

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Jorge Siqueira da Cruz

**Estudo da Reação em Estado Sólido entre
MoO₃ e Aluminas e entre WO₃ e ZrO₂**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Rio de Janeiro

Junho de 2004



Jorge Siqueira da Cruz

**Estudo da Reação em Estado Sólido entre MoO_3 e
Aluminas e entre WO_3 e ZrO_2 .**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Silvana Braun
Co-orientador: Dr. Lucia G. Appel

Rio de Janeiro
Junho de 2004



JORGE SIQUEIRA DA CRUZ

**ESTUDO DA REAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO ENTRE MoO_3 E
ALUMINAS E ENTRE WO_3 E ZrO_2**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Silvana Braun

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Lucia G. Appel

Co-orientador

LACAT-INT

Prof. Luiza Cristina de Moura

IQ-UFRJ

Dr. Alexandre Carlos Camacho Rodrigues

COPPE-UFRJ

Dr. Claudia de Oliveira Veloso

IQ-UERJ

Prof.: José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – Puc-Rio

Rio de Janeiro, 14 de junho de 2004

Dedico este trabalho ao meu pai João Romualdo da Cruz (in memorian) e a minha esposa Genilce pela dedicação e carinho.

Todos os direitos reservados. É proibido a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Jorge Siqueira da Cruz

Graduou-se em Química Industrial nas Faculdades Reunidas Nuno Lisbôa em 1985 e em Licenciatura e Bacharelado pela Faculdade de Humanidades Pedro II em 1987. Especializou-se em Química Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro em 1998. Atuou como Químico Industrial em Indústria Cerâmica, especializada em azulejos e pisos (Klabin Cerâmica S/A) no período de 1986 a 1991. Atuou também como Químico em Indústria de Filmes Radiológicos (Indústria Brasileira de Filmes) no período de 1992 a 1995. Atualmente Leciona Química no Colégio Estadual Olinto da Gama Botelho, no Colégio Municipal Companheiros de Maryland e na Sociedade Professora Leci Ramalho.

Ficha catalográfica

Cruz, Jorge Siqueira da

Estudo da reação em estado sólido entre MoO_3 e aluminas e entre WO_3 e ZrO_2 / Jorge Siqueira da Cruz ; orientador: Silvana Braun ; co-orientador: Lucia G. Appel. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

68 f. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química – Teses. 2. Interação sólido-sólido. 3. Molibdênio. 4. Alumina. 5. Tungstênio. 6. Zircônia. I. Braun, Silvana. II. Appel, Lucia G. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Às minhas orientadoras Prof. Silvana Braun e Dr. Lucia G. Appel pelo apoio e participação para a realização deste trabalho.

À PUC-Rio, pelo auxílio concedido, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

Ao LACAT/INT – Instituto Nacional de Tecnologia, pela importante contribuição.

Ao NUCAT/COPPE – UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro pela colaboração e apoio.

Ao Dr. Marco A. Fraga do LACAT/INT pelo apoio e estímulo.

Aos engenheiros químicos Ivan M. Pereira e Daniela R. Ogando do LACAT/INT pela colaboração nas técnicas de laboratório.

Às técnicas Magali A. Farias e Nilza Moutinho do LACAT/LATEP-INT pela colaboração nas técnicas de laboratório.

Ao técnico Sidney Joaquim do NUCAT/COPPE – UFRJ pela contribuição nos ensaios de laboratório.

Aos funcionários da PUC-Rio pelo pronto atendimento às solicitações.

Aos meus amigos e familiares que me estimularam.

Resumo

Cruz, Jorge Siqueira. **Estudo da reação em estado sólido entre o MoO_3 e aluminas e entre o WO_3 e ZrO_2** . Rio de Janeiro, 2004. 68p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Sistemas $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e W/ZrO_2 foram estudados a fim de evidenciar se a reação WO_3+ZrO_2 ocorre no estado sólido, e se a reação $\text{MoO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$, também no estado sólido, ocorre com aluminas porosas. Para tanto, essas misturas foram preparadas utilizando-se dois teores de Mo e de W, respectivamente: 5 e 10 $\mu\text{molMo}/\text{m}^2$ de suporte alumina e 10 e 16 $\mu\text{molW}/\text{m}^2$ de suporte zircônia sendo tratadas a 773 K. Para o caso dos sistemas $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, foram utilizadas três aluminas com diferentes propriedades, tais como: área específica, porosidade, grau de hidroxilação e distribuição de grupos OH superficiais. Para os sistemas W/ZrO_2 , verificou-se também o efeito de temperatura de tratamento mais elevada: 973 K. Todas as amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de: difração de raios-X, adsorção de N_2 , espectroscopia de absorção na região do infravermelho e de reflectância difusa no UV-visível. Considerando-se os sistemas $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, verificou-se que o MoO_3 reagiu com as três aluminas, apesar da maior dificuldade de difusão de massa devido à textura das aluminas porosas, formando estruturas de Mo diferentes do óxido original, sendo que a maior dispersão, sobre o suporte, das espécies de Mo geradas parece estar relacionada à presença de grupos hidroxila mais básicos. Para os sistemas W/ZrO_2 , os resultados também evidenciaram que foram geradas espécies de tungstênio diferentes do WO_3 original, sendo que a utilização da maior temperatura de calcinação levou à formação de mais espécies de W dispersas sobre o suporte.

Palavras-chave: interação sólido-sólido, molibdênio, alumina, tungstênio, zircônia

Abstract

Cruz, Jorge Siqueira. **Solid-Solid Interactions Study of MoO₃ and Aluminas and of WO₃ and ZrO₂**. Rio de Janeiro, 2004. 68p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Mo/Al₂O₃ and W/ZrO₂ systems have been studied in order to verify if the WO₃+ZrO₂ reaction occurs in solid state, and if the MoO₃+Al₂O₃ reaction also occurs with porous alumina in the solid state. These mixtures were prepared using two Mo and W loadings: 5 and 10 μmolMo/m² of support alumina and 10 and 16 μmolW/m² of support zirconia, and they were calcined at 773 K. For Mo/Al₂O₃ systems three aluminas with different properties, such: specific area, porosity, hydroxylation degree, and OH groups distribution were used. For W/ZrO₂ systems the effect of a higher treatment temperature: 973 K was also evaluated. All samples were characterized by the following techniques: X-ray diffraction, N₂ adsorption, infrared absorption spectroscopy, and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. For Mo/Al₂O₃ systems it has been verified that molybdenum oxide reacted with the aluminas even though the mass transfer difficulties related to the porosity, forming Mo structures distinct from MoO₃, which higher Mo dispersion may be related to more basic hydroxyl groups. For W/ZrO₂ systems, the results have also shown that W species different from WO₃ were obtained, and higher calcination temperature promoted the formation of more dispersed species onto the support.

Keywords: solid-solid interactions, molybdenum, alumina, tungsten, zirconia

Sumário

	Página
1. Introdução	15
1.1. Sistema $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	17
1.2. Sistema WO_3/ZrO_2	24
2. Objetivos	26
2.1. Objetivo geral	26
2.2. Objetivos específicos	26
3. Materiais e métodos	27
3.1. Materiais de partida	27
3.2. Preparação das amostras	27
3.3. Caracterização das amostras preparadas	28
3.3.1. Adsorção de N_2 para medida de área específica e distribuição de volume de poros	28
3.3.2. Difração de raios-X (XRD)	29
3.3.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível (DRS)	29
3.3.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	29
4. Resultados e Discussão	31
4.1. Reação $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	31
4.1.1. Medidas de área específica e distribuição de volume de poros	31
4.1.2. Difração de raios-X	35
4.1.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível	39

4.1.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	42
4.1.5. Conclusões	46
4.2. Reação $\text{WO}_3 + \text{ZrO}_2$	46
4.2.1. Medidas de área específica e distribuição de volume de poros	46
4.2.2. Difração de raios-X	50
4.2.3. Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-visível	53
4.2.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	56
4.2.5. Conclusões	58
5. Conclusões Finais	59
6. Referências Bibliográficas	61

Lista de abreviaturas

Siglas	Significado	Página
D	Alumina não-porosa Degussa	31
N	Alumina porosa Norpro	31
E	Alumina porosa Engelhard	31
5 MoD	5 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina não-porosa Degussa	31
10MoD	10 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina não-porosa Degussa	31
5 MoE	5 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina porosa Engelhard	31
10 MoE	10 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina porosa Engelhard	31
5 MoN	5 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina porosa Norpro	31
10 MoN	10 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina porosa Norpro	31
10 MoEmf	Mistura física da amostra contendo 10 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina Engelhard	36
5 MoEmf	Mistura física da amostra contendo 5 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de alumina porosa Engelhard	36
10 WZ7	10 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de zircônia calcinada a 773 K	46
16 WZ7	16 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de zircônia calcinada a 773 K	46
10 WZ9	10 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de zircônia calcinada a 973 K	46
16 WZ9	16 $\mu\text{mol Mo/m}^2$ de zircônia calcinada a 973 K	46

Lista de figuras

Figura 1: Espectros Raman da mistura física contendo 7,6% em massa de MoO_3 em Al_2O_3 (a), e da mesma após calcinação *in situ* a 720 K por 24 h sob fluxo de O_2 seco (b). [LEYRER et al., 1988]. 18

Figura 2: Espectros Raman da mistura mecânica contendo 10% em massa de MoO_3 em Al_2O_3 (a), e do catalisador obtido após calcinação a 720 K em ar por 24 h da mistura mecânica (b). [STAMPFL et al., 1987]. 20

Figura 3: Espectros Raman da pastilha $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (consistindo de metade de MoO_3 e a outra metade de alumina) registrados nas regiões da pastilha indicadas na figura, antes (a-c) e após tratamento térmico (d-f) a 800 K por 24 h sob oxigênio seco. [LEYRER et al., 1990]. 21

Figura 4: Padrões de difração da mistura física $\text{MoO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ contendo 10,5 % em massa de MoO_3 (a) e dessa mesma mistura após calcinação a 773 K por 24 h (b). Os asteriscos indicam reflexões do MoO_3 cristalino [REDDY et al., 1992]. 22

Figura 5: Espectros de absorção na região do infravermelho do catalisador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) e da alumina (b). 23

Figura 6: Espectroscopia de Reflectância Difusa do UV-visível da amostra contendo 26% WO_3/ZrO_2 e calcinada: (A) 1073 K, (B) 973 K, (C) 873 K e (D) 773 K. 24

Figura 7: Espectroscopia de Reflectância Difusa do UV-visível da amostra WO_3/ZrO_2 calcinada a 973 K contendo: (A) 26%, (B) 20%, (C) 12%, (D) 9%, (E) 3% e (F) 0% de WO_3 . 25

Figura 8: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log D$

relativas à alumina D (a) e às amostras 5MoD (b) e 10MoD (c). 32

Figura 9: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log D$ relativas à alumina N (a) e às amostras 5MoN (b) e 10MoN (c). 33

Figura 10: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log(D) \times D$ relativas à alumina E (a) e às amostras 5MoE (b) e 10MoE(c). 34

Figura 11: Padrões de difração de raios-X da alumina E (a), das amostras: 5MoE (b), 10MoE (c) e da mistura física 10MoEmf (d). 36

Figura 12: Padrões de difração de raios-X da alumina N (a), das amostras: 5MoN (b), 10MoN (c) e do MoO_3 (d). As intensidades do padrão do MoO_3 foram reduzidas para melhor visualização. 37

Figura 13: Padrões de difração de raios-X da alumina D (a), e os das amostras: 5MoD (b), 10MoD (c) e do MoO_3 (d). As intensidades do padrão do MoO_3 foram reduzidas para melhor visualização. 38

Figura 14: Espectros de DRS das misturas físicas 5MoEmf (a), 10MoEmf (b) e das amostras: 10MoE (c) e 5MoE (d). 40

Figura 15: Espectros de DRS das amostras 5MoN (a) e 10MoN (b). 41

Figura 16: Espectros de DRS das amostras 5MoD (a) e 10MoD (b). 42

Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho da alumina E (a) e das amostras: 5MoE (b) e 10MoE (c). 43

Figura 18: Espectros de absorção na região do infravermelho da alumina N (a) e das amostras: 5MoN (b) e 10MoN (c). 44

Figura 19: Espectros de absorção na região do infravermelho da alumina

D (a) e das amostras: 5MoD (b) e 10MoD (c). 45

Figura 20: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log(D)$ x D relativas à zircônia (a) e às amostras 10WZ7 (b) e 16WZ7(c). 48

Figura 21: Curvas de distribuição de volume de poros na forma $dV/d\log(D)$ x D relativas à zircônia-973 K (a) e às amostras 10WZ9 (b) e 16WZ9 (c). 49

Figura 22: Padrões de difração de raios-X da zircônia (a) e do WO_3 (b). 50

Figura 23: Padrões de difração de raios-X da zircônia (a), das amostras: 10WZ9 (b), 10WZ7 (c) e da mistura física 10WZmf (d). 51

Figura 24: Padrões de difração de raios-X da zircônia (a), das amostras: 16WZ7 (b), 16WZ9 (c) e da mistura física 16WZmf (d). 52

Figura 25: Espectros de DRS da mistura física 10WZmf (a) e das amostras 10WZ7 (b) e 10WZ9 (c). 54

Figura 26: Espectros de DRS da mistura física 16WZmf (a) e das amostras 16WZ7(b) e 16WZ9 (c). 55

Figura 27: Espectros de absorção na região do infravermelho da zircônia (a) e das amostras: 10WZ7 (b) e 10WZ9 (c). 57

Figura 28: Espectros de absorção na região do infravermelho da zircônia (a) e das amostras: 16WZ7 (b) e 16WZ9 (c). 58

Lista de tabelas

Tabela 1: Valores de área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) das aluminas D, E e N e das amostras; 5MoD, 10MoD, 5MoE, 10MoE, 5MoN e 10MoN. 31

Tabela 2: Valores de FTIR (cm^{-1}) correspondentes às vibrações das hidroxilas das amostras: Alumina E, Alumina N, Alumina D, 5MoE, 10MoE, 5MoN, 10MoN, 5MoD e 10MoD. 46

Tabela 3: Valores de área específica da zircônia, zircônia-773 K, zircônia-973 K e das amostras preparadas: 10WZ7, 16WZ7, 10WZ9 e 16WZ9. 47