveira

RIBEIRÃO PRETO -SP

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Bolsoni, Aline Turini

Síntese, Caracterização e Estudos das Propriedades Catalíticas de Compostos Formados por Óxido de Tungstênio e Pentóxido de Vanádio.

Ribeirão Preto, 2011.

115p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Oliveira, Herenilton Paulino.

1. Óxido de Tungstênio. 2. Pentóxido de Vanádio. 3. Intercalação. 4. Catálise. 5. Oxidação.

*Agradeço, primeiramente, a Deus por me abençoar e
iluminar durante esta caminhada.*

*Ao meu pai Sílvio, a minha mãe Antônia,
e aos meus irmãos, Alessandra e Alisson.*

*Obrigada pelo amor, apoio, dedicação, segurança,
confiança e incentivo necessários para a superação
de todos os obstáculos da minha vida.*

*Ao Diones,
que começou como namorado e terminou como marido,
por estar sempre ao meu lado, me dando força, alegria e apoio,
com amor, incentivo e paciência, sempre acreditando no meu trabalho.*

*Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino Oliveira pela orientação,
oportunidade, confiança e amizade dedicadas
durante estes anos de trabalho.*

*A todos os companheiros que participaram do nosso grupo de pesquisa, em especial,
Elídia, Glauciane, Greice, Jane Karla, João Paulo, Priscila, Thiago, Vânia, Wesley e Willian
pela amizade, companheirismo, discussões, ajuda e momentos de descontração.*

Agradecimentos

Ao Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP por ter permitido a execução deste trabalho. E aos seus docentes pela contribuição em minha formação acadêmica.

As Profas. Dras. Rogéria Rocha Gonçalves e Kátia Jorge Ciuffi pelas importantes sugestões e contribuições feitas no meu exame de qualificação.

Aos funcionários da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, em especial, Rodrigo e Lourivaldo, pela atenção, amizade e auxílio na realização das análises de MEV, DRX e TG.

A Profa. Dra. Marilda das Dores Assis, que gentilmente permitiu a utilização do cromatografo e a Joicy que auxiliou na realização de estudos de catálise.

Ao Gustavo, da Universidade de Franca, pelas discussões sobre as reações de catálise.

Aos amigos, colegas e familiares, Aline, Patrícia, Juliana, Tatiana, Vanessa, Nilson, Mariane, Andréia, Sandra, Diolino, Shirlei, Cícero, Carol, Dusolina, Solidéia, entre outros e a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

A realização deste trabalho tornou-se possível graças ao apoio financeiro concedido pela CAPES e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

Índice Analítico

<i>Índice de Figuras</i>	<i>i</i>
<i>Resumo</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 – Tungstênio	2
I.1.a. - Xerogel de $WO_3 \cdot nH_2O$	4
I.2 – Vanádio	7
I.3. - Catálise	10
I.3.a. – Catálise heterogênea.....	12
I.3.b. - Catalisadores suportados.....	13
I.3.a.1. Alumina.....	14
I.3.a.2. Sílica.....	16
I.3.a.3. Titânio.....	17
I.3.d. - Reações de oxidação de hidrocarbonetos.....	19
I.3.d.1. Cis-cicloocteno.....	20
I.3.d.2. Estireno.....	21
I.3.d.3. Ciclo-hexano.....	22
II. OBJETIVOS	23
III. PARTE EXPERIMENTAL	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
III.1. Reagentes	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
III.1.a. Principais reagentes utilizados.....	Erro! Indicador não definido.
III.2. Métodos Experimentais	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
III.2.a. Síntese do material híbrido $WO_3/CTAB/HDA$	Erro! Indicador não definido.
III.2.b. Síntese do material híbrido $V_2O_5/WO_3/CTAB/HDA$	Erro! Indicador não definido.
III.2.c. Síntese do composto $WO_3/AlO(OH) \cdot nH_2O$	Erro! Indicador não definido.
III.2.d. Síntese do composto $V_2O_5/WO_3/AlO(OH) \cdot nH_2O$	Erro! Indicador não definido.
III.2.e. Síntese do composto WO_3/SiO_2	Erro! Indicador não definido.
III.2.f. Síntese do composto V_2O_5/SiO_2	Erro! Indicador não definido.
III.2.g. Estudo da atividade catalítica na oxidação de hidrocarbonetos.....	Erro! Indicador não definido.
III.3. Métodos de Caracterização	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
III.3.a. Difração de Raios X (DRX).....	Erro! Indicador não definido.
III.3.b. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	Erro! Indicador não definido.
III.3.c. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	Erro! Indicador não definido.
III.3.d. Análises Térmicas (TG/DTA).....	Erro! Indicador não definido.
III.3.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	Erro! Indicador não definido.
III.3.f. Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX).....	Erro! Indicador não definido.
III.3.g. Voltametria Cíclica (VC).....	Erro! Indicador não definido.
III.3.h. Cromatografia gasosa.....	Erro! Indicador não definido.
IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
IV.1. Trióxido de Tungstênio hidratado	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
IV.2. Mateiral híbrido $WO_3/CTAB/HDA$	<i>Erro! Indicador não definido.</i>
IV.2.a. Difração de Raios X.....	Erro! Indicador não definido.

IV.2.b. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	Erro! Indicador não definido.
IV.2.c. Análises Térmicas (TG).....	Erro! Indicador não definido.
IV.2.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	Erro! Indicador não definido.
IV.3. Compósito V₂O₅/WO₃/CTAB/HDA	Erro! Indicador não definido.
IV.3.a. Difração de Raios X.....	Erro! Indicador não definido.
IV.3.b. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	Erro! Indicador não definido.
IV.3.c. Análises Térmicas (TG).....	Erro! Indicador não definido.
IV.3.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	Erro! Indicador não definido.
IV.4. Compósito WO₃/AlO(OH)·nH₂O	Erro! Indicador não definido.
IV.4.a. Análises Térmicas (TG/DTA)	Erro! Indicador não definido.
IV.4.b. Difração de Raios X (DRX)	Erro! Indicador não definido.
IV.4.c. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	Erro! Indicador não definido.
IV.4.d. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	Erro! Indicador não definido.
IV.4.e. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	Erro! Indicador não definido.
IV.4.f. Voltametria Cíclica (VC).....	Erro! Indicador não definido.
IV.5. Compósito V₂O₅/WO₃/AlO(OH)·nH₂O.....	Erro! Indicador não definido.
IV.5.a. Análises Térmicas (TG/DTA)	Erro! Indicador não definido.
IV.5.b. Difração de Raios X (DRX)	Erro! Indicador não definido.
IV.5.c. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV-TF).....	Erro! Indicador não definido.
IV.5.d. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	Erro! Indicador não definido.
IV.6. Compósitos obtidos em matriz de sílica.....	Erro! Indicador não definido.
IV.6.1. Compósitos V ₂ O ₅ /MTES e V ₂ O ₅ /TEOS	Erro! Indicador não definido.
IV.6.1.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	Erro! Indicador não definido.
IV.6.1.b. Análises Térmicas (TG)	Erro! Indicador não definido.
IV.6.1.c. Difração de Raios X.....	Erro! Indicador não definido.
IV.6.1.d. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	Erro! Indicador não definido.
IV.6.2 Compósitos WO ₃ /MTES e WO ₃ /TEOS	Erro! Indicador não definido.
IV.6.2.a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	Erro! Indicador não definido.
IV.6.3.b. Análises Térmicas (TG)	Erro! Indicador não definido.
IV.6.2.c. Difração de Raios X.....	Erro! Indicador não definido.
IV.6.2.d. Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF).....	Erro! Indicador não definido.
IV.7. Atividade Catalítica.....	Erro! Indicador não definido.
IV.7.a. Epoxidação do Cicloocteno	Erro! Indicador não definido.
IV.7.b. Epoxidação do Estireno	Erro! Indicador não definido.
IV.7.c. Oxidação do Ciclo-hexano	Erro! Indicador não definido.
V. CONCLUSÕES.....	25
VI. PERSPECTIVAS FUTURAS	28
VI. BIBLIOGRAFIA	30

Índice de Figuras

Figura 1 - Minérios formados por tungstênio [3].....	3
Figura 2 - Reações de condensação dos íons tungstato em solução aquosa. [1].....	4
Figura 3 - Formação do gel $WO_3 \cdot nH_2O$ a partir do H_2WO_4 em solução aquosa (a) expansão da coordenação e (b) condensação. [11].....	6
Figura 4 - Minérios formados por vanádio [18].....	8
Figura 5 - Ilustração do processo de sinterização de partículas metálicas [30].	14
Figura 6 – Relação entre os vários tipos de “alumina” [30].	15
Figura 7 - Oxidação do estireno formando óxido de estireno, fenilacetaldéido e benzaldeído.	21
Figura 8 - Estruturas cristalinas idealizadas do (a) $WO_3 \cdot 2H_2O$, (b) $WO_3 \cdot H_2O$, (c) WO_3 hexagonal, (d) estrutura tipo perovskita- ReO_3 e (e) WO_3 monoclinico [12].	Erro! Indicador não definido.
Figura 9 – Difratoograma de Raios X do xerogel $WO_3 \cdot H_2O$	Erro! Indicador não definido.
Figura 10 – Espectro na região do infravermelho do xerogel $WO_3 \cdot H_2O$	Erro! Indicador não definido.
Figura 11 – Análises térmicas do xerogel $WO_3 \cdot H_2O$	Erro! Indicador não definido.
Figura 12 - Difratoogramas de Raios X do (a) xerogel $WO_3 \cdot H_2O$ e (b) WCH.	Erro! Indicador não definido.
Figura 13 - Espectro na região do infravermelho do (a) $WO_3 \cdot H_2O$ xerogel, (b) CTAB, (c) HDA e (d) WCH.	Erro! Indicador não definido.
Figura 14 – Análise termogravimétrica do material híbrido ternário WCH e na Figura inserida as curvas de TG do (a) CTAB e (b) HDA.	Erro! Indicador não definido.
Figura 15 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra WCH com os aumentos (a) 1.30x, (b) 3.00x, (c) 5.00 e (d) WO_3 xerogel.	Erro! Indicador não definido.
Figura 16 - Difratoogramas de Raios X do (a) xerogel V_2O_5/WO_3 e (b) material híbrido VWCH.	Erro! Indicador não definido.
Figura 17 - Estrutura proposta para o material híbrido VWCH.	Erro! Indicador não definido.
Figura 18 - Espectros na região do infravermelho do (a) xerogel V_2O_5/WO_3 e (b) material híbrido VWCH.	Erro! Indicador não definido.
Figura 19 – Análise termogravimétrica do (a) xerogel V_2O_5/WO_3 e (b) material híbrido VWCH.	Erro! Indicador não definido.
Figura 20 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do material híbrido VWCH com os aumentos (a) 1.30x, (b) 2.50x, (c) 5.00, (d) 1.000x da lateral, (e) 3.00x da lateral e (f) xerogel V_2O_5/WO_3	Erro! Indicador não definido.
Figura 21 - Curvas termogravimétricas do compósito xerogel WAl.	Erro! Indicador não definido.
Figura 22 - Curvas termogravimétricas do gel $AlO(OH) \cdot nH_2O$	Erro! Indicador não definido.
Figura 23 - Difratoogramas de Raios X do (a) compósito WAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) $WO_3 \cdot nH_2O$ xerogel.	Erro! Indicador não definido.
Figura 24 - Espectros de IV-TF do (a) compósito WAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) $WO_3 \cdot nH_2O$ xerogel.	Erro! Indicador não definido.
Figura 25 - Espectro na região do ultravioleta visível do compósito WAl.	Erro! Indicador não definido.
Figura 26 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compósito WAl com aumentos de (a) 1.500x, (b) 10.000x, (c) 20.000x, (d) 30.000x, (e) 50.000x e (f) xerogel WO_3	Erro! Indicador não definido.
Figura 27 - Mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia de raios X do compósito WAl.	Erro! Indicador não definido.
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos do compósito WAl.	Erro! Indicador não definido.
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos do $WO_3 \cdot nH_2O$ xerogel.	Erro! Indicador não definido.
Figura 30 – Análises Térmicas do compósito VWAl.	Erro! Indicador não definido.
Figura 31 - Difratoogramas de Raios X do (a) compósito VWAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) V_2O_5/WO_3 xerogel.	Erro! Indicador não definido.
Figura 32 - Espectros região do infravermelho do (a) compósito VWAl, (b) $AlO(OH) \cdot nH_2O$ e (c) V_2O_5/WO_3 xerogel.	Erro! Indicador não definido.
Figura 33 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do compósito VWAl com aumentos de (a) 1.500x, (b) 10.000x, (c) 20.000x, (d) 50.000x, (e) 100.000x e (f) xerogel de V_2O_5/WO_3	Erro! Indicador não definido.
Figura 34 - Mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia de raios X do compósito VWAl.	Erro! Indicador não definido.
Figura 35 - Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise ácida [97].	Erro! Indicador não definido.
Figura 36 - Mecanismo da hidrólise do alcóxido utilizando catálise básica [97].	Erro! Indicador não definido.
Figura 37 – Difração de raios X da sílica obtida por (a) TEOS e (b) MTES.	Erro! Indicador não definido.
Figura 38 – Espectros na região do infravermelho da matriz de sílica obtida com (a) TEOS e (b) MTES.	Erro! Indicador não definido.

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

