

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

FLÁVIA DE ALMEIDA CIPOLLI

**Preparação e caracterização de catalisadores baseados em hidrotalcitas
oligovanadatos pilarizadas**

Lorena - SP

2012

FLÁVIA DE ALMEIDA CIPOLLI

**Preparação e caracterização de catalisadores baseados em hidrotalcitas
oligovanadatos pilarizadas**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Junho, 2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Cipolli, Flávia de Almeida

Preparação e caracterização de catalisadores baseados em hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas. / Flávia de Almeida Cipolli. –ed. reimpr., corr.– 2012. 131 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2012.

Orientador: Gilberto Garcia Cortez.

1. Hidrotalcita 2. Óxidos mistos (Catalisadores) 3. Decomposição do isopropanol 4. Vanádio. I. Título.

544.47 – CDU

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter permitido a concretização deste projeto em minha vida.

Agradeço à minha família, em especial à minha mãe, pelo amor, compreensão e sustento em períodos difíceis.

Ao meu esposo, Otto, por todo carinho, apoio e encorajamento que me deu todos os dias durante este percurso.

Agradeço a todos os meus amigos da faculdade pelo apoio, carinho e pelos momentos divertidos e de descontração.

Ao Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez, pela oportunidade de realizar este trabalho de mestrado, pela orientação e apoio durante este tempo.

Ao Prof. Dr. Paulo Suzuki da EEL-USP, pelas análises de difração de raios X.

À Profa. Dra. Maria Lúcia C. P. da Silva da EEL-USP, pelas análises termogravimétricas.

Agradeço aos funcionários da EEL-USP pela colaboração durante este período de mestrado.

Ao Dr. Marco Fraga do Instituto Nacional de tecnologia (INT), pela oportunidade de realizar análises importantes ao meu trabalho nesta instituição, pelos conselhos valiosos e pela ajuda no desenvolvimento da minha dissertação.

Meus agradecimentos a toda equipe de catálise do INT pelas análises realizadas, pela amizade e boa recepção de todos.

Aos meus amigos, Rodrigo e Diana, por terem me hospedado no Rio de Janeiro, durante o tempo necessário para realizar as análises no INT.

À Capes, pela concessão da bolsa de mestrado, indispensável para a conclusão deste projeto.

RESUMO

CIPOLLI, F. de A. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas**. 2012. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

Óxidos mistos são potencialmente utilizados como catalisadores por apresentarem áreas superficiais específicas elevadas, estabilidade térmica e uma distribuição homogênea dos cátions inseridos na estrutura. Nas últimas décadas tem sido investigado o uso de óxidos metálicos de transição como catalisadores para a oxidação seletiva de alcanos de baixo peso molecular. Atualmente a investigação vem sendo explorada com o uso de vanádio como metal ativo em catalisadores para a produção de parafinas leves. O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar óxidos mistos V-Mg-Al. Para a obtenção dos óxidos, foram preparados, como precursores, compostos tipo hidrotalcita (hidróxidos duplos lamelares, LDHs) de Mg-Al intercalados com $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_7^{3-}$ e VO_3^- . Os precursores tipo hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas foram sintetizados por dois métodos diferentes, dos quais o primeiro consiste em uma reação de coprecipitação sob pH variável, a partir da mistura das soluções de nitrato de magnésio, nitrato de alumínio e metavanadato de sódio. Por este método foram preparados os compostos LDH-MgAl(V_2O_7)c, LDH-MgAl(HV_2O_7)c e LDH-MgAl(VO_3)c. O segundo método foi o de troca aniônica, pelo qual os íons vanadatos substituem os íons interlamelares de um precursor previamente preparado. O precursor foi sintetizado através da mistura das soluções de nitratos de sódio, magnésio e alumínio, e uma solução de metavanadato de sódio foi utilizada para a troca aniônica. O composto LDH-MgAl(V_2O_7)t foi obtido através deste método. Os precursores foram caracterizados por XRD e TG/DTG. Os catalisadores de óxidos mistos V-Mg-Al foram então obtidos a partir da decomposição térmica dos LDHs, nas temperaturas de calcinação de 450, 550 e 650°C. Todos os catalisadores foram caracterizados por XRD, adsorção de nitrogênio (área específica e volume de poros), espectroscopia Raman, FTIR, DRS-UV-vis, FE-SEM, TPR, e suas propriedades ácidas e básicas foram avaliadas na reação de decomposição do isopropanol. Diferentes espécies de vanadatos foram identificadas nos óxidos mistos V-Mg-Al, pelas análises de XRD, Raman, FTIR e DRS, como V_2O_5 , $Mg_3V_2O_8$ e α - $Mg_2V_2O_7$, entre outras espécies. Pelos resultados da reação de decomposição do isopropanol, foi verificado que a presença de vanádio nas amostras aumentou a atividade catalítica, devido ao aumento dos sítios ácidos gerados por este composto. As amostras MgAl(HV_2O_7)Yc e MgAl(VO_3)Yc, em geral, foram as mais ativas na decomposição do isopropanol, devido à maior densidade dos sítios ativos de VO_x .

Palavras-chave: Hidrotalcita. Óxidos mistos (Catalisadores). Decomposição do isopropanol. Vanádio.

ABSTRACT

CIPOLLI, F. de A. **Preparation and characterization of catalysts based on pillared oligovanadate hydrotalcite**. 2012. 131 f. Dissertation (Master of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

Mixed oxides are potentially used as catalysts for presenting a high specific surface area, thermal stability and homogeneous distribution of cations introduced in the structure. In the last decades, has been investigated the use of transition metal oxides as catalysts for selective oxidation of alkanes of low molecular weight. Currently, the investigation has been explored through the use of vanadium as the active metal in catalysts for the production of light paraffins. The objective of this work was to prepare and to characterize V-Mg-Al mixed oxide. To obtain the oxides were prepared, as precursors, hydrotalcite-like compounds (layered double hydroxides, LDHs) of Mg-Al intercalated with $V_2O_7^{4-}$, $HV_2O_7^{3-}$ and VO_3^- . The precursors like pillared oligovanadate hydrotalcites were synthesized by two different methods, of which the first consists in a coprecipitation reaction under variable pH, from the mixture of magnesium nitrate, aluminum nitrate and sodium metavanadate solutions. The LDH-MgAl(V_2O_7)c, LDH-MgAl(HV_2O_7)c e LDH-MgAl(VO_3)c compounds were prepared by this method. The second method was the anion exchange, whereby the vanadate ions replace the interlayer ions of a previously prepared precursor. The precursor was synthesized by mixing solutions of sodium, magnesium and aluminum nitrates, and a sodium metavanadate solution was used for the anion exchange. The LDH-MgAl(V_2O_7)t compound was obtained by this method. The precursors were characterized by XRD and TG/DTG. Then the V-Mg-Al mixed oxides catalysts were obtained from the LDHs thermal decomposition, in the calcination temperatures at 450, 550 and 650 °C. All catalysts were characterized by XRD, nitrogen adsorption (specific surface area and pore volume), Raman spectroscopy, FTIR, UV-vis-DRS, FE-SEM, TPR, and its acidic and basic properties were evaluated in the isopropanol decomposition reaction. Different vanadate species were identified in the V-Mg-Al mixed oxides, by XRD, Raman, FTIR and DRS analysis, as V_2O_5 , and $Mg_3V_2O_8$ e α - $Mg_2V_2O_7$, among other species. By the results of isopropanol decomposition reaction, it was found that the presence of vanadium in the samples increased the catalytic activity due to the increase of acidic sites generated by this compound. MgAl(HV_2O_7)Yc e MgAl(VO_3)Yc samples, in general, were the most active in the isopropanol decomposition, due to the higher density of VO_x active sites.

Keywords: Hydrotalcite. Mixed oxides (Catalysts). Isopropanol decomposition. Vanadium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura do LDH (GOH; LIM; DONG 2008).....	19
Figura 2 - Esquema dos possíveis politipos para LDHs (RODRIGUES, 2007)	20
Figura 3 - Célula unitária da hidrotalcita (RODRIGUES, 2007)	21
Figura 4 - Algumas áreas de aplicação dos compostos tipo hidrotalcita (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991)	23
Figura 5 - Representação esquemática das estruturas lamelares pilarizadas (RIVES; ULIBARRI, 1999, adaptado).....	28
Figura 6 - Regiões de estabilidade de vários vanadatos e polivanadatos como uma função do pH e da concentração de vanádio em solução aquosa (SADOC et al., 2007)	31
Figura 7 - Duas possíveis orientações do ânion $V_2O_7^{4-}$ intercalado em LDHs (RIVES; ULIBARRI, 1999)	31
Figura 8 - Três possíveis ligações V–O (a) espécies monoméricas VO_4 e (b) espécies poliméricas VO_4 caracterizadas pelas ligações V=O, V–O–V e V–O–M (WECKHUYSEN; KELLER, 2003)	34
Figura 9 - Reações da decomposição do isopropanol sobre catalisadores ácidos e básicos. As reações de desidratação estão representadas pelas letras (a), (b) e (c). A reação de desidrogenação é representada pela letra (d)	36
Figura 10 - Etapas do processo de produção dos catalisadores pelo método de coprecipitação	41
Figura 11 - Etapas do processo de produção do catalisador V-Mg-Al, pelo método de troca aniônica	45
Figura 12 - Tipos de isotermas de adsorção e dessorção (SING et al., 1985, adaptado)	51
Figura 13 - Tipos de histerese (SING et al., 1985, adaptado).....	52
Figura 14 - Esquema da montagem experimental utilizada para a reação de decomposição do isopropanol	60
Figura 15 - Curvas TG/DTG para o precursor LDH-MgAl(V_2O_7)c	67
Figura 16 - Curvas TG/DTG para o LDH-MgAl(V_2O_7)t	68
Figura 17 - Curvas TG/DTG para o LDH-MgAl(HV_2O_7)c	69
Figura 18 - Curvas TG/DTG para o LDH-MgAl(VO_3)c	70

Figura 19 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇)450c; (b) MgAl(V ₂ O ₇)550c e (c) MgAl(V ₂ O ₇)650c	71
Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇)450t; (b) MgAl(V ₂ O ₇)550t e (c) MgAl(V ₂ O ₇)650t	73
Figura 21 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) MgAl(HV ₂ O ₇)450c; (b) MgAl(HV ₂ O ₇)550c e (c) MgAl(HV ₂ O ₇)650c	74
Figura 22 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) MgAl(VO ₃)450c; (b) MgAl(VO ₃)550c e (c) MgAl(VO ₃)650c.....	75
Figura 23 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇)450t; (b) MgAl(V ₂ O ₇)550t e (c) MgAl(V ₂ O ₇)650t	76
Figura 24 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras: (a) MgAl(HV ₂ O ₇)450c; (b) MgAl(HV ₂ O ₇)550c e (c) MgAl(HV ₂ O ₇)650c	76
Figura 25 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras: (a) MgAl(VO ₃)450c; (b) MgAl(VO ₃)550c e (c) MgAl(VO ₃)650c.....	77
Figura 26 - Difrátogramas de raios X dos precursores: (a) LDH-MgAl(NO ₃); (b) LDH-MgAl(V ₂ O ₇)c; (c) LDH-MgAl(V ₂ O ₇)t; (d) LDH-MgAl(HV ₂ O ₇)c e (e) LDH-MgAl(VO ₃)c. (◆) hidrotalcita	80
Figura 27 - Difrátogramas de raios X das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇)450c; (b) MgAl(V ₂ O ₇)550c e (c) MgAl(V ₂ O ₇)650c. (■) MgO; (▼) V ₃ O ₇	83
Figura 28 - Difrátogramas de raios X das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇)450t; (b) MgAl(V ₂ O ₇)550t e (c) MgAl(V ₂ O ₇)650t. (■) MgO; (▼) V ₃ O ₇ ; (◆) V ₂ O ₅ ; (▲) VO ₂	84
Figura 29 - Difrátogramas de raios X das amostras: (a) MgAl(HV ₂ O ₇)450c; (b) MgAl(HV ₂ O ₇)550c e (c) MgAl(HV ₂ O ₇)650c. (■) MgO; (▼) V ₃ O ₇ ; (◆) V ₂ O ₅ ; (▲) VO ₂ ; (◆) MgAl ₂ O ₄ ; (●) pico não identificado.....	85
Figura 30 - Difrátogramas de raios X das amostras: (a) MgAl(VO ₃)450c; (b) MgAl(VO ₃)550c e (c) MgAl(VO ₃)650c. (■) MgO; (◆) V ₂ O ₅ ; (▲) VO ₂ ; (◆) MgAl ₂ O ₄	86
Figura 31 - Espectros Raman das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇)450c; (b) MgAl(V ₂ O ₇)550c e (c) MgAl(V ₂ O ₇)650c.....	88
Figura 32 - Espectros Raman das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇)450t; (b) MgAl(V ₂ O ₇)550t e (c) MgAl(V ₂ O ₇)650t	89
Figura 33 - Espectros Raman das amostras: (a) MgAl(HV ₂ O ₇)450c; (b) MgAl(HV ₂ O ₇)550c e (c) MgAl(HV ₂ O ₇)650c	90

Figura 34 - Espectros Raman das amostras: (a) MgAl(VO ₃) _{450c} ; (b) MgAl(VO ₃) _{550c} e (c) MgAl(VO ₃) _{650c}	91
Figura 35 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇) _{450c} ; (b) MgAl(V ₂ O ₇) _{550c} e (c) MgAl(V ₂ O ₇) _{650c}	93
Figura 36 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇) _{450t} ; (b) MgAl(V ₂ O ₇) _{550t} e (c) MgAl(V ₂ O ₇) _{650t}	94
Figura 37 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) MgAl(HV ₂ O ₇) _{450c} ; (b) MgAl(HV ₂ O ₇) _{550c} e (c) MgAl(HV ₂ O ₇) _{650c}	95
Figura 38 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) MgAl(VO ₃) _{450c} ; (b) MgAl(VO ₃) _{550c} e (c) MgAl(VO ₃) _{650c}	96
Figura 39 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇) _{450c} ; (b) MgAl(V ₂ O ₇) _{550c} e (c) MgAl(V ₂ O ₇) _{650c}	97
Figura 40 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇) _{450t} ; (b) MgAl(V ₂ O ₇) _{550t} e (c) MgAl(V ₂ O ₇) _{650t}	98
Figura 41 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) MgAl(HV ₂ O ₇) _{450c} ; (b) MgAl(HV ₂ O ₇) _{550c} e (c) MgAl(HV ₂ O ₇) _{650c}	99
Figura 42 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) MgAl(VO ₃) _{450c} ; (b) MgAl(VO ₃) _{550c} e (c) MgAl(VO ₃) _{650c}	101
Figura 43 - Micrografias da amostra MgAl(VO ₃) _{550c} , com ampliação de: (a) 5.000x e (b) 30.000x	103
Figura 44 - Micrografia com aumento de 30.000x (a) e mapas de EDS da amostra MgAl(VO ₃) _{550c} , representando os átomos de: (b) V; (c) Mg e (d) Al.....	104
Figura 45 - Micrografias da amostra MgAl(V ₂ O ₇) _{450c} , com ampliação de: (a) 5.000x e (b) 30.000x; (c) 30.000x e (d) 100.000x	105
Figura 46 - Perfis de TPR das amostras: (a) MgAl(V ₂ O ₇) _{450c} ; (b) MgAl(V ₂ O ₇) _{550c} ; (c) MgAl(V ₂ O ₇) _{650c} ; (d) MgAl(V ₂ O ₇) _{450t} ; (e) MgAl(V ₂ O ₇) _{550t} ; (f) MgAl(V ₂ O ₇) _{650t} ; (g) MgAl(HV ₂ O ₇) _{450c} ; (h) MgAl(HV ₂ O ₇) _{550c} ; (i) MgAl(HV ₂ O ₇) _{650c} ; (j) MgAl(VO ₃) _{450c} ; (k) MgAl(VO ₃) _{550c} e (l) MgAl(VO ₃) _{650c}	106
Figura 47 - Mecanismos da reação de decomposição do isopropanol (IPA) sobre catalisadores ácidos e básicos gerando produtos de decomposição: éter diisopropílico (DIE) e propeno (P), e produtos de desidrogenação: propeno (P) e acetona (A). (H ⁺ , sítio ácido de Brønsted; A ^{δ+} , sítio ácido de Lewis; :B, sítio básico; m, s, w indicam sítios médios, fortes e fracos, respectivamente) (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).....	110

Figura 48 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{c}$	111
Figura 49 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$	112
Figura 50 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$	113
Figura 51 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)650\text{c}$	114
Figura 52 - Conversão de isopropanol e VFP, em função da temperatura, para o $\text{MgAl}(\text{NO}_3)450\text{c}$	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição, parâmetros cristalográficos e simetria para algumas argilas aniônicas.	22
Tabela 2 - Fatores que influenciam a síntese de argilas aniônicas (VACCARI, 1998).	27
Tabela 3 - Especificações dos gases utilizados.	39
Tabela 4 - Faixas de temperatura de cada etapa de decomposição térmica e temperaturas de maior velocidade de perda de massa da 3ª etapa, para cada amostra de LDH.	65
Tabela 5 - Perdas de massa (%) de cada etapa e totais, durante a decomposição térmica das amostras de LDH.	66
Tabela 6 - Valores obtidos de área superficial específica (S_{BET}) e volume específico de poros (V_p), para cada amostra.	78
Tabela 7 - Valores das posições angulares (2θ) e das distâncias interplanares (d) dos precursores, obtidos a partir dos picos dos difratogramas.	81
Tabela 8 - Temperatura máxima dos picos de redução e volume de H_2 consumido por grama de catalisador, para cada amostra.	107
Tabela 9 - X_A , atividade, VFP e seletividade, referentes à temperatura de 280 °C, de cada amostra.	116

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	ARGILAS ANIÔNICAS	18
2.1.1	<i>Estruturas dos compostos tipo hidrotalcita.....</i>	<i>19</i>
2.1.2	<i>Composição química dos compostos tipo hidrotalcita.....</i>	<i>21</i>
2.1.3	<i>Propriedades e Aplicações</i>	<i>23</i>
2.1.4	<i>Métodos de síntese dos compostos tipo hidrotalcita</i>	<i>24</i>
2.1.5	<i>Fatores que influenciam a síntese de compostos do tipo hidrotalcita.....</i>	<i>26</i>
2.1.6	<i>Compostos tipo hidrotalcita pilarizada com polioxometalatos.....</i>	<i>27</i>
2.1.7	<i>Hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas</i>	<i>29</i>
2.1.8	<i>Estabilidade térmica das hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas</i>	<i>31</i>
2.1.9	<i>Fases cristalinas dos óxidos mistos V-Mg-O.....</i>	<i>33</i>
2.2	REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL.....	34
3	OBJETIVOS.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	39
4.1.1	<i>Gases.....</i>	<i>39</i>
4.1.2	<i>Líquidos</i>	<i>39</i>
4.1.3	<i>Sais precursores.....</i>	<i>40</i>
4.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
4.2.1	<i>Método de coprecipitação</i>	<i>41</i>
4.2.1.1	<i>Preparação do precursor $Mg_5Al_2(OH)_{14}(V_2O_7)_{0,5} \cdot 5H_2O$.....</i>	<i>42</i>
4.2.1.2	<i>Preparação do precursor $Mg_4Al_2(OH)_{12}(HV_2O_7)_{0,67} \cdot xH_2O$.....</i>	<i>42</i>
4.2.1.3	<i>Preparação do precursor $Mg_{5,3}Al_2(OH)_{14,6}(V_4O_{12})_{0,5} \cdot 2H_2O$.....</i>	<i>43</i>
4.2.2	<i>Método de troca aniônica</i>	<i>44</i>
4.2.2.1	<i>Preparação do precursor $Mg_5Al_2(OH)_{14}(V_2O_7)_{0,5} \cdot 5H_2O$</i>	<i>44</i>
4.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES	46
4.3.1	<i>Análise termogravimétrica (TG).....</i>	<i>46</i>
4.3.2	<i>Adsorção de nitrogênio.....</i>	<i>47</i>
4.3.3	<i>Difratometria de raios X (Método dos pós).....</i>	<i>52</i>
4.3.4	<i>Espectroscopia Raman</i>	<i>53</i>
4.3.5	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>55</i>

4.3.6	<i>Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis (UV-vis DRS)</i>	56
4.3.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM)</i>	58
4.3.8	<i>Redução à temperatura programada (TPR)</i>	59
4.3.9	<i>Reação de decomposição do isopropanol</i>	60
4.3.9.1	Alimentação dos reagentes	61
4.3.9.2	Reator catalítico	61
4.3.9.3	Sistema de injeção e análises	62
4.3.9.4	Método	62
4.3.9.5	Conversão percentual do isopropanol (X_A)	63
4.3.9.6	Atividade do catalisador (r_A e r_{AS})	63
4.3.9.7	Velocidade de formação de produtos (VFP_i)	64
4.3.9.8	Rendimento dos produtos i (R_i)	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	65
5.2	ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO	70
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	79
5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	86
5.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	92
5.6	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (UV-VIS DRS)	97
5.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FE-SEM)	102
5.8	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	105
5.9	REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL	109
6	CONCLUSÕES	120
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
	REFERÊNCIAS	122
	ANEXO A	131

1 INTRODUÇÃO

As “argilas aniônicas” são hidróxidos duplos lamelares (LDHs, *layered double hydroxides*), sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. Eles também são referidos como “compostos do tipo hidrotalcita”. A hidrotalcita é uma argila aniônica natural composta por ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio (CREPALDI; VALIM, 1998; REICHLE, 1986). Esses compostos são os precursores mais promissores de catalisadores multicomponentes para muitas reações catalíticas de interesse industrial (VACCARI, 1998).

Compostos do tipo hidrotalcita são parte ou precursores de uma família mais geral de compostos, designados como estruturas lamelares pilarizadas (PLS, *pillared layered structures*). As PLS apresentam nanoestruturas constituídas pela ligação química de moléculas ou colóides em um hospedeiro lamelar. Estes materiais exibem uma notável gama de propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, iônicas, ópticas e magnéticas (CREPALDI; VALIM, 1998). Hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas são materiais promissores na catálise heterogênea, pois apresentam propriedades ácidas e básicas que podem ser importantes em processos de oxidação catalítica.

Na maioria das suas aplicações, as hidrotalcitas são utilizadas na forma calcinada, constituídas de uma solução sólida de óxidos metálicos. Estes óxidos mistos são potencialmente utilizados como catalisadores por apresentarem uma elevada área específica, estabilidade térmica e uma distribuição homogênea dos cátions inseridos na estrutura (CARJA et al., 2003).

A síntese direta de LDHs pode ser realizada por vários métodos, como coprecipitação ou método sal-base (pH constante ou variável), troca aniônica, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, síntese eletroquímica, síntese sol-gel e síntese com o uso de micro-ondas (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; RODRIGUES, 2007).

O método de coprecipitação é o método de síntese mais comum para a preparação de compostos do tipo hidrotalcita (CREPALDI; VALIM, 1998; de ROY; FORANO; BESSE, 2001). Duas variações deste método podem ser utilizadas, dependendo das condições adotadas quanto ao controle de pH durante a etapa de precipitação. No primeiro caso o pH não é controlado e a síntese é conduzida em pH variável, ao passo que no

segundo caso o pH é mantido constante durante a precipitação (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000).

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado (REICHLE, 1986). Miyata (1980) sintetizou um LDH através de coprecipitação seguida por tratamento hidrotérmico para facilitar a cristalização, fornecendo, desta forma, informação mais precisa sobre a estrutura e as propriedades físico-químicas do material.

Para a síntese por coprecipitação a pH constante adiciona-se ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Em relação à coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais oneroso a ser utilizado, e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições. Assim como a obtenção de materiais com propriedades mais interessantes do ponto de vista tecnológico: maior cristalinidade, partículas menores, maior área superficial e maior diâmetro médio de poros (CREPALDI; VALIM, 1998; CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000).

Pelo método de troca aniônica, o precursor LDH contendo ânions univalentes, como o cloreto, nitrato ou perclorato, os quais são trocados mais facilmente, pois apresentam fracas interações de força eletrostática com as lamelas (HE et al., 2006; MOYO, 2009), são colocados em suspensão juntamente com o ânion de interesse. O ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (FILHO, 2009) e também deve ser a espécie presente em maior concentração na solução, além de ter grande afinidade pela argila (ANDRADE, 1997).

Bhattacharyya, Hall e Barnes (1995) prepararam e caracterizaram hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas para introduzir uma função de oxidação em argilas. O interesse nestes materiais decorre do seu uso potencial como catalisadores, como, por exemplo, na conversão de hidrocarbonetos (TWU; DUTTA, 1990).

A intercalação de ânions estruturais contendo ânions metálicos em um estado de oxidação elevado (por exemplo, decavanadato) modifica as propriedades catalíticas dos LDHs, devido ao desenvolvimento de sítios ácidos e redox e, em alguns casos, microporosidade interlamelar. Os pilares entre as camadas podem, eventualmente, aumentar a estabilidade térmica dos LDHs (del ARCO et al., 2005).

A decomposição térmica das hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas resulta na formação dos óxidos mistos V-Mg-Al (BLANCO; CARRAZÀN; RIVES, 2008). Estes óxidos podem ser utilizados como catalisadores de muitas reações catalíticas, entre as quais se destaca a reação de desidrogenação oxidativa do propano para a produção de propeno. Este produto é uma das olefinas de maior interesse comercial, utilizado, principalmente, para a produção de polipropileno (MOREIRA; SEIDL; GUIMARÃES, 2007).

A reação de decomposição do isopropanol é uma das reações típicas para investigar as propriedades ácidas e/ou básicas de óxidos mistos (GERVASINI; AUROUX, 1991). Esta conduz às reações de desidratação, formando propeno e éter diisopropílico, e de desidrogenação, com formação de acetonas (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).

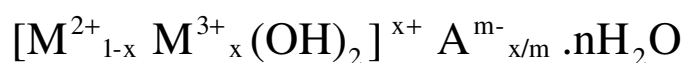
Os objetivos deste projeto foram preparar óxidos mistos de V-Mg-Al a partir da decomposição térmica de precursores tipo hidrotalcita oligovanadato pilarizada (sintetizados pelos métodos de coprecipitação e troca aniônica). Assim como realizar a caracterização de todos os materiais através de diversas análises físico-químicas. A reação de decomposição do isopropanol foi utilizada para avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas dos óxidos mistos de V-Mg-Al.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ARGILAS ANIÔNICAS

As argilas aniônicas são hidróxidos duplos lamelares, sintéticos ou naturais, contendo espécies aniônicas no espaço interlamelar. O termo “Hidróxido Duplo Lamelar” (LDH, *layered double hydroxide*) tem sido o mais empregado ultimamente e se refere a características estruturais, destacando a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos (CREPALDI; VALIM, 1998). Cristalograficamente, os LDHs têm padrões de difração que são muito semelhantes ou idênticos ao da hidrotalcita, a qual é composta por ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio ($Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$). Por este motivo, eles também tem sido referidos como “compostos do tipo hidrotalcita” (do inglês: “hydrotalcite-like compounds”) (CREPALDI; VALIM, 1998; REICHLE, 1986).

A síntese de hidróxidos duplos lamelares iniciou-se em 1933 com Feitknecht, pela precipitação controlada de soluções aquosas de sais metálicos com base (CONCEIÇÃO et al., 2007; CREPALDI; VALIM, 1998). As argilas aniônicas são raras na natureza, mas sua síntese em laboratório é relativamente simples e pouco dispendiosa (BHATTACHARYYA; HALL; BARNES, 1995). Estes compostos apresentam a seguinte fórmula geral:



- onde: M^{2+} ... cátion metálico divalente;
 M^{3+} ... cátion metálico trivalente;
 A^{m-} ... ânion intercalado com carga m^- ;
 x ... razão entre os cátions di e trivalentes;
 n ... número de moléculas de água intercaladas.

2.1.1 Estruturas dos compostos tipo hidrotalcita

A estrutura dos compostos do tipo hidrotalcita ou LDHs é similar à da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), onde os íons Mg^{2+} são coordenados octaédricamente por grupos hidroxila. Os octaedros compartilham arestas formando lamelas neutras infinitas. Estas são mantidas empilhadas por ligações de hidrogênio (CONCEIÇÃO et al., 2007).

Nos LDHs, quando ocorre a substituição isomórfica de cátions divalentes (Mg^{2+}) por cátions trivalentes (Al^{3+}), uma carga residual positiva é gerada na lamela. Para compensar esta carga positiva, ânions são intercalados no espaço interlamelar, resultando na estrutura da hidrotalcita (RODRIGUES, 2007). O espaçamento interlamelar dos compostos tipo hidrotalcita é determinado pelo tamanho e pela orientação do ânion interlamelar (BHATTACHARYYA; HALL; BARNES, 1995).

A Figura 1 representa a estrutura do LDH e uma unidade octaédrica (unidade básica de formação da camada tipo brucita).

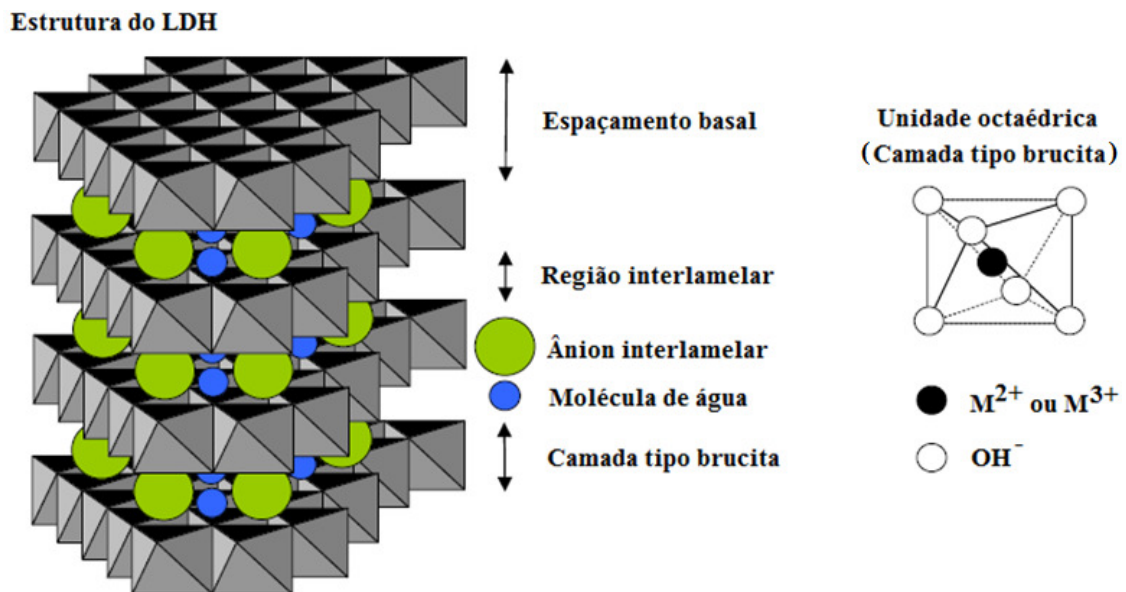


Figura 1 - Representação da estrutura do LDH (GOH; LIM; DONG 2008).

Os LDHs apresentam dois tipos de sistemas cristalinos: sistema romboédrico (3R), com parâmetros de rede: $a = 3,1 \text{ \AA}$ e $c = 23,2 \text{ \AA}$, e sistema hexagonal (2H), com parâmetros $a = 3,1 \text{ \AA}$ e $c = 15,5 \text{ \AA}$ (AMINOFF; BROOMÉ, 1930¹; FRONDEL, 1941² apud

¹AMINOFF, G.; BROOMÉ, B. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar*, v. 9 (3), n. 5, p. 23, 1930.

²FRONDEL, C. Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjtgrenite groups. *American Mineralogist*, v. 26, n. 5, p. 295-315, 1941.

ALLMANN, 1968). Os dois sistemas podem ser distinguidos apenas pela análise de difração de raios X, visto que ambos têm as mesmas propriedades físicas, como o óxido misto obtido pela decomposição térmica dos LDHs. O sistema normalmente obtido por síntese é o romboédrico, enquanto que o hexagonal é obtido através de altas temperaturas (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; VACCARI, 1998).

Os dois tipos de sistemas cristalinos dos LDHs estão representados na Figura 2.

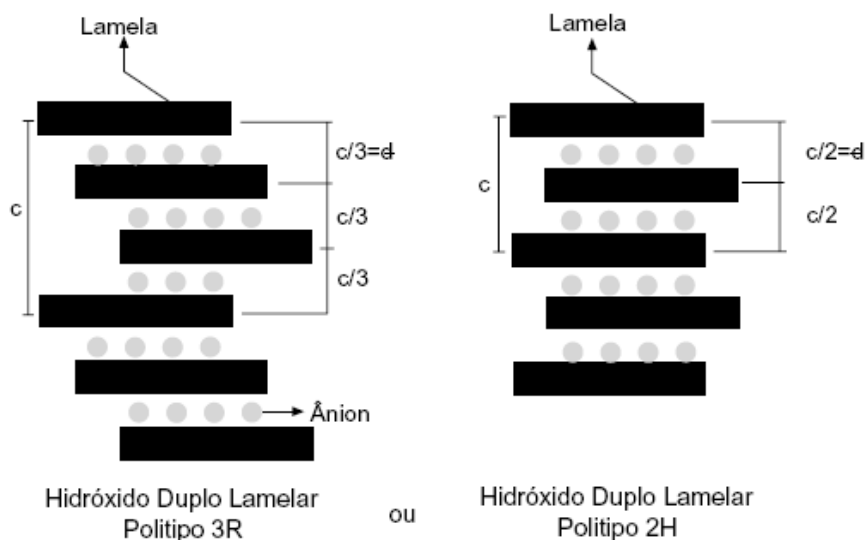


Figura 2 - Esquema dos possíveis politipos para LDHs (RODRIGUES, 2007).

Para o politipo 3R, “c” corresponde a três vezes a distância entre duas camadas adjacentes (espaçamento basal). Enquanto que para o politipo 2H, “c” equivale a duas vezes a mesma distância (CREPALDI; VALIM, 1998). O parâmetro de célula “a” representa a distância entre os dois cátions metálicos em octaedros adjacentes (dos REIS, 2009). Esse parâmetro pode variar de acordo com o raio iônico de cada cátion e também em função da razão de cátions M^{2+} e M^{3+} na lamela.

A Figura 3 apresenta um esquema da célula unitária da hidrotalcita (politipo 3R), indicando os parâmetros de rede.

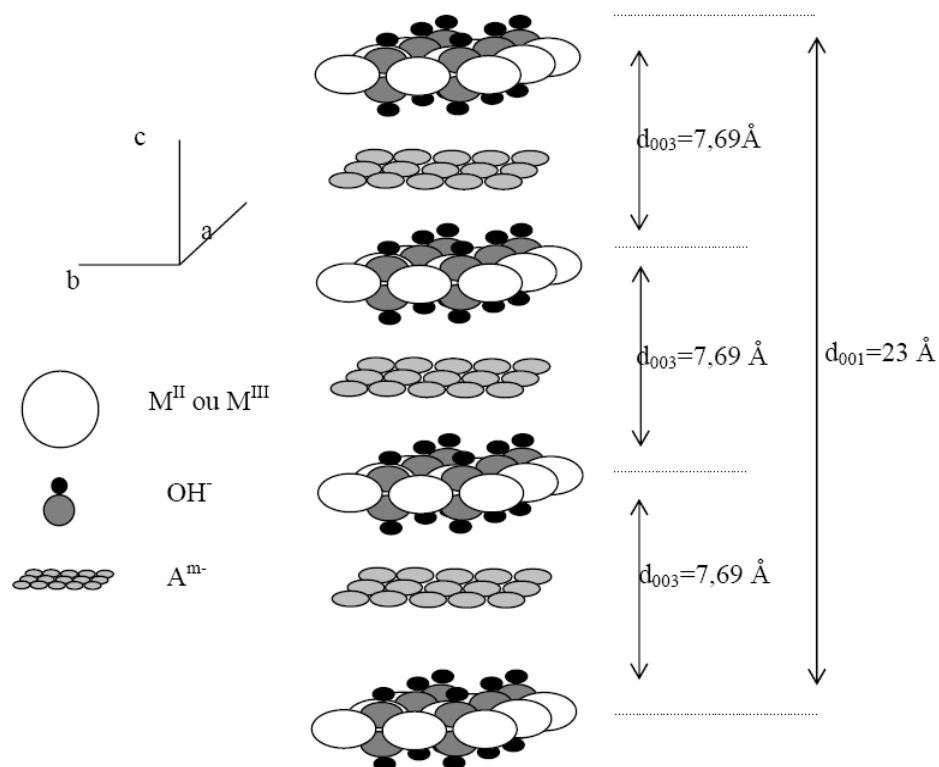


Figura 3 - Célula unitária da hidrotalcita (RODRIGUES, 2007).

2.1.2 Composição química dos compostos tipo hidrotalcita

Muitos compostos aniônicos, orgânicos e inorgânicos, podem ocupar a região interlamelar, sendo o carbonato o ânion mais comum (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os LDHs podem ser formados por uma grande variedade de pares de cátions M (II)-M (III), assim também como pares de cátions M (I)-M (III) com ânions interlamelares diferentes. (VELU et al., 1999).

Os cátions e os ânions, orgânicos e inorgânicos, mais comuns estão mencionados a seguir:

- Cátions (CREPALDI; VALIM, 1998):
 - Cátions divalentes: Mg, Zn, Ni, Co, Cu, Fe, Ca, Mn;
 - Cátions trivalentes: Al, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ga.
- Ânions (RODRIGUES, 2007):
 - Haletos: F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;

- Oxo-ânions: CO_2^{3-} , NO_3^- , SO_2^{4-} , CrO_2^{4-} ;
- Ânions complexos: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$;
- Polioxo-metalatos: $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$;
- Ânions orgânicos: alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...

A Tabela 1 apresenta a composição química, os parâmetros cristalográficos a e c e a simetria para as principais argilas aniônicas.

Tabela 1 - Composição, parâmetros cristalográficos e simetria para algumas argilas aniônicas.

Mineral	Fórmula química	Parâmetros de célula		Simetria
		a (Å)	c (Å)	
Hidrotalcita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,05	22,81	3R
Manasseita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,10	15,60	2H
Piroaurita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,11	23,41	3R
Esjogrenita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,11	15,61	2H
Estictita	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,10	23,40	3R
Barbetonita	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,10	15,60	2H
Tacovita	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,03	22,59	3R
Reevesita	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,08	23,05	3R
Meixnerita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3,05	22,92	3R
Coalingita	$\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,12	37,50	3R

Fonte: (DRITS et al., 1987 apud VACCARI, 1998).

2.1.3 Propriedades e Aplicações

Os compostos do tipo hidrotalcita, ou LDHs, têm muitas aplicações práticas (Figura 4), os quais têm sido utilizados na sua forma natural ou, principalmente, após a calcinação (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

A razão para a potencial aplicação das hidrotalcitas como catalisadores deve-se à habilidade para preparar óxidos mistos de metais, através da decomposição térmica, em um nível atômico, ao invés de um nível de partículas. Deste modo, os LDHs são utilizados como materiais de transição na síntese de catalisadores (CREPALDI; VALIM, 1998; FROST et al., 2005).

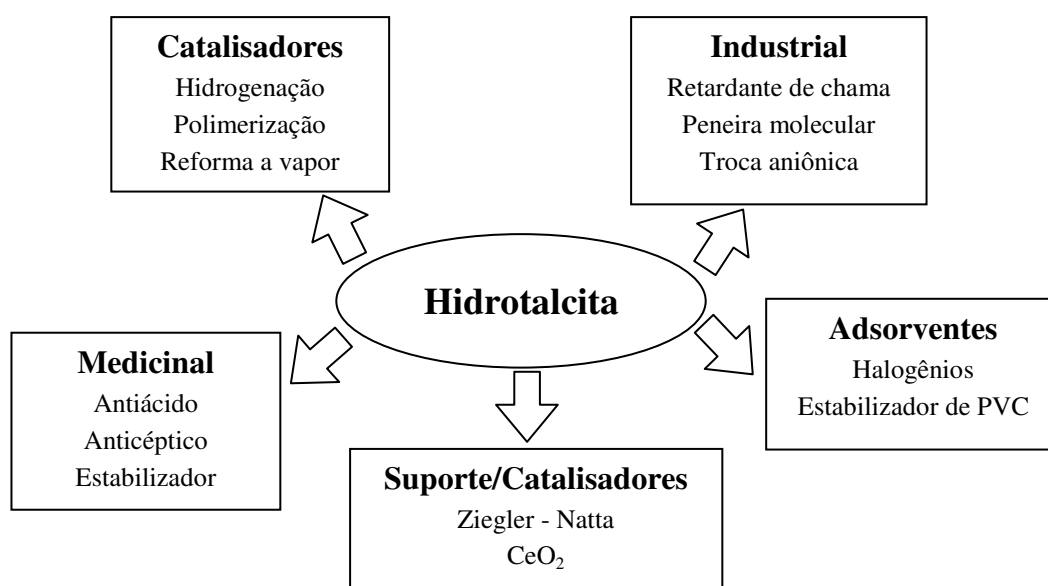


Figura 4 - Algumas áreas de aplicação dos compostos tipo hidrotalcita (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Os LDHs são os precursores mais promissores de catalisadores multicomponentes para muitas reações catalíticas de interesse industrial. Eles apresentam propriedades básicas pobres em comparação aos óxidos mistos obtidos pela decomposição térmica (VACCARI, 1998). As propriedades mais interessantes dos óxidos obtidos por calcinação são as seguintes:

- Área superficial elevada;
- Propriedades básicas;

- Formação de misturas homogêneas de óxidos com tamanho de cristais muito pequeno, estáveis em tratamentos térmicos, que pela redução formam cristalitos metálicos pequenos e termicamente estáveis;
- O "efeito memória", o qual permite a reconstrução, sob condições brandas, da estrutura original da hidrotalcita, quando os óxidos obtidos pela calcinação entrarem em contato com uma solução aquosa contendo vários ânions (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991);
- Capacidade de troca aniônica (CREPALDI; VALIM, 1998).

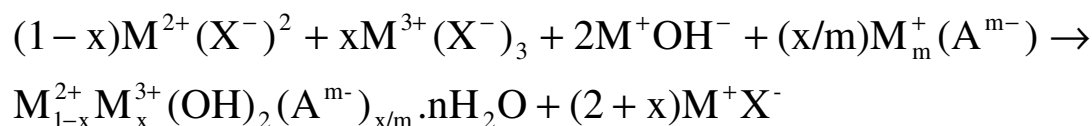
As propriedades catalíticas dos óxidos mistos dependem fortemente da composição dos metais constituintes e do método de preparação (CARJA et al., 2003).

2.1.4 Métodos de síntese dos compostos tipo hidrotalcita

A síntese direta de LDHs pode ser realizada por vários métodos, como coprecipitação ou método sal-base (pH constante ou variável), troca aniônica, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, síntese eletroquímica, síntese sol-gel e síntese com o uso de micro-ondas (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000; RODRIGUES, 2007).

O método de coprecipitação é o método de síntese mais comum para a preparação de compostos do tipo hidrotalcita (CREPALDI; VALIM, 1998; de ROY; FORANO; BESSE, 2001). Duas variações deste método podem ser utilizadas, dependendo das condições adotadas quanto ao controle de pH durante a etapa de precipitação. No primeiro caso o pH não é controlado e a síntese é conduzida em pH variável, ao passo que no segundo caso o pH é mantido constante durante a precipitação (CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000).

A reação química que ocorre quando se utiliza este método está representada abaixo (CREPALDI; VALIM, 1998):



onde: M^+ ... cátion monovalente;
 M^{2+} ... cátion divalente;
 M^{3+} ... cátion trivalente;
 X^- ... ânion monovalente;
 A^{m-} ... ânion intercalado com carga m-;
x ... razão entre os cátions di e trivalente;
n ... número de moléculas de água intercaladas.

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado (REICHLE, 1986). Miyata (1980) sintetizou um LDH através de coprecipitação seguida por tratamento hidrotérmico para facilitar a cristalização, fornecendo, desta forma, informação mais precisa sobre a estrutura e as propriedades físico-químicas do material.

Para a síntese por coprecipitação a pH constante adiciona-se ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina. Em relação à coprecipitação a pH variável, este método tem como desvantagem o aparato mais oneroso a ser utilizado, e como vantagens a maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições. Assim como a obtenção de materiais com propriedades mais interessantes do ponto de vista tecnológico: maior cristalinidade, partículas menores, maior área superficial e maior diâmetro médio de poros (CREPALDI; VALIM, 1998; CREPALDI; PAVAN; VALIM, 2000).

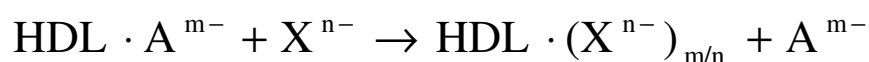
O pH da coprecipitação tem um efeito crucial sobre a composição química, estrutura e propriedades texturais das fases (FORANO et al., 2006). Para que a coprecipitação ocorra, é necessária a realização das precipitações em condições de supersaturação. Normalmente as condições de supersaturação são alcançadas pelo método físico (evaporação) ou químico (variação de pH). Para a preparação de compostos tipo hidrotalcita, o método da variação de pH tem sido o mais utilizado. Neste método, é necessário precipitar com um pH maior ou igual ao pH em que os hidróxidos mais solúveis precipitam. Em pH entre 8 e 10, praticamente todos os hidróxidos de metais são precipitados (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

A coprecipitação pode ser conduzida a baixa ou elevada supersaturação. A supersaturação elevada fornece materiais menos cristalinos devido ao elevado número de núcleos de cristalização (VACCARI, 1998).

Condições de supersaturação baixa, geralmente, dão origem a precipitados que são mais cristalinos em relação aos obtidos nas condições de supersaturação alta, porque neste último caso a taxa de nucleação é maior do que a taxa de crescimento de cristais. Um grande número de partículas é obtido, as quais, no entanto, são geralmente de tamanho pequeno (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Pelo método de troca aniônica, o íon carbonato presente no espaço interlamelar da hidrotalcita pode ser substituído por outros ânions, e a espessura da camada é determinada pelo raio iônico do ânion (MIYATA, 1980).

Um dos métodos de troca iônica é o processo representado esquematicamente a seguir:



Neste processo, o precursor LDH contendo ânions monovalentes, como o cloreto, nitrato ou perclorato, os quais são trocados mais facilmente, pois apresentam fracas interações de força eletrostática com as lamelas (HE et al., 2006; MOYO, 2009), são colocados em suspensão juntamente com o ânion de interesse. O ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (FILHO, 2009) e também deve ser a espécie presente em maior concentração na solução, além de ter grande afinidade pela argila (ANDRADE, 1997).

2.1.5 Fatores que influenciam a síntese de compostos do tipo hidrotalcita

A síntese de materiais do tipo hidrotalcita pode ser influenciada por vários fatores, como pH, método de precipitação, concentração de reagentes, temperatura de envelhecimento e secagem, os quais podem influenciar diretamente na formação e distribuição de micro, meso e macroporosa, e conseqüentemente em suas aplicações (VILLANUEVA, 2005).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros considerados importantes na precipitação de argilas aniônicas, juntamente com os fatores estruturais. Segundo Vaccari (1998), um parâmetro muito importante é o pH em que a precipitação ocorre, assim como o método da variação do pH, os quais podem modificar tanto a natureza quanto as propriedades dos sólidos obtidos. A precipitação em temperaturas mais baixas é necessária para prevenir a formação de outras fases. Assim, normalmente se opta por uma precipitação a baixa temperatura seguida de um tratamento hidrotérmico para a cristalização do material (PEREIRA, 2009).

Este tratamento hidrotérmico é um dos fatores que afeta a área superficial dos LDHs. Outros fatores que tem influência na área superficial são o tempo utilizado para este tratamento, a velocidade de adição (na coprecipitação e no método do sal-óxido) e a concentração das soluções utilizadas. Estes fatores afetam a coagulação, a forma e a porosidade das partículas formadas, e assim têm influência sobre a área superficial do produto (CREPALDI; VALIM, 1998).

Tabela 2 - Fatores que influenciam a síntese de argilas aniônicas (VACCARI, 1998).

Variáveis estruturais	Variáveis de preparação
Tamanho do cátion	pH
Valor de x^*	Método de precipitação
Estereoquímica do cátion	Concentração de reagente
Mistura de cátion	Temperatura e agitação
Natureza do ânion	Lavagem e secagem
	Presença de impurezas

* onde x é a razão entre os cátions di e trivalentes.

2.1.6 Compostos tipo hidrotalcita pilarizada com polioxometalatos

Segundo a definição de Crepaldi e Valim (1998):

Alguns hidróxidos duplos lamelares são parte ou precursores de uma família mais geral de compostos, designados como estruturas lamelares pilarizadas (PLS, *pillared layered structures*) (Figura 5). PLS apresentam nanoestruturas constituídas pela ligação química de moléculas ou colóides em um “hospedeiro” interlamelar. Estes materiais exibem uma notável gama de propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, iônicas, ópticas e magnéticas. As PLS podem ser utilizadas como pó, em forma granulada, suportados em filmes, usados diretamente como filmes e ainda serem dispersos em uma matriz sólida ou líquida.

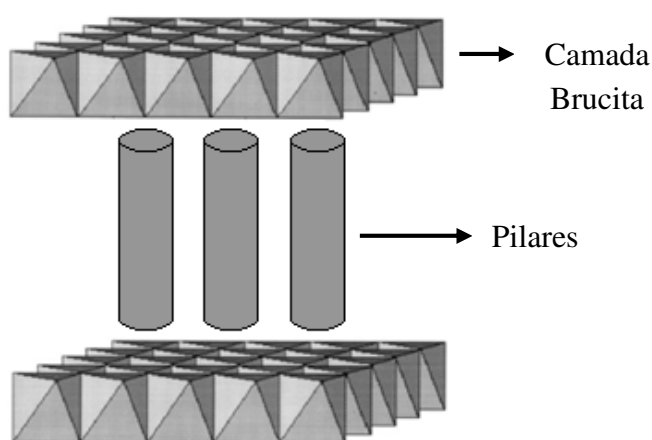


Figura 5 - Representação esquemática das estruturas lamelares pilarizadas (RIVES; ULIBARRI, 1999, adaptado).

Os compostos tipo hidrotalcita apresentam alta capacidade de trocar os ânions interlamelares, o que possibilita a síntese de materiais com uma grande variedade de composições químicas (del ARCO et al., 2000).

A intercalação de ânions contendo metal no espaço interlamelar de LDHs tem como vantagem a incorporação de, pelo menos, um terceiro componente metálico no óxido misto obtido pela decomposição térmica (RIVES; ULIBARRI, 1999).

A capacidade de troca iônica e o uso de polioxometalatos como agentes pilarizantes têm levado à formação de LDHs pilarizados. Estes são materiais termicamente estáveis com interessantes propriedades texturais (KOOLI; RIVES; ULIBARRI, 1995).

Entretanto, a alta densidade de carga associada aos LDHs sugere que pode haver alguma dificuldade de intercalação de grandes espécies, sendo necessário o uso de estratégias de preparação. A primeira estratégia descrita na literatura para fazer a síntese de LDH pilarizado faz uso do fato de que ânions cloreto ou nitrato sejam significativamente mais fáceis de deslocar do que o ânion carbonato (CHIBWE; JONES, 1989). Por exemplo,

Kwon, Tsigdinos e Pinnavaia (1988) obtiveram LDHs pilarizados com polioxometalatos através da troca aniônica de precursores LDHs intercalados com cloretos.

Uma segunda estratégia foi descrita por Drezdson (1988) que sintetizou LDHs pilarizados com polioxometalatos, preparando primeiramente um precursor de LDH pilarizado com um grande ânion orgânico que posteriormente é trocado com o polioxometalato adequado em condições levemente ácidas.

Um procedimento simples para a síntese de LDHs com pilares de polioxometalatos exige apenas a exposição direta de um precursor calcinado – solução sólida de óxidos mistos – a uma solução da espécie de pilarização. Este precursor é regenerado para a estrutura de LDH (tipicamente hidrotalcita) após a reação hidrotérmica com a solução contendo o ânion de pilarização (CHIBWE; JONES, 1989; NARITA; KAVIRATNA; PINNAVAIA, 1993).

Narita, Kaviratna e Pinnavaia (1993) realizaram a primeira síntese direta de LDH pilarizado com polioxometalato através do método de coprecipitação, o qual apresenta a vantagem de se preparar rapidamente uma grande quantidade de material.

2.1.7 *Hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas*

Bhattacharyya, Hall e Barnes (1995) prepararam e caracterizaram hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas (LDHs de Mg-Al intercalados com vanadatos) para introduzir uma função de oxidação em argilas. A síntese direta utilizada foi baseada no fato de que vários ânions oligovanadatos são formados sucessivamente em soluções aquosas em função do pH. O interesse nestes materiais decorre do seu uso potencial como catalisadores, como, por exemplo, na conversão de hidrocarbonetos (TWU; DUTTA, 1990).

A intercalação de ânions estruturais contendo ânions metálicos em um estado de oxidação elevado (por exemplo, decavanadato) modifica as propriedades catalíticas dos LDHs, devido ao desenvolvimento de sítios ácidos e redox e, em alguns casos, microporosidade interlamelar. Os pilares entre as camadas podem, eventualmente, aumentar a estabilidade térmica dos LDHs (del ARCO et al., 2005).

O estado de oxidação +5 do vanádio é um dos mais importantes estados de oxidação em solução aquosa deste elemento. As espécies de óxidos de vanádio são fortemente dependentes do pH e da concentração de vanádio na solução (Figura 6). Por exemplo, para soluções aquosas 0,1 M, em pH 10, as espécies majoritárias são os ânions pirovanadato ($V_2O_7^{4-}$), e em pH 8, as espécies metavanadato ($V_4O_{12}^{4-}$) tornam-se predominantes (SADOC et al., 2007; WECKHUYSEN; KELLER, 2003).

Em ambos os lados da escala de pH (Figura 6), as espécies monoméricas de VO_2^+ e VO_4^{3-} são predominantes em soluções diluídas. O aumento da concentração de vanádio, especialmente para a solução ácida, leva à polimerização das espécies (SADOC et al., 2007; WECKHUYSEN; KELLER, 2003).

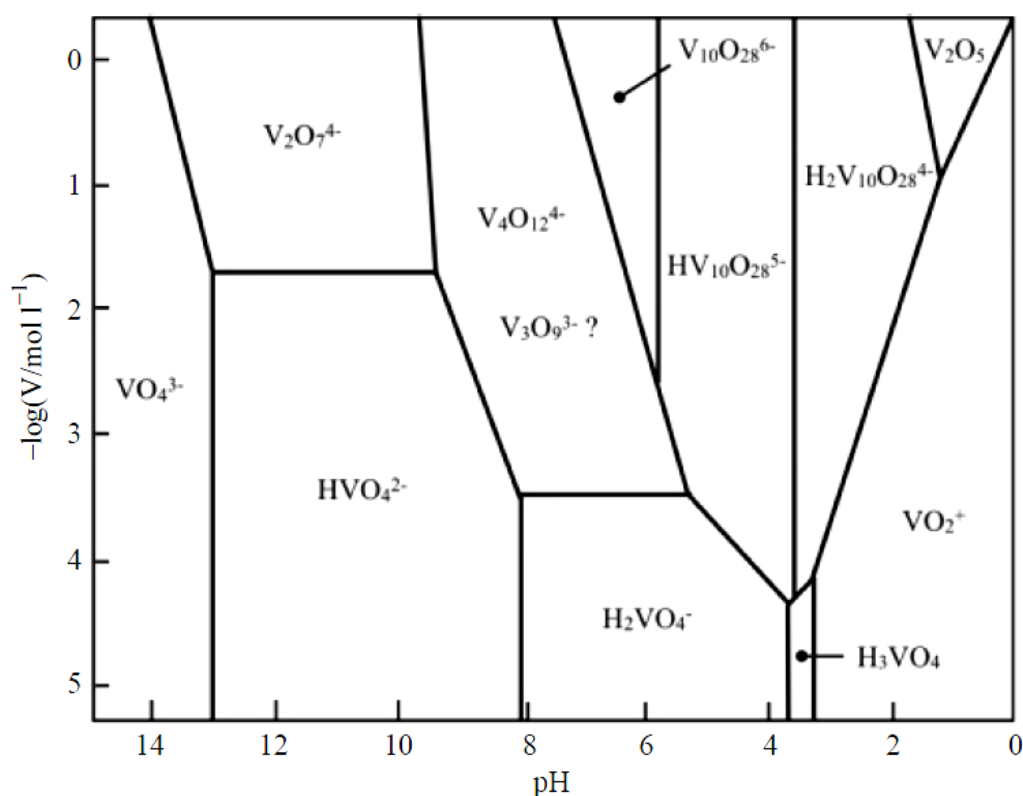


Figura 6 - Regiões de estabilidade de vários vanadatos e polivanadatos como uma função do pH e da concentração de vanádio em solução aquosa (SADOC et al., 2007).

Em relação aos LDHs intercalados com vanadatos, Rives e Ulibarri (1999) concluíram que em pH 10 (solução 0,1 M) as espécies interlamelares são os ânions $V_2O_7^{4-}$, com o eixo V-V paralelo às camadas, juntamente com moléculas de água; em pH 5-6 a espécie intercalada é o ânion $V_4O_{12}^{4-}$, o qual leva a um espaçamento basal semelhante ao $V_2O_7^{4-}$ (Figura 7).

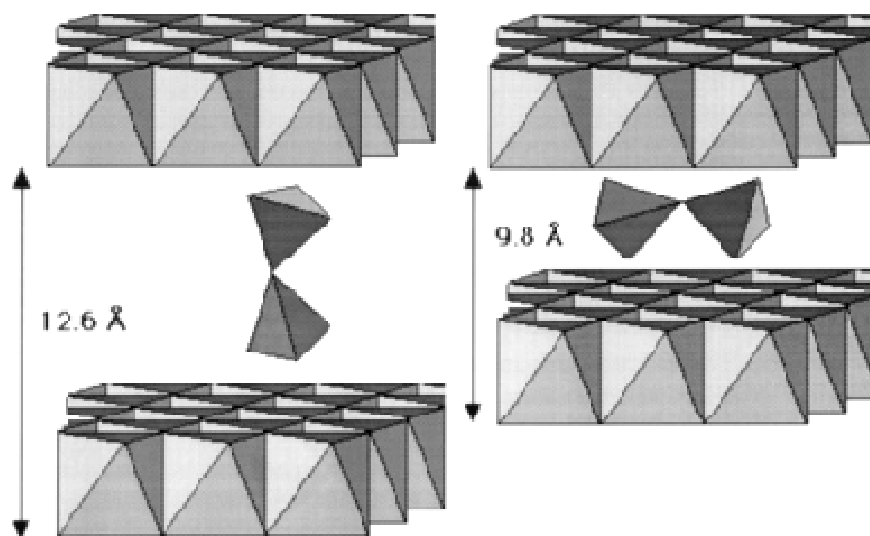


Figura 7 - Duas possíveis orientações do ânion $V_2O_7^{4-}$ intercalado em LDHs (RIVES; ULIBARRI, 1999).

Os ânions $V_2O_7^{4-}$ e $HV_2O_7^{3-}$ são constituídos por dois tetraedros $[VO_4]$ partilhando um vértice, e no espaço interlamelar, dois arranjos diferentes são possíveis: um com a aresta V-V perpendicular às camadas tipo brucita, com espaçamento basal de 12,6 Å, e outro em que a aresta é paralela às camadas, com espaçamento basal de 9,8 Å (Figura 7) (RIVES; ULIBARRI, 1999).

A decomposição térmica de LDHs intercalados com vanadatos mostra que estes são estáveis em temperaturas elevadas. A grande estabilidade térmica destes ânions intercalados torna estes materiais de grande interesse, especialmente como catalisadores (CREPALDI; VALIM, 1998).

2.1.8 Estabilidade térmica das hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas

A decomposição térmica das hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas resulta na formação dos óxidos mistos V-Mg-Al (BLANCO; CARRAZÀN; RIVES, 2008). Após a calcinação das hidrotalcitas, os óxidos de vanádio são oxidados, principalmente, para o estado de oxidação +5 (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

A degradação térmica dos LDHs intercalados com vanadatos passa por três etapas principais.

A primeira etapa, em atmosfera inerte, corresponde à perda de água interlamelar da estrutura da hidrotalcita e da água adsorvida na superfície, em uma faixa de até aproximadamente 200°C.

Na segunda etapa, entre 200 até cerca de 450 °C, ocorre perda de massa devido ao processo de decomposição de parte das hidroxilas (desidroxilação) das camadas brucitas, formando um oxi-hidróxido duplo.

Em uma terceira etapa, na faixa de temperatura entre 450 e 750 °C, ocorre perda de massa devido à decomposição do restante das hidroxilas, formando óxidos simples, MgO e diferentes tipos de vanadatos (estes na região interlamelar), e um óxido duplo de magnésio e alumínio (espinélio $MgAl_2O_4$), ocasionando o colapso da estrutura lamelar (BHATTACHARYYA; HALL; BARNES, 1995; CARJA; DELAHAY, 2004; CREPALDI; VALIM, 1998; dos REIS, 2009; FROST et al., 2005; MALHERBE et al., 1998).

Nesta etapa, também ocorrem as transformações dos oxovanadatos interlamelares (CARJA; DELAHAY, 2004). As espécies de MgO e vanadatos formadas pela decomposição térmica das hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas podem reagir rapidamente formando as fases de pirovanadato (α - $Mg_2V_2O_7$) e ortovanadato de magnésio ($Mg_3V_2O_8$), de forma preferencial nas temperaturas de 450 e 650 °C, respectivamente (TWU; DUTTA, 1990; WACHS, 2011).

Isto pode explicar a importância da temperatura de calcinação dos catalisadores em promover a fase responsável pela reação catalítica que se deseja obter.

Os óxidos mistos formados pela decomposição térmica das hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas apresentam muitas aplicações catalíticas importantes, como a reação de desidrogenação oxidativa do propano (ODP) para a produção de propeno (BAHRANOWSKI et al., 1999; BLANCO; CARRAZÀN; RIVES, 2008; DULA et al., 2002), desidrogenação do etilbenzeno a estireno (CARJA et al., 2003; MALHERBE et al., 1998), desidrogenação oxidativa do n-butano para a formação de buteno (NIETO; DEJOZ; VAZQUEZ, 1995), redução catalítica e seletiva do NO pelo NH_3 (CARJA; DELAHAY, 2004), entre outras aplicações.

2.1.9 Fases cristalinas dos óxidos mistos V-Mg-O

Diferentes fases cristalinas podem ser observadas em catalisadores contendo vanádio e magnésio: espécies isoladas tetraédricas (VO_4) da fase de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (ortovanadato de magnésio), $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (pirovanadato de magnésio) e MgV_2O_6 (metavanadato de magnésio) (CARRAZÁN et al., 1996; DIAS et al., 2010; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Além destas fases, as espécies isoladas de VO_4 distorcidos superficiais podem coexistir em amostras contendo V e Mg, assim como o pentóxido de vanádio (V_2O_5) (BLASCO et al., 1995; CARRAZÁN et al., 1996; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

As espécies monoméricas de VO_4 altamente dispersas na superfície são formadas por uma ligação terminal $\text{V}=\text{O}$ (vanadila) e três pontes $\text{V}-\text{O}-\text{M}$ (onde M representa o suporte metálico) (Figura 8a) (DIAS et al., 2010; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

As unidades de VO_4 isoladas estão presentes na fase cristalina de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, e podem ser encontradas em materiais contendo baixas concentrações de óxidos de vanádio na superfície (DIAS et al., 2010; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Em óxidos mistos contendo V e Mg obtidos a partir dos precursores LDHs, as principais espécies formadas são de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, embora também sejam encontradas as espécies de $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (BLASCO; NIETO, 1997; DIAS et al., 2010).

Na fase de $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, as unidades de V_2O_7 são formadas por dois tetraedros de VO_4 distorcidos compartilhando o vértice. A unidade de V_2O_7 é formada por uma ligação terminal $\text{V}=\text{O}$, uma ligação $\text{V}-\text{O}-\text{M}$ e duas pontes $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (Figura 8b). A condensação das espécies monoméricas (tetraedros de VO_4) para formar cadeias poliméricas ($\text{V}-\text{O}-\text{V}$) ocorre conforme se aumenta a quantidade de óxidos de vanádio na superfície (BALTES et al., 2001b; CARRAZÁN et al., 1996; KELLER et al., 2005; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Em quantidades muito elevadas de óxidos de vanádio, uma fração destas espécies está presente em uma coordenação octaédrica (unidades de VO_6 presentes na fase de MgV_2O_6), cujas unidades podem se agregar para formar aglomerados amorfos e cristalinos de V_2O_5 (CARRAZÁN et al., 1996; WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

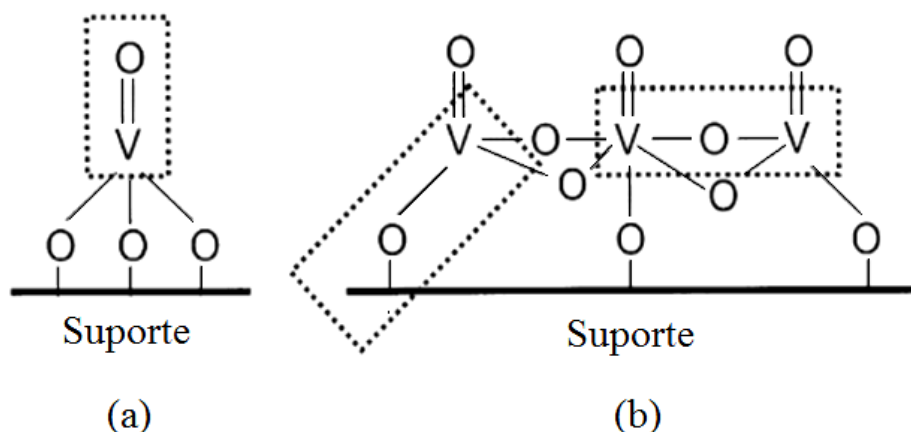
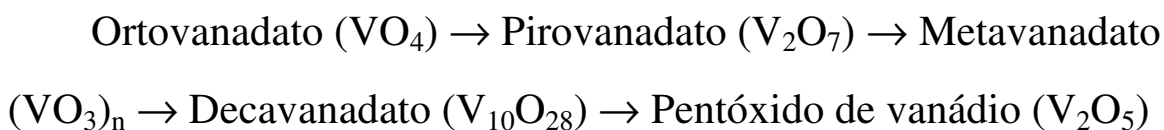


Figura 8 - Três possíveis ligações V-O (a) espécies monoméricas VO₄ e (b) espécies poliméricas VO₄ caracterizadas pelas ligações V=O, V-O-V e V-O-M (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Em geral, a seguinte sequência de formação é observada quando se aumenta a concentração de óxido de vanádio na superfície dos suportes (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003):



Outro fator que leva à polimerização das espécies de óxidos de vanádio é a área superficial dos suportes. Em materiais com área superficial elevada, as espécies de óxidos de vanádio são menos polimerizadas, por causa da maior área superficial para acomodar as espécies de monovanadatos, o que aumenta a dispersão destas espécies na superfície dos catalisadores (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Os três tipos de ligações presentes nas espécies de óxido de vanádio (V=O, V-O-V e V-O-M) (Figura 8) podem estar associados à atividade dos catalisadores (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

2.2 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

A reação de decomposição do isopropanol é uma das reações típicas para investigar as propriedades ácidas e/ou básicas de óxidos mistos (GERVASINI; AUROUX, 1991).

Esta conduz às reações de desidratação, formando propeno e éter diisopropílico, e desidrogenação, com formação de acetona (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).

A formação de propeno, pela reação de desidratação, tem sido relacionada aos sítios ácidos. Entretanto, estudos têm demonstrado que as propriedades básicas de alguns óxidos também desempenham um papel importante nestas reações (LUY; PARERA, 1986).

Os produtos de desidratação do isopropanol são formados a partir de três mecanismos de eliminação (E_i): E_1 , E_{1B} e E_2 (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).

A formação de propeno pode ocorrer pelo mecanismo E_1 , através de sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Este produto também pode ser formado pelo mecanismo E_{1B} , o qual necessita de forças de sítios ácidos e básicos desbalanceadas, ou seja, sítios básicos fortes e sítios ácidos fracos de Lewis, e, principalmente, pelo mecanismo E_2 , através de sítios ácidos e básicos, ambos de força média ou alta, produzindo concomitantemente éter diisopropílico (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).

Pelo mecanismo E_{1B} , também ocorre a reação de desidrogenação do isopropanol, formando acetona, através de sítios básicos fortes e tendo carbânions como intermediários (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997). A formação de acetona também pode ser formada através de sítios redox (YOUSSEF; KHALIL; GIRGIS, 1992).

As reações de decomposição do isopropanol, para cada mecanismo mencionado anteriormente, podem ser visualizadas pela Figura 9.

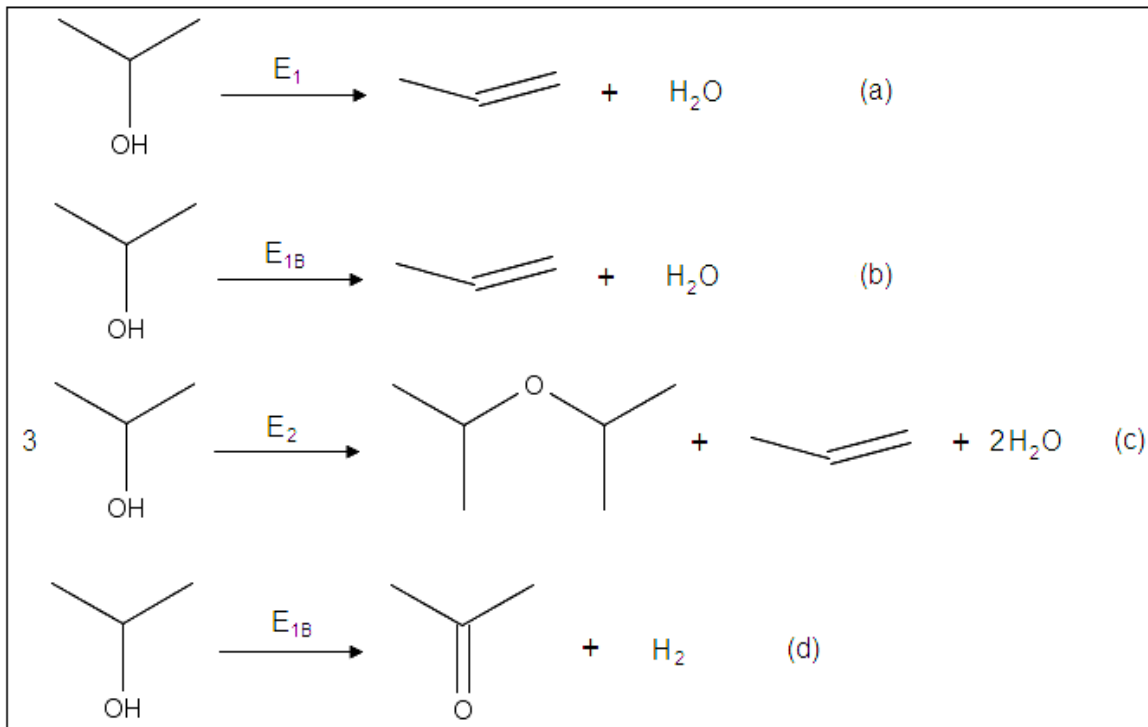


Figura 9 - Reações da decomposição do isopropanol sobre catalisadores ácidos e básicos. As reações de desidratação estão representadas pelas letras (a), (b) e (c). A reação de desidrogenação é representada pela letra (d).

3 OBJETIVOS

Os objetivos principais desse projeto foram:

- Preparar óxidos mistos V-Mg-Al, obtidos a partir dos precursores tipo hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas, pelos métodos de coprecipitação e troca aniônica, para serem utilizados como catalisadores;
- Caracterizar os precursores hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas, através das análises relacionadas a seguir:
 - Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) - para avaliar a estabilidade térmica das amostras;
 - Difractometria de raios X (XRD) - com o objetivo de identificar a estrutura cristalina;
- Caracterizar as amostras de óxidos mistos V-Mg-Al através das seguintes técnicas:
 - Adsorção de nitrogênio - para a obtenção da área específica superficial, do volume de poros e da distribuição de volume de poros;
 - Difractometria de raios X (XRD) - com o objetivo de identificar tanto a estrutura quanto as fases cristalinas existentes;
 - Espectroscopia Raman - a fim de se identificar as ligações químicas das moléculas;
 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) - para obter a informação sobre as estruturas geométricas e químicas das espécies presentes nas amostras;
 - Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis (UV-vis DRS) - a qual fornece informações sobre os estados de oxidação do vanádio;
 - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM) - para identificar a morfologia das amostras;
 - Redução à temperatura programada (TPR) - com o objetivo de estudar a redutibilidade do vanádio e conhecer a temperatura máxima de redução;
 - Reação de decomposição do isopropanol - para avaliar as propriedades ácidas e/ou básicas superficiais das amostras V-Mg-Al;

- Avaliar o efeito promotor do vanádio sobre os hidróxidos duplos lamelares de Mg e Al, investigando suas propriedades ácidas e/ou básicas através da reação de decomposição do isopropanol.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

4.1.1 Gases

Os gases usados, tanto nas medidas de atividade catalítica quanto em tratamentos em atmosfera controlada, foram fornecidos pela empresa Air Liquide e White Martins. Os tipos, características e usos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Especificações dos gases utilizados.

Gás	Qualidade (pureza %)	Utilização
Oxigênio	99,9999	Medidas de atividade
Hélio	99,999	Medidas de atividade
Nitrogênio	99,99	Medidas de atividade

4.1.2 Líquidos

Na preparação dos catalisadores mediante impregnação do suporte com sais solúveis, utilizou-se água destilada e desmineralizada, ambas obtidas em um equipamento da Fisatom, sendo o destilador tipo pilsen, modelo 522 e o desmineralizador de água, modelo 670D. No processo de obtenção da água desmineralizada, a água bruta é primeiramente filtrada num filtro com cartucho constituído de celulose polidora de algodão e com resina melamínica para a remoção de areia, barro, ferrugem e sedimentos. A água filtrada é destilada e posteriormente guardada em um reservatório próprio. Em seguida, a água destilada é filtrada com cartucho de carvão ativado, a fim de retirar a maioria dos corpos orgânicos, cloro e odores. A água desmineralizada é obtida através de processo

físico/químico, pela passagem de água destilada por resinas trocadoras de íons. A troca iônica se faz quando a água destilada entra em contato com as resinas e essas retiram as impurezas dissolvidas, tornando-a quimicamente pura e própria para uso na preparação dos catalisadores.

Para as medidas de atividade catalítica, o reagente utilizado foi o isopropanol (Merck, 99,7%).

4.1.3 Sais precursores

Os sais precursores utilizados na preparação do catalisador estão descritos abaixo.

- Método de coprecipitação:
 - Metavanadato de sódio - NaVO_3 (PA Merck);
 - Nitrato de alumínio nonahidratado - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (PA Vetec);
 - Nitrato de magnésio hexahidratado - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PA Vetec).

- Método de troca aniônica:
 - Nitrato de sódio - NaNO_3 (PA Vetec);
 - Metavanadato de sódio - NaVO_3 (PA Merck);
 - Nitrato de alumínio nonahidratado - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (PA Vetec);
 - Nitrato de magnésio hexahidratado - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PA Vetec).

4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os precursores do tipo hidrotalcita pilarizada com vanádio foram preparados a partir do método de coprecipitação a pH variável, segundo o método descrito por Bhattacharyya, Hall e Barnes (1995), e pelo método de troca aniônica (Zheludkevich et al., 2010).

4.2.1 Método de coprecipitação

O processo para obtenção dos catalisadores, pelo método de coprecipitação, está representado pela Figura 10. Através deste método foram preparados os precursores com as seguintes fórmulas químicas:

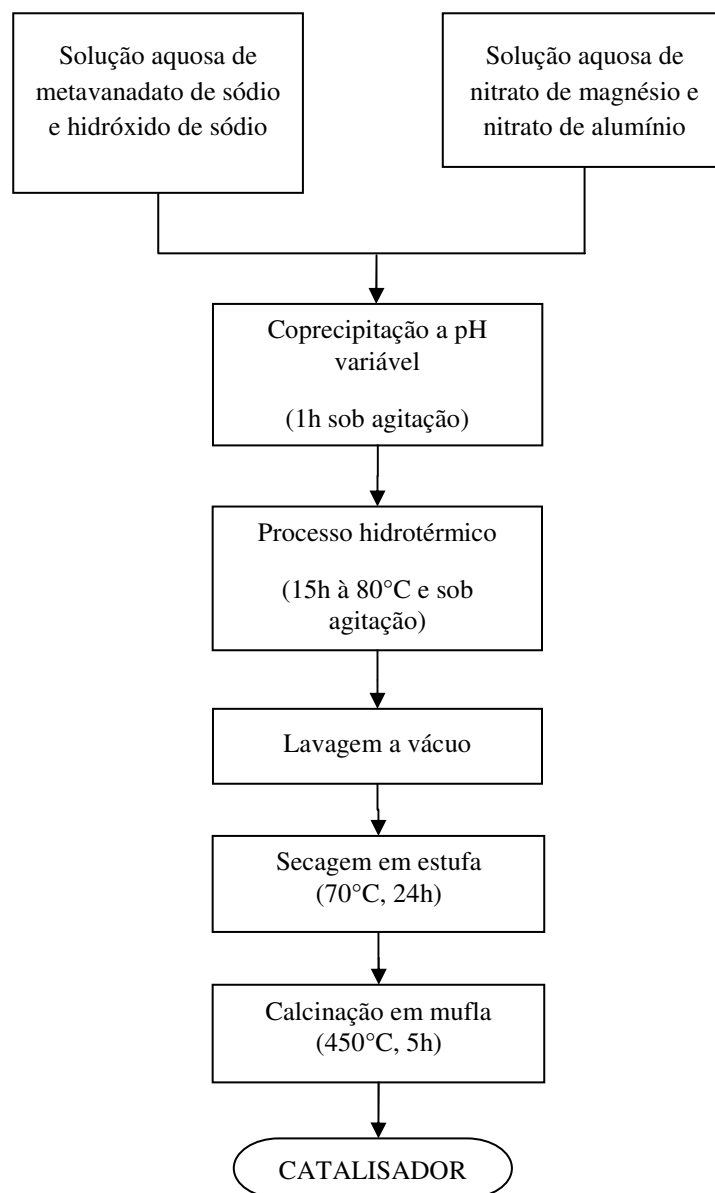
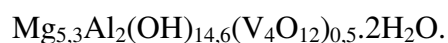
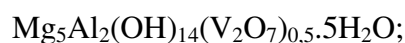


Figura 10 - Etapas do processo de produção dos catalisadores pelo método de coprecipitação.

4.2.1.1 Preparação do precursor $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{V}_2\text{O}_7)_{0,5}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Primeiramente foram preparadas duas soluções para a produção do precursor. A primeira solução foi preparada misturando-se 275 mL de água deionizada e desgaseificada, com 12,2 g (0,1 mol) de metavanadato de sódio e 28,048 g (0,7 mol) de hidróxido de sódio em pellets.

Uma segunda solução foi preparada a partir de 200 mL de água deionizada e desgaseificada, 51,28 g (0,2 mol) de nitrato de magnésio e 37,51 g (0,1 mol) de nitrato de alumínio.

Em um balão de fundo redondo de 500 mL com três gargalos, equipado com termômetro, condensador de refluxo e agitador mecânico, foi adicionada a solução de metavanadato de sódio e hidróxido de sódio.

A segunda solução, contendo os sais de nitrato de magnésio e nitrato de alumínio, foi adicionada em gotas à primeira solução durante uma hora, enquanto manteve-se a agitação constante, até a obtenção de pH igual a 10,8.

Após a adição ter se completado, realizou-se um tratamento hidrotérmico, pelo qual a mistura gelatinosa foi aquecida a 80 °C por 15 horas, através de uma manta de aquecimento. O material resfriado foi então filtrado, lavado repetidamente com água deionizada e desgaseificada e submetido à secagem em estufa de um dia para o outro a uma temperatura de 70 °C.

4.2.1.2 Preparação do precursor $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{HV}_2\text{O}_7)_{0,67}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

A primeira solução foi preparada misturando-se 275 mL de água deionizada e desgaseificada, com 12,2 g (0,1 mol) de metavanadato de sódio e 24,04 g (0,6 mol) de hidróxido de sódio em pellets. A segunda solução foi preparada a partir de 200 mL de água deionizada e desgaseificada, 51,28 g (0,2 mol) de nitrato de magnésio e 37,51 g (0,1 mol) de nitrato de alumínio.

Em um balão de fundo redondo de 500 mL com três gargalos, equipado com termômetro, condensador de refluxo e agitador mecânico, foi adicionada a solução de metavanadato de sódio e hidróxido de sódio.

A segunda solução foi adicionada em gotas à primeira solução durante uma hora, mantendo a agitação constante, até o pH atingir o valor de 8,8. Após adição da solução contendo os sais reagentes, realizou-se um tratamento hidrotérmico, pelo qual a mistura gelatinosa foi aquecida a 90 °C por 15 horas. O material resfriado foi então filtrado, lavado repetidamente com água deionizada e desgaseificada e submetido à secagem em estufa de um dia para o outro a uma temperatura de 70 °C.

4.2.1.3 Preparação do precursor $\text{Mg}_{5,3}\text{Al}_2(\text{OH})_{14,6}(\text{V}_4\text{O}_{12})_{0,5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para preparar a primeira solução, misturou-se 275 mL de água deionizada e desgaseificada, com 24,4 g (0,2 mol) de metavanadato de sódio e 24,04 g (0,6 mol) de hidróxido de sódio em pellets. Para a segunda solução, misturou-se 200 mL de água deionizada e desgaseificada, 51,28 g (0,2 mol) de nitrato de magnésio e 37,51 g (0,1 mol) de nitrato de alumínio.

Em um balão de fundo redondo de 500 mL com três gargalos, equipado com termômetro, pHmetro, funil de decantação e agitador mecânico, foi adicionada a solução de metavanadato de sódio e hidróxido de sódio.

A segunda solução foi adicionada em gotas à primeira solução durante uma hora, mantendo a agitação constante, até a obtenção de pH igual a 8,3. Em seguida, realizou-se um tratamento hidrotérmico, pelo qual a mistura gelatinosa foi aquecida a 90 °C por 15 horas. O material resfriado foi então filtrado, lavado repetidamente com água deionizada e desgaseificada e submetido à secagem em estufa de um dia para o outro a uma temperatura de 70 °C.

4.2.2 Método de troca aniônica

4.2.2.1 Preparação do precursor $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{V}_2\text{O}_7)_{0,5}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Pelo método de troca aniônica foi preparado o precursor $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{V}_2\text{O}_7)_{0,5}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, segundo o procedimento descrito a seguir e representado pela Figura 11.

Uma solução de 200 mL contendo 51 g de nitrato de magnésio e 37 g de nitrato de alumínio foi adicionada em gotas em 400 mL de uma solução de nitrato de sódio 0,25 M (pH = 14, ajustado com hidróxido de sódio em pellets). O pH da reação, de aproximadamente 10, foi mantido constante pela adição de hidróxido de sódio 2M. O tempo de reação foi de 90 min.

Após o fim da reação, a agitação foi mantida constante a 65 °C por 20h. O material obtido foi lavado e filtrado várias vezes com água deionizada. Nesta etapa, foi obtida a hidrotalcita intercalada com nitrato. Para a reação de troca aniônica, foi preparada uma solução de 275 mL contendo 12 g de vanadato de sódio. Esta solução foi dividida em duas partes.

A primeira parte foi adicionada ao precursor obtido e a suspensão foi mantida por 20 h, com agitação constante. Os produtos da reação foram então lavados e filtrados conforme descrito anteriormente.

A segunda parte da solução foi adicionada ao precipitado e o procedimento de substituição foi repetido. Finalmente, o precipitado foi lavado, filtrado e submetido à secagem em estufa durante 12 h a uma temperatura de 70 °C.

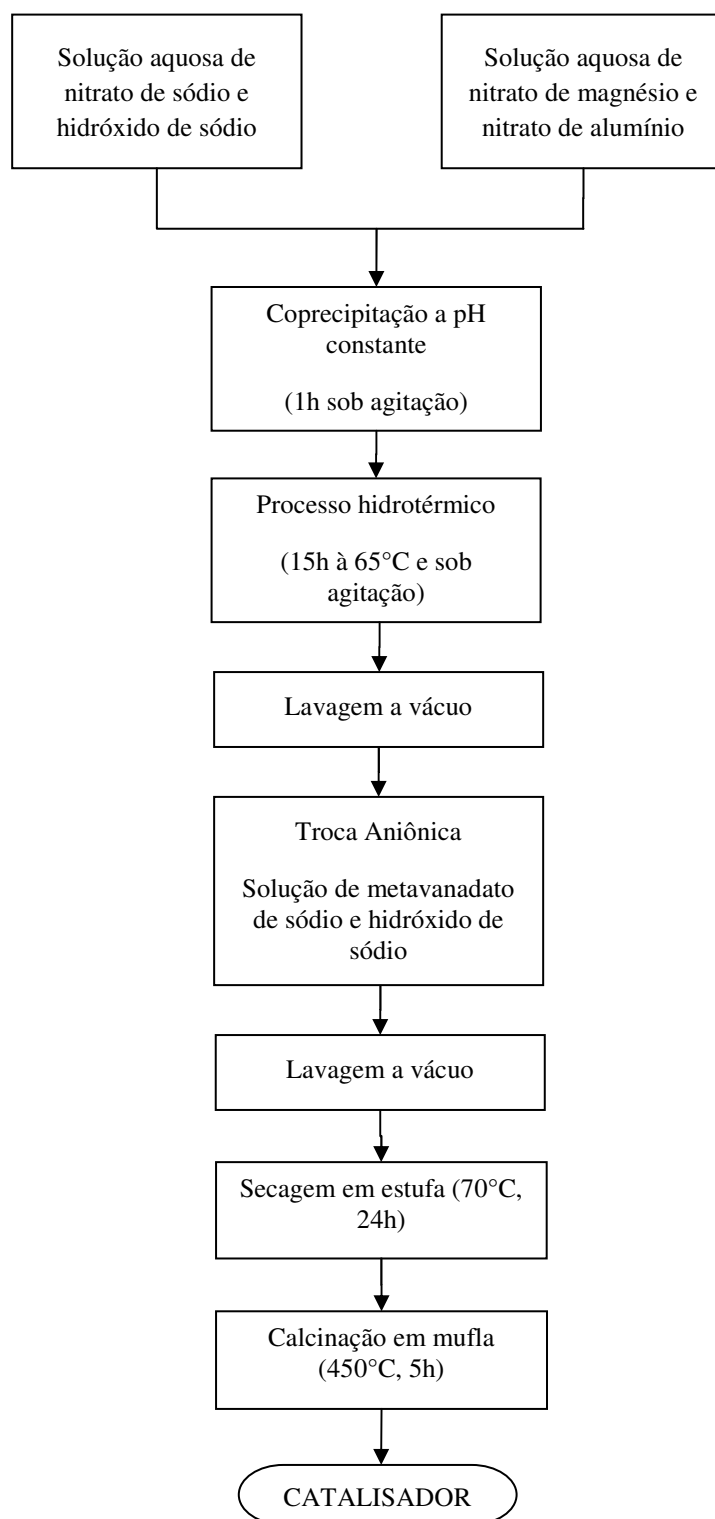


Figura 11 - Etapas do processo de produção do catalisador V-Mg-Al, pelo método de troca aniônica.

Todos os precursores obtidos foram calcinados a 450, 550 e 650 °C por 5h em mufla, obtendo-se assim os catalisadores de óxidos mistos V-Mg-Al.

O primeiro precursor, $Mg_5Al_2(OH)_{14}(V_2O_7)_{0,5} \cdot 5H_2O$, preparado pelo método de coprecipitação, foi designado por LDH-MgAl(V_2O_7)c. O segundo, constituído pela mesma fórmula do anterior e obtido pelo método de troca aniônica, foi chamado de LDH-MgAl(V_2O_7)t, e seu composto intermediário, de LDH-MgAl(NO_3). O terceiro precursor, $Mg_4Al_2(OH)_{12}(HV_2O_7)_{0,67} \cdot xH_2O$, foi designado como LDH-MgAl(HV_2O_7)c, e o quarto, $Mg_{5,3}Al_2(OH)_{14,6}(V_4O_{12})_{0,5} \cdot 2H_2O$, como LDH-MgAl(VO_3)c.

Desta forma, foram obtidas quatro séries de catalisadores, cada qual composta por três amostras calcinadas em temperaturas distintas (450, 550 e 650 °C).

As amostras foram identificados por MgAl(X)Yc ou MgAl(X)Yt, onde X representa o ânion de intercalação e Y a temperatura de calcinação. As letras *c* e *t* indicam os métodos de coprecipitação e troca aniônica, respectivamente.

4.3 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES

4.3.1 *Análise termogravimétrica (TG)*

Os precursores tipo hidrotalcita foram analisados quanto à estabilidade térmica, utilizando-se uma Termobalança Shimadzu, modelo TGA-50, com razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 900 °C e em cadinho de platina aberto. Utilizou-se atmosfera de nitrogênio como gás de arraste, com vazão de 50 mL.min⁻¹.

Através deste método foram obtidas as curvas TG, que indicam a variação de massa da amostra em função da temperatura, nas quais podem ser observados vários patamares (degraus), e também as curvas DTG (termogravimetria derivada), que mostram a derivada da variação de massa em relação ao tempo em função da temperatura. No método de DTG, são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG, nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às perdas de massa sofridas pela amostra, permitindo uma melhor visualização e distinção de diferentes etapas de degradação térmica. Estas curvas também indicam as temperaturas do instante inicial de cada etapa e do instante em que a velocidade de variação de massa é máxima (de OLIVEIRA, 2010; IONASHIRO, 2004).

A temperatura de início de degradação é obtida pela intersecção das tangentes da curva TG no momento da inflexão (de OLIVEIRA, 2010).

4.3.2 Adsorção de nitrogênio

A textura do sólido catalisador é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, bem como a quantidade destes. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica (BOND, 1962).

A adsorção gasosa de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ é rotineiramente utilizada na catálise heterogênea, para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2 e 50 nm, classificados como mesoporosos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados microporosos (FLORY, 1953).

A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais se extraem informações como: a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição de tamanhos de poros (GREGG; SING, 1982).

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa.

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m), requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL; SHIELDS, 1991). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), sendo P_0 a pressão de saturação do gás, de tal forma que:

$$V_a = f(P/P_0)_T \quad (4.3.2.1)$$

Conhecendo-se o volume de nitrogênio para formar a monocamada (V_m), a área de proteção da molécula de nitrogênio adsorvido (α), e o volume de 1 mol de nitrogênio (V^*), a área superficial (S_{BET}) do material estudado pode ser determinada pela equação:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot \alpha \cdot N_0}{V^* \cdot M} \quad (4.3.2.2)$$

onde: N_0 ... número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas.mol⁻¹);
 M ... massa molecular do adsorvente utilizado no ensaio.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, a fim de se determinar o volume de gás adsorvido (V_a) em função da pressão relativa, como descrito pela equação 4.3.2.1. O de maior destaque é o tratamento apresentado por Brunauer, Emmett e Teller (1938) (método de BET) para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

Segundo o modelo de BET, a equação 4.3.2.1 pode ser descrita por:

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \quad (4.3.2.3)$$

onde: V_a ... volume de gás adsorvido à pressão P ;
 P ... pressão absoluta;
 P_0 ... pressão de saturação do líquido adsorvido (N_2) à temperatura do ensaio;
 V_m ... volume de N_2 (STP) adsorvido sobre uma camada monomolecular do adsorvente;
 C ... constante dada por:

$$C = e^{\left(\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}\right)} \quad (4.3.2.4)$$

onde: E_1 ... calor de adsorção da primeira camada adsorvida;
 E_2 ... calor de liquefação do gás adsorvente;
 R ... constante universal dos gases;
 T ... temperatura em Kelvin (SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

As hipóteses contidas no modelo de BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões. Isso torna a equação 4.3.2.1 válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre

0,05 e 0,35. Nesse domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0-P)]$, em função de (P/P_0) , permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (4.3.2.5)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (4.3.2.6)$$

A área específica S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg), e considerando-se a adsorção do nitrogênio a $-196^\circ C$, tem-se:

$$S_{BET} = 4,35 \cdot V_m \quad (4.3.2.7)$$

As medidas de diâmetro e de volume de poros, por adsorção de nitrogênio, são feitas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histerese, que aparece nas curvas de adsorção/dessorção para sólidos porosos, e que corresponde respectivamente à condensação e à evaporação de adsorvato líquido nos poros. O modelo mais aceito, até hoje, para explicar a existência do ciclo de histerese é o de Cohan. Segundo este modelo, a condensação se faz preenchendo os poros radialmente, ou seja, a partir da periferia para o interior do poro, enquanto que a evaporação ocorre longitudinalmente, a partir da abertura do poro. Pela lei de Kelvin, vê-se que a condensação ocorre a uma pressão relativa maior que a evaporação, sendo essa última a que representa o verdadeiro equilíbrio (energia livre mais baixa). A equação básica que governa o fenômeno da condensação capilar é a lei de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta)}{r \cdot R \cdot T} \quad (4.3.2.8)$$

onde: V_L ... volume molar do líquido (gás condensado no capilar);
 γ ... tensão superficial;
 f ... fator que depende da forma de menisco formado pelo líquido;
 θ ... representa o ângulo sólido;

R ... constante universal dos gases;

T ... temperatura absoluta;

r ... raio médio de poros.

A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t , a qual pode ser determinada pela equação proposta por De Boer (SANTILLI; PULCINELLI, 1993):

$$\log_{10} \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{D}{t^n} + E \cdot e^{-F \cdot t} \quad (4.3.2.9)$$

onde: os coeficientes D , E , F e n são puramente empíricos, não tendo nenhum significado físico particular.

Assim, pode-se escrever a equação de Kelvin (4.3.2.8) de maneira modificada:

$$r = \frac{t + (2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta)}{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (4.3.2.10)$$

A partir dos valores de V e P/P_0 , obtidos experimentalmente, e dos raios de poros correspondentes, calculados pela equação 4.3.2.10, pode-se construir as curvas de distribuição de tamanhos de poros. Inúmeros métodos foram propostos, porém o descrito por Barrett, Joyner e Halenda (1951) (método de BJH) é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto às isotermas de adsorção quanto às de dessorção (GREGG; SING, 1982).

O método de BJH consiste basicamente em dividir a isoterma em k intervalos enumerados, a partir das pressões mais elevadas, no caso da dessorção. Assim, um intervalo k qualquer terá como pressões limites P_{k-1} e P_k e a evaporação de um volume V_k de gás. O valor médio de pressão de k e $k-1$ permite calcular a espessura t da camada adsorvida e o raio médio dos poros r em cada um dos intervalos. Com o auxílio destes valores, determina-se a área específica S_k ou de V_k em função de r_k , o que fornece as curvas de distribuição de tamanhos de poros.

As medidas de áreas superficiais, volume de poros e distribuição de volume de poros das amostras dos óxidos mistos foram realizadas em um equipamento da marca BEL,

modelo BELSORP-mini II, empregando-se a técnica de adsorção-dessorção física de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Previamente, as amostras foram tratadas *in situ* sob aquecimento à temperatura de 300°C por 3 horas, para retirar água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido.

Então, calculou-se a área superficial específica das amostras através do modelo de BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) de multicamadas do gás nitrogênio adsorvido fisicamente a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na amostra. O volume de poros e a distribuição de volume de poros foram determinados pelo método de BJH (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) que utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão.

A Figura 12 representa os seis tipos característicos das isotermas de adsorção e dessorção, e a Figura 13 representa os quatro tipos principais de histerese, correspondentes a diferentes estruturas de poros.

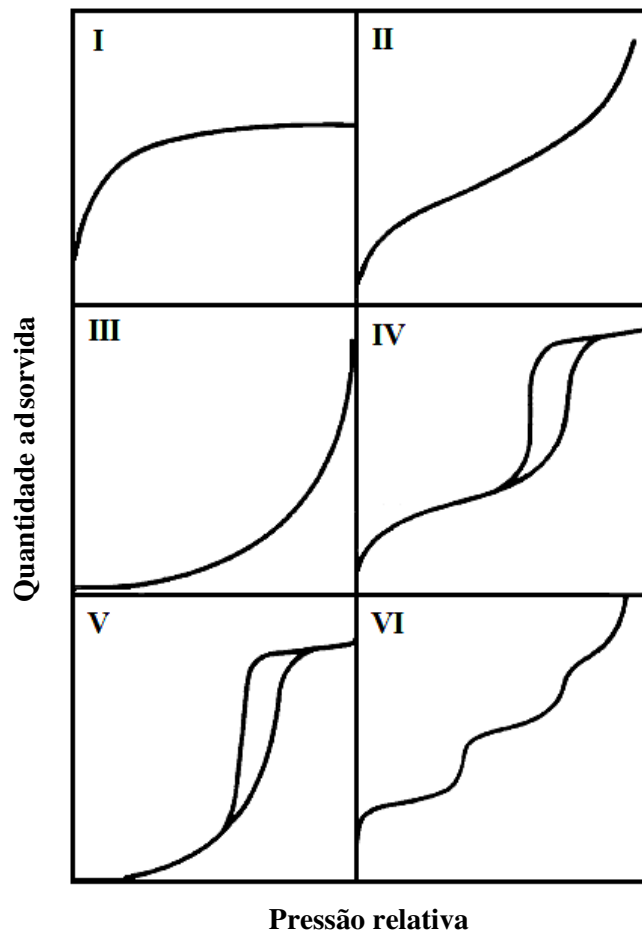


Figura 12 - Tipos de isotermas de adsorção e dessorção (SING et al., 1985, adaptado).

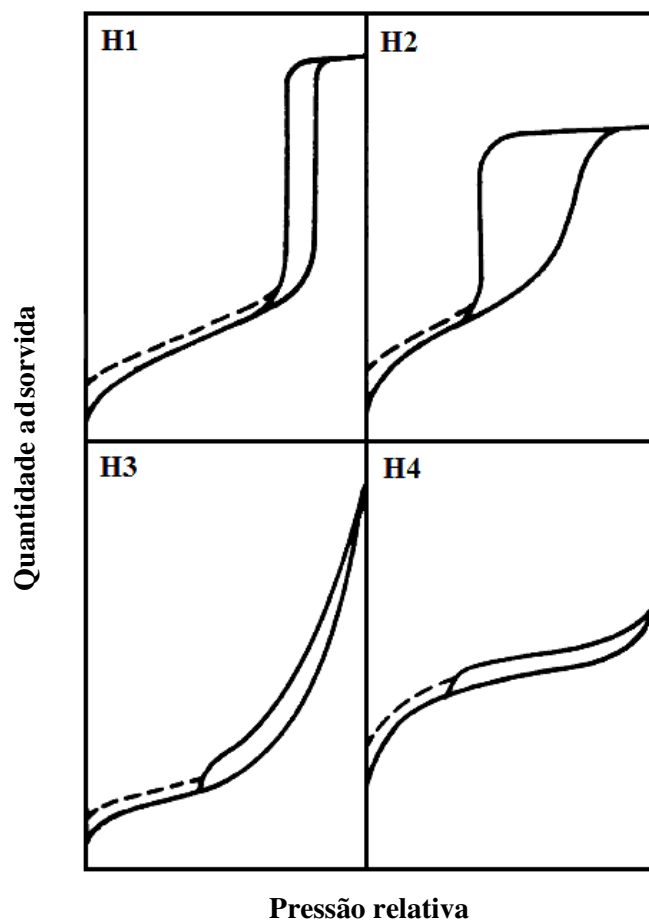


Figura 13 - Tipos de histerese (SING et al., 1985, adaptado).

4.3.3 Difractometria de raios X (Método dos póis)

A técnica de difração de raios X (XRD, *X-ray diffraction*) foi utilizada para a identificação da estrutura cristalina das hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas e identificação das fases cristalinas formadas nos catalisadores V-Mg-Al, obtidos após a calcinação dos compostos tipo hidrotalcita.

Esta técnica utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda λ . Alguns cristais presentes na amostra estão na posição de Bragg para uma dada família de planos cristalográficos, isto é, para uma incidência θ tal que obedece a seguinte fórmula (Lei de Bragg) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987):

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Å}) \quad (4.3.3.1)$$

onde: d ... distâncias entre os planos cristalinos;
 λ ... comprimento de onda dos raios X incidentes ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$);
 θ ... ângulo de Bragg (ângulo de incidência dos raios X).

As análises de difração de raios X foram realizadas empregando-se o método do pó, utilizando-se um equipamento da marca Seisert, modelo Isodebyefley 1001 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. O tubo de raios X foi operado na potência correspondente a 40 kV e 30 mA.

Os difratogramas de raios X foram obtidos aplicando-se um passo de $2\theta = 0,05^\circ$ (1 passo por segundo) com 2θ variando de 5 a 80° (para os precursores), e 10 a 80° (para os catalisadores).

As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*, 1978).

4.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que detecta as vibrações moleculares, proporcionando a identificação de ligações químicas e a informação sobre a estrutura molecular de compostos químicos. Este método baseia-se na detecção da luz espalhada por um material. Parte da luz é espalhada inelasticamente, ocasionando deslocamentos na frequência da radiação espalhada em relação à radiação incidente (SMITH; DENT, 2005).

A incidência de um feixe de luz monocromático sobre uma molécula pode ocasionar o espalhamento da luz. A maior parte da luz espalhada apresenta a mesma frequência que a radiação incidente, ou seja, o espalhamento é elástico, denominado espalhamento Rayleigh. Porém, uma pequena parte apresenta alterações nessa frequência, o que ocorre devido à interação da molécula com o fóton incidente, provocando mudanças nos níveis energéticos vibracionais (ou rotacionais) da molécula. O efeito da colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula é conhecido como espalhamento Raman (espalhamento inelástico da luz) (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005; SMITH; DENT, 2005).

Se o fóton espalhado tem uma frequência inferior ao fóton incidente, ocorre uma transferência de energia do fóton incidente à molécula, então esta retorna do estado de energia não permitido ao estado fundamental com energia maior do que tinha inicialmente. O fóton é espalhado com frequência $\nu_R = \nu_0 - \nu_i$, produzindo o espalhamento Raman Stokes. Onde ν_r é a frequência Raman, ν_0 é a frequência da radiação inicial e ν_i é a frequência vibracional ou rotacional da molécula (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005; SMITH; DENT, 2005).

Se a frequência do fóton espalhado for maior do que a do fóton incidente, ocorre uma transferência de energia da molécula ao fóton incidente. Isto significa que a molécula se encontrava inicialmente em um estado de energia maior do que o fundamental e, após o choque, passa para este estado. O fóton é espalhado com frequência $\nu_R = \nu_0 + \nu_i$, produzindo o espalhamento Raman anti-Stokes, menos intenso do que o espalhamento Stokes (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005; SMITH; DENT, 2005).

O espalhamento Stokes é muito maior do que o espalhamento Raman anti-Stokes, pois a maioria das moléculas encontra-se em um estado vibracional de menor energia. A linha de Rayleigh é a mais intensa do espectro, uma vez que a maior parte da radiação dispersa possui energia igual à da radiação incidente (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005).

A espectroscopia Raman complementa a infravermelha, pois a origem das bandas é a mesma nos dois métodos. O deslocamento do número de onda de uma banda Raman é igual ao número de onda de uma banda de absorção infravermelha que corresponde à mesma transição vibracional, porém, as relações de intensidade entre as bandas são diferentes (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005).

A diferença física entre os métodos é que a absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação incidente tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais. No espalhamento Raman, uma radiação no visível ou ultravioleta interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005).

A condição para se observar um sinal correspondente a um modo vibracional em um espectro de infravermelho é produzir uma variação no momento dipolar da molécula, enquanto que para se formar uma banda Raman tem que variar a polarizabilidade desta. As intensidades destas bandas dependem da magnitude da variação da vibração molecular. Assim, as frequências que correspondem a movimentos de ligações fortemente polares

originam bandas de absorção infravermelha intensas, ao passo que a presença de ligações muito polarizáveis resulta em linhas Raman intensas (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005).

Os espectrômetros Raman com utilidade só se desenvolveram com a introdução das fontes de laser que têm um valor elevado de densidade de radiação. Esta densidade deve ser alta para que se produza um sinal intenso no espectro Raman, pois apenas uma pequena parte da radiação é espalhada inelasticamente. Entretanto, o uso de fontes de laser com alta densidade de radiação resulta em uma séria limitação, a interferência de fluorescência, que pode mascarar o espalhamento Raman, devendo-se, portanto, escolher adequadamente o laser utilizado (GONSALVES; SERRA; PIÑEIRO, 2005).

A maior informação sobre as estruturas moleculares dos óxidos metálicos é proveniente dos estudos de espectroscopia Raman. Este método de caracterização tem uma natureza molecular, e possui uma habilidade para discriminar entre diferentes espécies de óxidos metálicos que podem estar presentes simultaneamente no catalisador (WACHS, 1990).

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Catálise Combinatorial do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), localizado na cidade do Rio de Janeiro, através de um espectrômetro da marca Horiba Jobin Yvon, modelo LabRam HR, com detector tipo CCD, utilizando um laser He-Ne (20 mW) com comprimento de onda igual a 632,81 nm. A resolução espectral foi de 1800 linhas/mm. A aquisição dos dados foi feita na faixa entre 100 e 1200 cm^{-1} , através de um tempo de exposição de 60 s e número de acumulação igual a 3.

4.3.5 *Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

Espécies químicas poliatômicas podem experimentar excitação vibracional e então ocupar estados vibracionais de mais alta energia quando absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho (IR). A análise das quantidades de energia absorvida e transmitida pelas espécies poliatômicas fornece a informação sobre a estrutura vibracional e, conseqüentemente, sobre as estruturas geométrica e química dessas espécies (BUSCA, 2009).

Para a molécula apresentar absorção no IR, uma variação no momento dipolar elétrico desta deve ocorrer durante a vibração. Esta é a “regra de seleção” da espectroscopia no IR (STUART, 2004).

Os espectros de infravermelho de pó foram coletados em um espectrômetro Nicolet Magna - IR 560 do Laboratório de Catálise do INT. As amostras foram prensadas com KBr (formando pastilhas contendo 3% m/m de amostra), e as medidas foram tomadas na faixa de 400-4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 escaneamentos para cada amostra. A frequência do laser utilizado foi de 15798,3 cm^{-1} .

4.3.6 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis (UV-vis DRS)

A espectroscopia na região do UV-vis envolve a absorção ou emissão da radiação eletromagnética como consequência das transições eletrônicas da matéria (MARTRA; GIANOTTI; COLUCCIA, 2009). Uma parte da radiação incidente é absorvida pela amostra, produzindo uma transição entre os níveis energéticos de um átomo (ou molécula), que passa do estado fundamental para o estado excitado, de maior energia. Ao retornar ao estado fundamental, o átomo (ou molécula) emite o excesso de energia. Desta forma, analisando a variação de energia produzida pela radiação, característica de cada substância, pode-se analisar quais espécies ativas estão presentes na amostra.

A reflexão difusa ocorre em superfícies rugosas, na qual a luz incidente é espalhada por poros pequenos ou partículas em todas as direções. Para serem centros espalhadores eficazes, os poros ou partículas devem ter tamanhos no intervalo de comprimento de onda da luz (400 a 700 nm) (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis (UV-vis DRS, *diffuse reflectance spectroscopy*) é uma técnica que mede a radiação UV-vis que penetra em uma ou mais partículas de uma amostra e que é refletida difusamente. A célula do DRS reflete a radiação para o pó e coleta, através de uma esfera de integração, a energia refletida sobre vários ângulos. Esta esfera é revestida por um pigmento branco, como o BaSO_4 , que apresenta alta refletância difusa. Como não é possível medir a refletância absoluta de uma amostra, mede-se uma reflexão relativa, que é a razão entre a refletância da amostra e a refletância de um material de referência não absorvente, em função do comprimento de

onda (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003; MARTRA; GIANOTTI; COLUCCIA, 2009; WECKHUUSEN; SCHOONHEYDT, 1999).

A técnica de DRS proporciona informações sobre os diferentes estados de oxidação e geometrias de coordenação dos metais de transição, através da medição das bandas de transição d-d e de transferência de carga (WECKHUUSEN; KELLER, 2003).

A equação de Kubelka-Munk (4.3.6.1) é amplamente aceita para descrever o fenômeno de refletância difusa. Segundo esta equação, a refletância difusa (R_{∞}) de uma camada infinitamente fina é associada aos coeficientes de absorção (K) e de espalhamento (S) (MARTRA; GIANOTTI; COLUCCIA, 2009):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (4.3.6.1)$$

onde: $F(R_{\infty})$... função de Kubelka-Munk;

R_{∞} ... razão entre a refletância da amostra e a refletância de uma referência não absorvente;

K ... coeficiente de absorção;

S ... coeficiente de espalhamento.

O coeficiente de espalhamento S é independente do comprimento de onda sobre ampla faixa do espectro. Portanto, a função de Kubelka-Munk reflete a tendência do coeficiente de absorção K (MARTRA; GIANOTTI; COLUCCIA, 2009). Os coeficientes K e S variam de acordo com o tamanho das partículas e da densidade de empacotamento (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

A equação de Kubelka-Munk é válida nas seguintes condições (MARTRA; GIANOTTI; COLUCCIA, 2009; WECKHUUSEN; SCHOONHEYDT, 1999):

- Radiação incidente monocromática e completamente espalhada;
- Espalhamento isotrópico da luz;
- Camada de espessura infinitamente fina;
- Intensidade de absorção da amostra quase fraca: $F(R_{\infty}) \leq 1$;
- Ausência de fluorescência.

Os espectros de refletância difusa na região do UV-Vis foram obtidos no Laboratório de Catálise do INT, através de um espectrofotômetro Varian Cary 500 Scan UV-Vis-NIR, acoplado a um acessório de refletância difusa, utilizando BaSO₄ como referência. Os dados foram coletados em uma faixa de comprimento de onda entre 200 e 800 nm.

4.3.7 *Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM)*

A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM, *field emission scanning electron microscopy*) é uma técnica de caracterização que fornece informações sobre a morfologia da superfície dos materiais. O FE-SEM permite a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com grande profundidade de foco e alta resolução (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MANNHEIMER, 2002).

Antes de serem analisados no FE-SEM, os materiais não condutores de eletricidade devem passar por um depósito de uma fina camada de metal, para que a superfície se torne boa condutora e emissora de elétrons (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons que realizam uma varredura na superfície da amostra (MANNHEIMER, 2002). Uma das fontes de emissão de elétrons é o canhão de emissão de campo, FEG (*field emission gun*). A interação desses elétrons (primários) com a superfície da amostra causa a emissão de diferentes sinais (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, entre outros), cada qual utilizado para caracterizar uma determinada propriedade da amostra (LEAL, 2000; MANNHEIMER, 2002).

As imagens obtidas pelo FE-SEM são “imagens indiretas”, pois não existe um caminho óptico entre a amostra e a imagem, sendo os sistemas de geração e visualização das imagens separados. A imagem do FE-SEM é o mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície. É necessário um detector específico para a recepção e interpretação de cada sinal emitido pela amostra. No FE-SEM, os sinais mais importantes para a formação de imagens de alta resolução são os elétrons secundários (MANNHEIMER, 2002).

Para as análises de FE-SEM foi utilizado um microscópio eletrônico da marca FEI, modelo Quanta FEG 450, equipado com canhão de elétrons do tipo FEG, acoplado a um detector por espectroscopia de energia dispersiva (EDS, *energy dispersive spectroscopy*) da marca Oxford Instruments, modelo X-Max. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. Estas análises foram realizadas no Centro de Caracterização em Nanotecnologia do INT.

4.3.8 Redução à temperatura programada (TPR)

A análise de redução à temperatura programada foi utilizada para o estudo sobre a redutibilidade do vanádio nas amostras de óxidos mistos V-Mg-Al e para conhecer a temperatura máxima de redução do vanádio. O método consiste em se obter o perfil de redução do óxido misto, submetendo-se a amostra a um aumento linear de temperatura em presença de uma mistura gasosa de H_2/N_2 , monitorando o consumo de H_2 durante o processo de redução.

Estas análises foram realizadas em um equipamento com detector de condutividade térmica (TCD), da marca Micromeritics, modelo AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer, no Laboratório de Catálise do INT.

Para estas análises, foi utilizada uma mistura redutora contendo 10 % H_2/N_2 (v/v) com um fluxo total de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O catalisador foi colocado dentro de um reator tubular de quartzo em forma de U, suportado no interior deste por um leito de lã de quartzo. Este reator se encontra no interior de um forno, cuja temperatura é controlada por um programador linear que usa um termopar tipo K situado na parede do forno. A temperatura da amostra é medida com um termopar tipo K de haste flexível localizada no interior do reator. Antes da análise, as amostras foram submetidas à secagem, sob fluxo de He a 150°C , com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, por 60 min. A água gerada pela secagem foi condensada em um dewar, contendo nitrogênio líquido.

Durante a análise, a corrente de gás (H_2/N_2) de saída do dewar, proveniente da redução da amostra, chega ao detector de condutividade térmica (TCD), que compara a diferença de condutividade térmica entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo de hidrogênio. A aquisição dos dados foi

realizada por um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real e seu posterior processamento. As medidas foram realizadas com uma massa de catalisador de 50 mg. A velocidade de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura entre 25 e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.9 Reação de decomposição do isopropanol

Os centros ácidos dos catalisadores foram caracterizados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (vidro borossilicato) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica, uma bomba de alimentação dos reagentes e um cromatógrafo com fase gasosa em linha para análise dos produtos de reação. O esquema da montagem experimental para esta reação pode ser visualizado pela Figura 14.

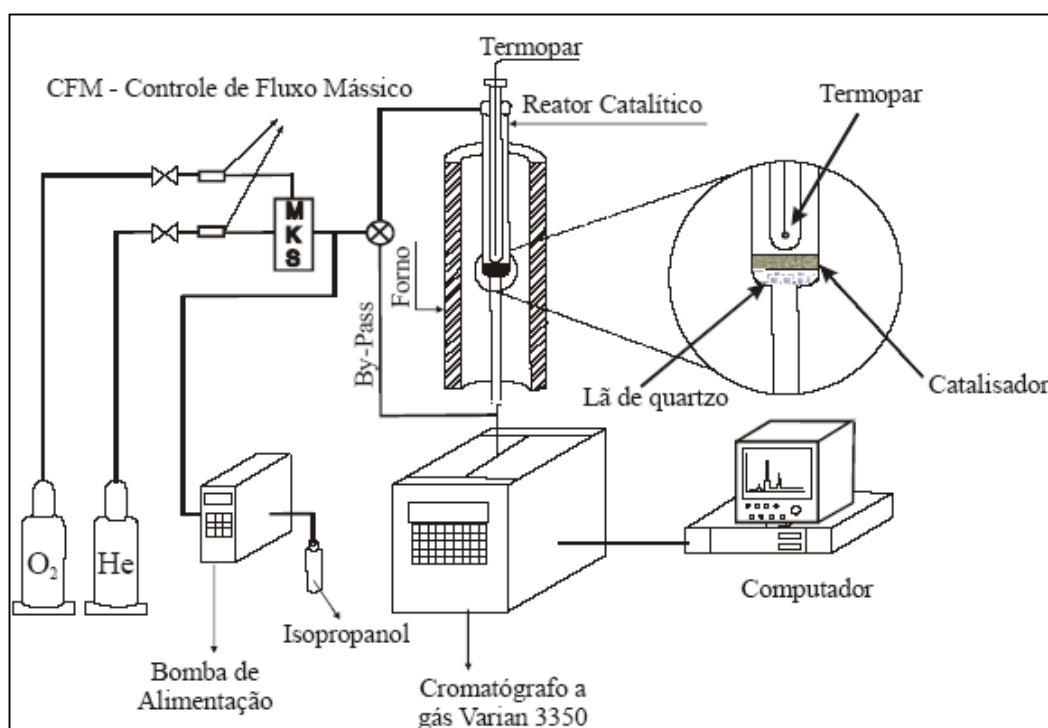


Figura 14 - Esquema da montagem experimental utilizada para a reação de decomposição do isopropanol.

4.3.9.1 Alimentação dos reagentes

O sistema reacional trabalha em uma pressão próxima da atmosférica e consta de uma alimentação de gases controlada por reguladores de fluxo mássico MKS, modelo 247C, conectados por meio de válvulas de controle de fluxo automático dos gases hélio e oxigênio utilizados no equipamento de teste catalítico. O isopropanol é injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spetra P100, na vazão de $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e diluído em He na vazão de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O sistema possui duas válvulas de três vias, o que possibilita realizar um “by-pass” pelo reator catalítico, tornando possível o ajuste da vazão do gás He, a ativação do catalisador com O_2 e o ajuste das condições operacionais, sem o contato com o isopropanol, ou deste com o catalisador, antes de iniciar a reação.

Um manômetro de Bourdon conectado na entrada do reator possibilita a medida da pressão manométrica no leito do catalisador. A tubulação do sistema catalítico é revestida por uma resistência elétrica para manter o reagente e os produtos condensáveis na fase vapor.

4.3.9.2 Reator catalítico

Os ensaios catalíticos foram realizados em um microrreator de leito fixo, que consta de um tubo de vidro borossilicato de 10 mm de diâmetro interno até o leito catalítico, com um estreitamento no centro sobre o qual se deposita uma camada de lã de vidro, que suporta o catalisador. A partir do leito, o reator apresenta um capilar com diâmetro interno de 2 mm. Este estreitamento no reator é para diminuir o volume morto depois do leito catalítico e evitar uma decomposição dos produtos da reação na saída da zona de reação. A eliminação do volume morto antes do leito catalítico tem por objetivo evitar reações em fase gasosa e assim assegurar que a reatividade seja proporcionada somente pelo catalisador. Para isto, introduz-se uma bainha de vidro borossilicato de 6 mm, que contenha um termopar tipo K conectado a um controlador de temperatura Gefran 3300 e que ajusta a temperatura do forno, como se observa na Figura 14. Todas as canalizações

que conduzem ao cromatógrafo são construídas em tubo inox 1/8" e envoltas em uma resistência elétrica isolada, evitando a condensação dos reagentes e produtos da reação com baixa pressão de vapor.

4.3.9.3 Sistema de injeção e análises

A análise dos produtos realizou-se em um cromatógrafo a gás (conectado em linha) marca Varian, modelo 3350, acoplado a um "work station" para processamento dos dados cromatográficos. O cromatógrafo está equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Os efluentes do reator passam por uma válvula automática de seis vias a qual permite sua injeção à coluna do cromatógrafo. Para a separação dos componentes contidos no efluente do reator foi utilizada uma coluna cromatográfica de aço inoxidável, com 4,5 m de comprimento, 3,2 mm de diâmetro externo e 2 mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionária Carbowax 20M com 20% de Cromosorb-W depositado (80/100 mesh). As condições de análise do cromatógrafo foram:

- Temperatura da coluna: $T_i = 50\text{ °C}$ e $T_f = 150\text{ °C}$;
- Temperatura do detector de condutividade térmica: 150 °C ;
- Temperatura do injetor: 150 °C ;
- Volume da válvula de amostragem: 0,25 mL;
- Vazão do gás de arraste (He): $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.9.4 Método

Para a reação de decomposição do isopropanol foi utilizado o seguinte procedimento:

1. Pesagem de 150 mg da amostra do catalisador, previamente secado e armazenado em dessecador.
2. Introdução da amostra no microrreator, sobre a camada de lã de rocha.

3. Tomada de pressão no sistema para verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de tubo inox.
4. Ativação do catalisador na temperatura de 450°C por 3 h em fluxo de oxigênio (AGA, 99,9999%).
5. Passagem da mistura de He e isopropanol, na vazão de 40 mL.min⁻¹ pelo *by pass*, até atingir o regime estacionário.
6. Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microrreator, na temperatura de 200°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.
7. Análises subsequentes com aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico a cada 20 min.
8. O teste catalítico é finalizado ao atingir a temperatura de 310°C.

4.3.9.5 Conversão percentual do isopropanol (X_A)

$$X_A (\%) = \left(1 - \frac{\text{mols de isopropanol na saída}}{\text{mols de isopropanol na entrada}} \right) \cdot 100 \quad (4.3.9.1)$$

4.3.9.6 Atividade do catalisador (r_A e r_{AS})

A atividade catalítica é expressa pela velocidade da reação (r_A):

$$r_A = \frac{X_A \cdot F_{A0}}{M \cdot 100} \quad (\text{mol/g.min}) \quad (4.3.9.2)$$

onde: F_{A0} ... fluxo molar do isopropanol na entrada do reator = 0,00065652 mol.min⁻¹;
 M ... massa do catalisador (g).

A equação a seguir se refere à atividade em relação à área superficial específica (S_{BET}) do catalisador:

$$r_{AS} = \frac{r_A}{S_{BET}} \quad (\text{mol/m}^2 \cdot \text{min}) \quad (4.3.9.3)$$

4.3.9.7 Velocidade de formação de produtos (VFP_i)

$$\text{VFP}_i = \left(\frac{S_i \cdot r_{AS}}{100} \right) \quad (\text{mol.m}^2 \cdot \text{min}^{-1}) \quad (4.3.9.4)$$

$$\text{com } S_i (\%) = \left(\frac{n_i}{\sum_i^n n_i} \right) \cdot 100 \quad (\%) \quad (4.3.9.5)$$

onde: S_i ... seletividade ao produto i ;

n_i ... número de mols do produto i no efluente do reator;

$\sum_i^n n_i$ = somatória de todos os mols de produtos i formados, no efluente do reator.

4.3.9.8 Rendimento dos produtos i (R_i)

$$R_i (\%) = X_A (\%) \cdot S_i (\%) \quad (4.3.9.6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam as curvas TG e DTG, em função da temperatura, para os precursores LDH-MgAl(V₂O₇)c, LDH-MgAl(V₂O₇)t, LDH-MgAl(HV₂O₇)c e LDH-MgAl(VO₃)c, respectivamente.

Pela análise destas curvas, foram observadas três etapas principais de degradação térmica dos compostos tipo hidrotalcita. Os resultados obtidos foram comparados com a literatura.

Na Tabela 4, estão indicadas as faixas de temperatura de cada etapa de decomposição térmica, e as temperaturas de maior velocidade de perda de massa da 3ª etapa (pico da curva DTG), para cada precursor LDH.

A Tabela 5 apresenta as perdas de massa de cada etapa e as perdas de massa totais que ocorreram durante a degradação térmica de cada amostra.

Tabela 4 - Faixas de temperatura de cada etapa de decomposição térmica e temperaturas de maior velocidade de perda de massa da 3ª etapa, para cada amostra de LDH.

Amostras	Faixas de temperatura de cada etapa (°C)			Temperaturas de maior velocidade de perda de massa (°C)
	1ª	2ª	3ª	3ª etapa
LDH-MgAl(V ₂ O ₇)c	39-277	277-429	429-670	496
LDH-MgAl(V ₂ O ₇)t	38-282	282-428	428-676	510
LDH-MgAl(HV ₂ O ₇)c	36-202	202-375	375-642	445
LDH-MgAl(VO ₃)c	36-208	208-446	446-664	490; 530

Tabela 5 - Perdas de massa (%) de cada etapa e totais, durante a decomposição térmica das amostras de LDH.

Amostras	Perdas de massa de cada etapa (%)			Perdas de massa totais (%)
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	
LDH-MgAl(V ₂ O ₇)c	13,5	7,4	12,7	33,6
LDH-MgAl(V ₂ O ₇)t	12,8	4,6	12,2	29,6
LDH-MgAl(HV ₂ O ₇)c	6,7	3,2	29,5	39,4
LDH-MgAl(VO ₃)c	7,4	2,9	15,4	25,6

Analisando os resultados das Tabelas 4 e 5, o composto LDH-MgAl(V₂O₇)c apresentou, na primeira etapa (39-277°C), perda de massa de 13,5%, correspondente à perda de água interlamelar e da água adsorvida na superfície.

Na segunda etapa, entre 277 e 429 °C, houve perda de massa de 7,4%, referente à desidroxilação parcial, formando um oxi-hidróxido duplo.

Na última etapa, na faixa de temperatura de 429 até 670 °C (com pico em 496 °C), ocorreu uma perda de massa de 12,7%, devido à decomposição do restante das hidroxilas, formando MgO, óxidos de vanádio e o espinélio MgAl₂O₄, e também devido às transformações dos oxovanadatos interlamelares (BHATTACHARYYA; HALL; BARNES, 1995; CARJA; DELAHAY, 2004; CREPALDI; VALIM, 1998; dos REIS, 2009; FROST et al., 2005; MALHERBE et al., 1998).

A perda de massa total do LDH-MgAl(V₂O₇)c foi igual a 33,6%, o que indica uma perda de aproximadamente 12 moléculas de água. Pela composição proposta deste material, Mg₅Al₂(OH)₁₄(V₂O₇)_{0,5}.5H₂O, estimou-se a perda total de 12 moléculas de água, 7 oriundas da lamela Mg₅Al₂(OH)₁₄ e 5 da região interlamelar (BHATTACHARYYA; HALL; BARNES, 1995).

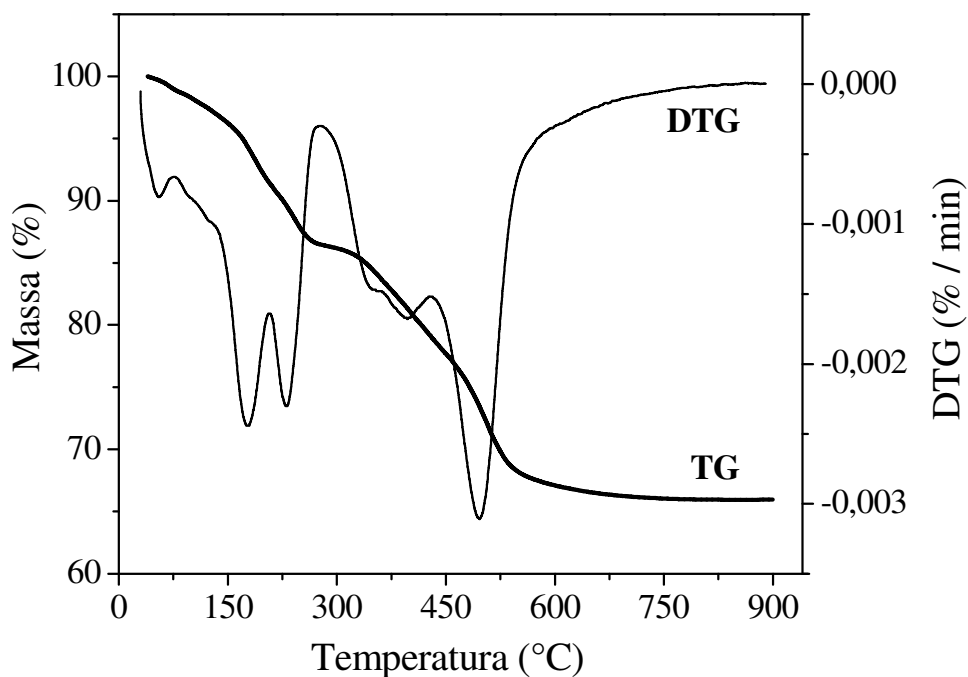


Figura 15 - Curvas TG/DTG para o precursor LDH-MgAl(V₂O₇)c.

Para o precursor LDH-MgAl(V₂O₇)t, ocorreu perda de massa de 12,8% na primeira etapa, entre as temperaturas de 38 e 282 °C, perda de 4,6% (entre 282 e 428 °C) e perda de massa de 12,2% na última etapa, na faixa de temperatura de 428 e 676 °C (pico em 510 °C), totalizando 29,6% de perda, referente à perda de 10 moléculas de água. Esta amostra possui a mesma composição do LDH-MgAl(V₂O₇)c, portanto, deveria apresentar perda de 12 moléculas de água, segundo a composição proposta. Isto sugere que a composição real da amostra é diferente daquela proposta.

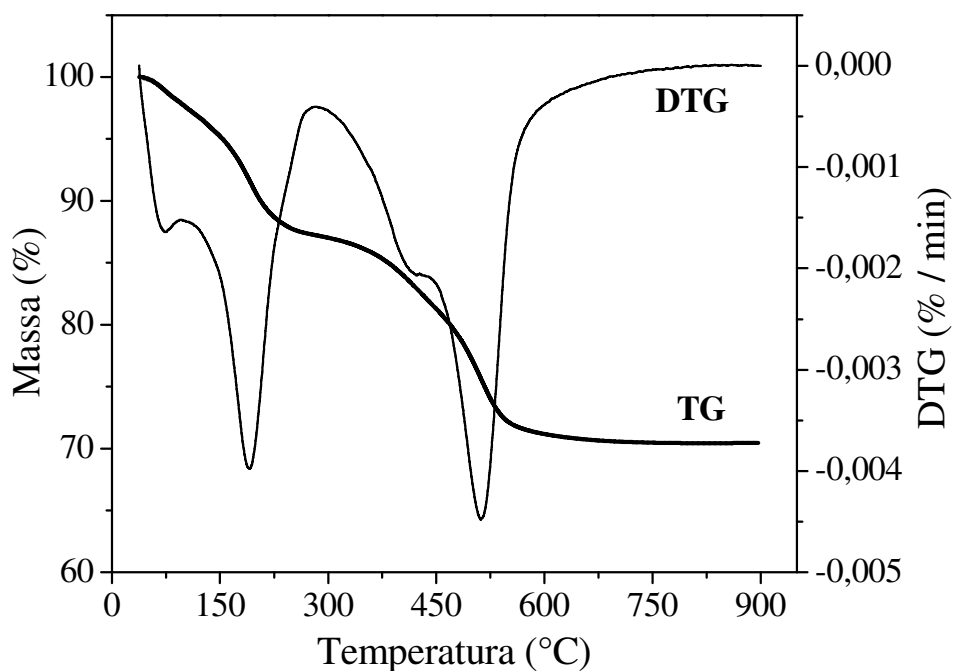


Figura 16 - Curvas TG/DTG para o LDH-MgAl(V₂O₇)t.

O LDH-MgAl(HV₂O₇)c teve perda de massa de 6,7% na primeira etapa (36 até 202 °C), 3,2% na segunda (202-375°C) e 29,5% na última etapa (390-642°C, com pico em 445 °C), totalizando 39,4% de perda.

Segundo Bhattacharyya, Hall e Barnes (1995), a composição química proposta deste composto, Mg₄Al₂(OH)₁₂(HV₂O₇)_{0,67}.xH₂O, prevê uma perda de massa total de aproximadamente 30%, correspondente à perda de 8 a 9 moléculas de água; 6 da camada Mg₄Al₂(OH)₁₂, aproximadamente 2 da região interlamelar e menos de 1 molécula do ânion HV₂O₇³⁻.

Como o LDH-MgAl(HV₂O₇)c apresentou em torno de 9% de perda de massa a mais do que a perda teórica, isto sugere que esta amostra apresentou uma composição química diferente da composição prevista. Esta perda de 9% pode estar relacionada a uma quantidade maior de moléculas de água presentes na amostra, ou ainda à presença de moléculas de CO₂, pois, durante a reação de síntese, os LDHs podem absorver CO₂ ao entrar em contato com o ar atmosférico (CREPALDI; VALIM, 1998).

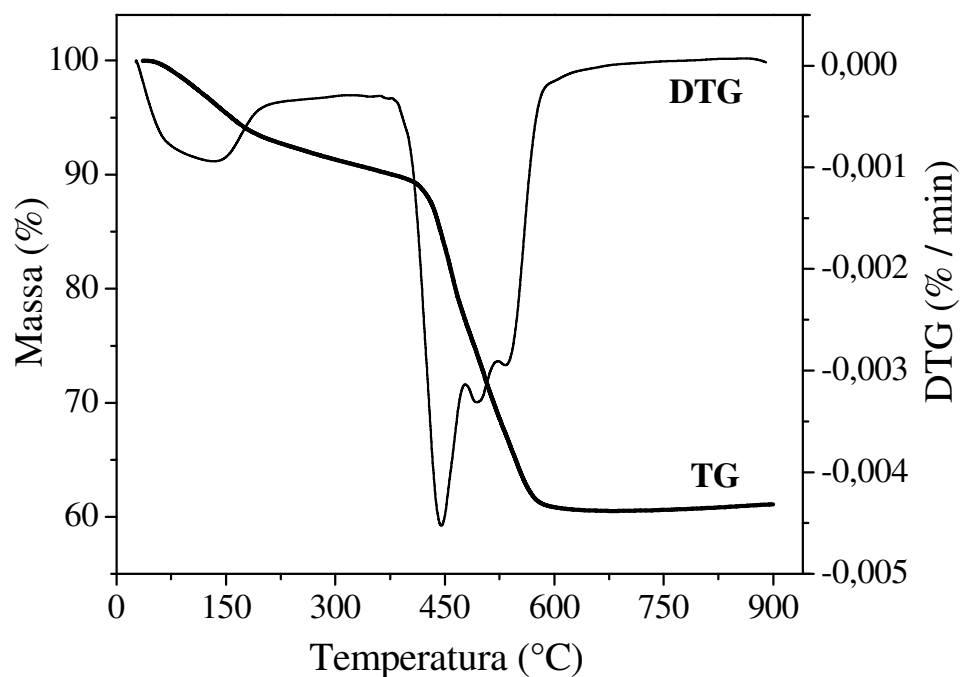


Figura 17 - Curvas TG/DTG para o LDH-MgAl(HV₂O₇)c.

O LDH-MgAl(VO₃)c, Mg_{5,3}Al₂(OH)_{14,6}(V₄O₁₂)_{0,5}.2H₂O, apresentou 7,4% de perda de massa na etapa inicial (36-208 °C), 2,9% na segunda etapa (208-446 °C) e 15,4% na etapa final (446-664 °C, com picos em 490 e 530 °C), totalizando 25,6% de perda (aproximadamente 9 moléculas de água); 7 moléculas da lamela Mg_{5,3}Al₂(OH)_{14,6} e 2 da região interlamelar, o que está de acordo com a composição prevista do material (BHATTACHARYYA; HALL; BARNES, 1995).

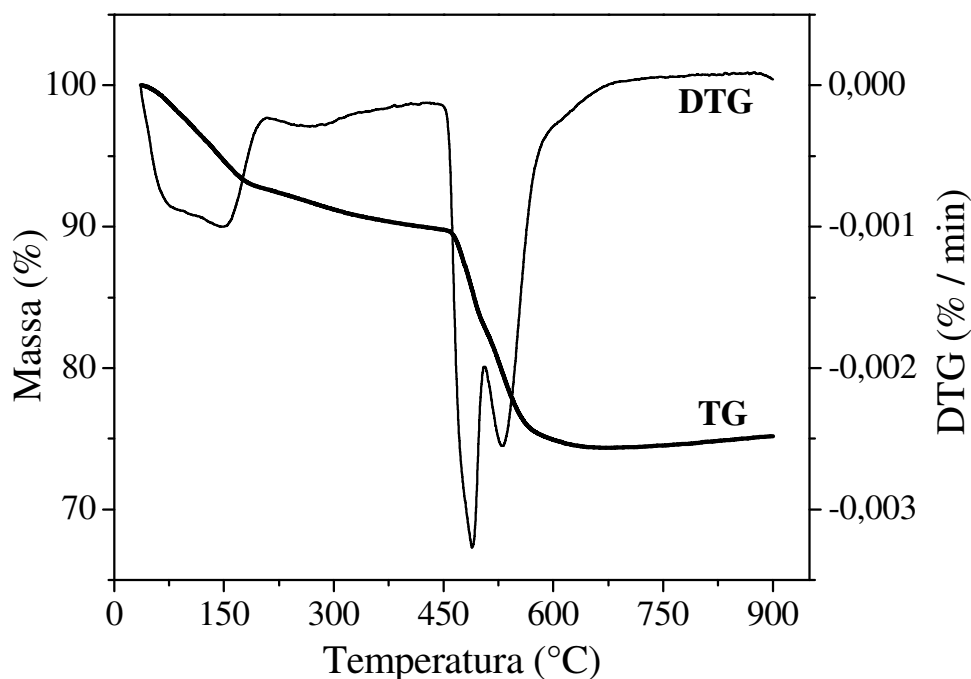


Figura 18 - Curvas TG/DTG para o LDH-MgAl(VO₃)c.

Os resultados das análises de TG/DTG podem ser confirmados pela técnica de difração de raios X, a qual permite identificar a composição química e a estrutura cristalina dos materiais.

5.2 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

A técnica de adsorção de nitrogênio foi utilizada para a caracterização da textura dos catalisadores. A textura de um catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina a sua porosidade. A caracterização textural é importante para compreender o comportamento cinético do catalisador (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Para essa caracterização foram determinados os seguintes parâmetros: área específica, pelo método de BET, volume específico de poros e distribuição de tamanhos de poros, estes últimos pelo método de BJH.

As amostras MgAl(V₂O₇)Yc apresentaram isotermas de adsorção-dessorção do tipo II (Figura 19), em que a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorre para sólidos não-porosos ou macroporosos (raios de poros maiores do que 50 nm). Sendo assim, o método

de BJH não pode ser aplicado, pois este se aplica apenas para materiais mesoporosos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

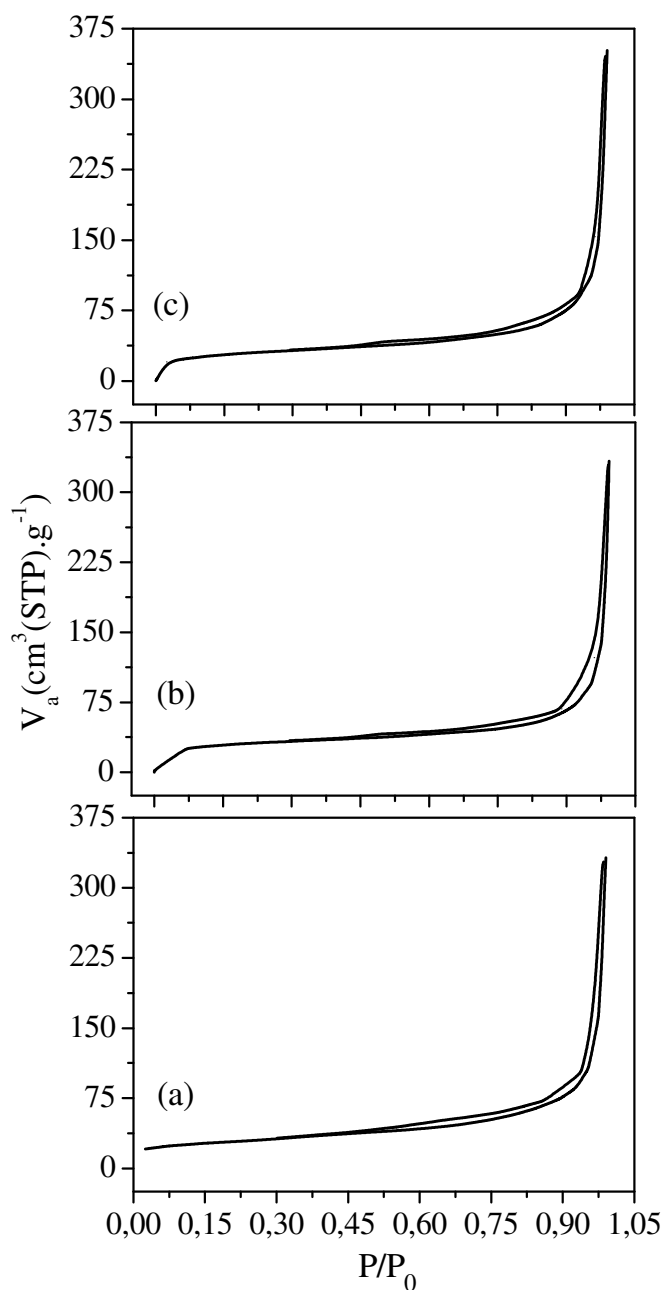


Figura 19 - Isothermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) MgAl(V₂O₇)450c; (b) MgAl(V₂O₇)550c e (c) MgAl(V₂O₇)650c.

Os compostos MgAl(V₂O₇)Yt e MgAl(HV₂O₇)Yc e MgAl(VO₃)Yc apresentaram isothermas do tipo IV (Figuras 20, 21 e 22, respectivamente), quando o sólido apresenta mesoporos (raios de poros entre 2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao

enchimento completo dos capilares com o N₂ adsorvido no estado líquido (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Verifica-se também, nas isotermas de adsorção (Figuras 20, 21 e 22), histerese tipo H1, entre $0,30 < P/P_0 < 0,98$. Este fenômeno está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, em que as curvas de adsorção não coincidem com as curvas de dessorção, isto é, não há reversibilidade. A histerese tipo H1 caracteriza-se por dois ramos da isotérmica paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada. Normalmente está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas de tamanho uniforme ordenados regularmente, resultando em uma distribuição apertada dos tamanhos de poros. É aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo de distribuição de tamanhos de poros (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

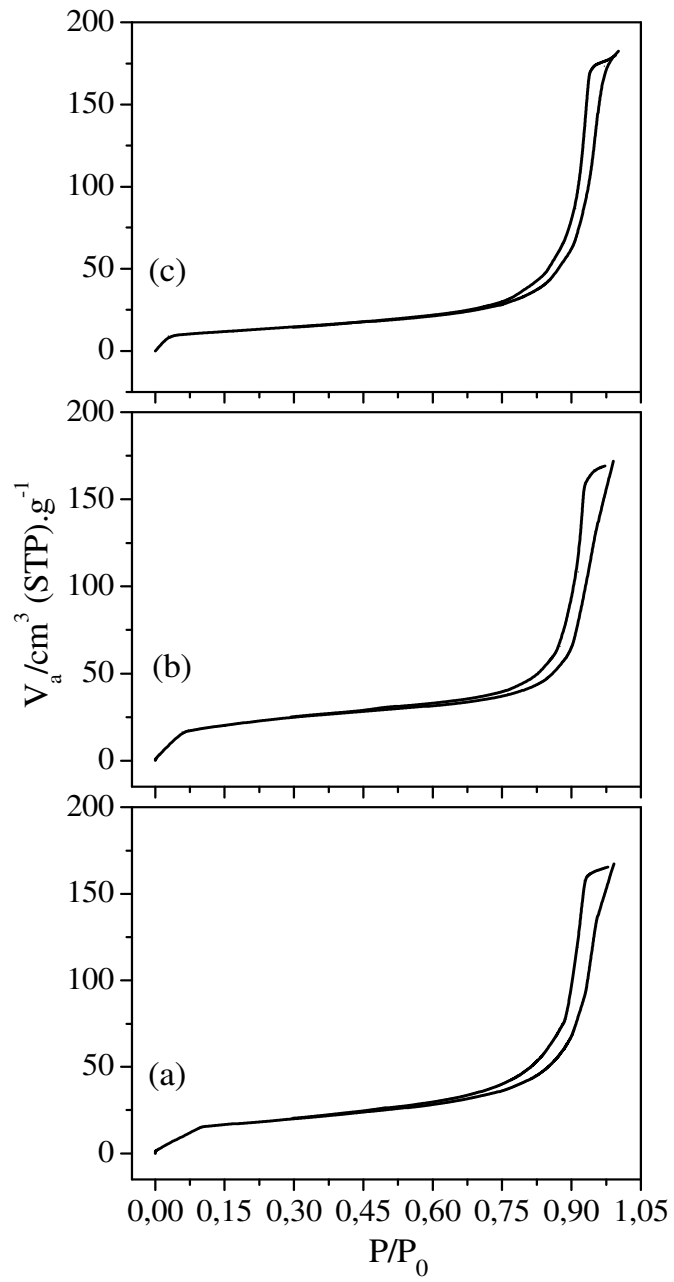


Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$.

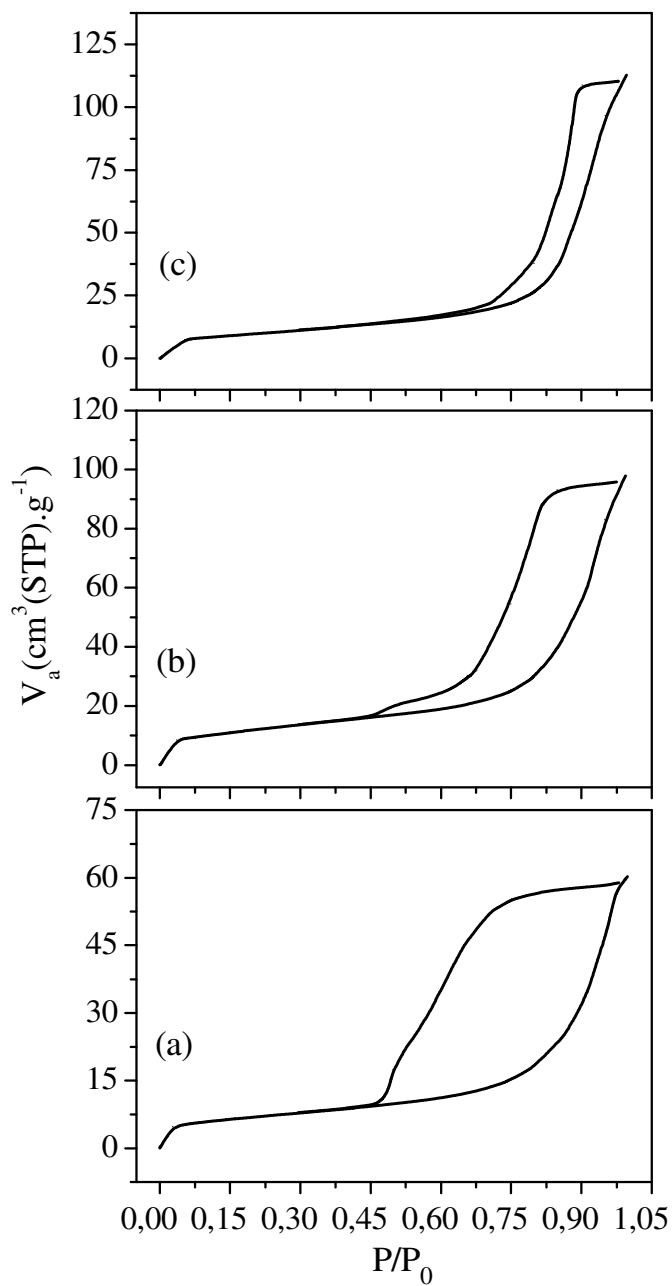


Figura 21 - Isothermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$.

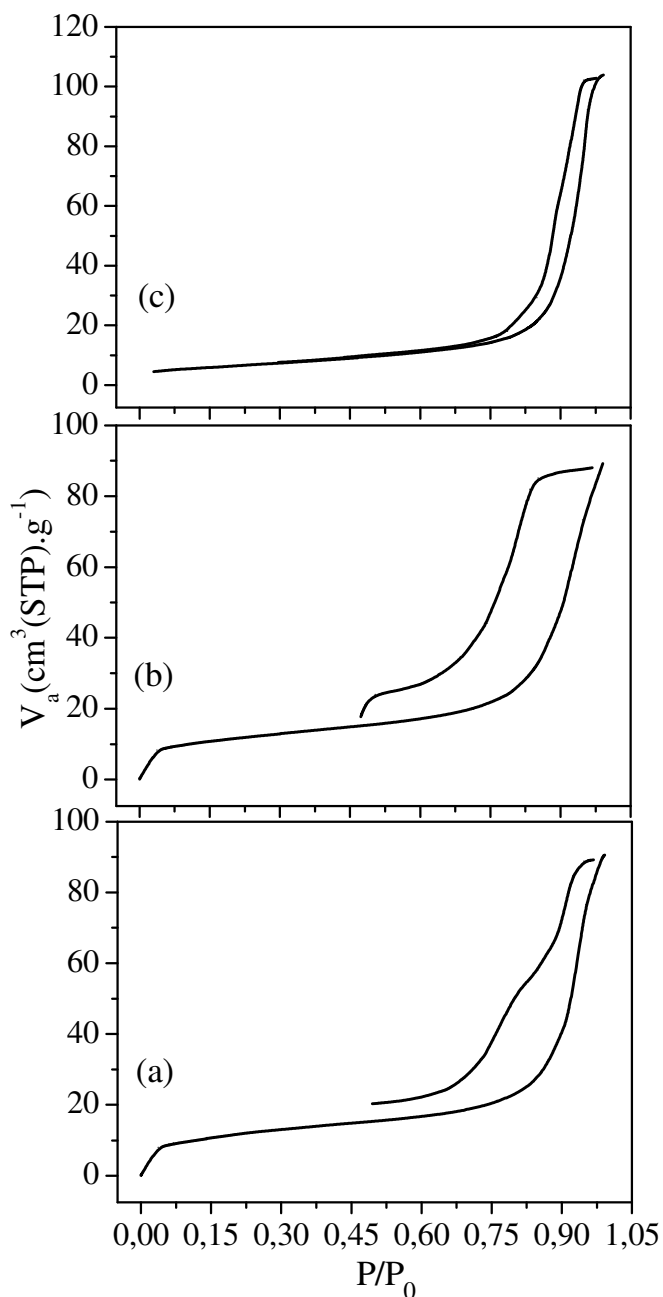


Figura 22 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_650\text{c}$.

As Figuras 23, 24 e 25 representam as curvas de distribuição de tamanhos de poros para as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, respectivamente.

Verifica-se a partir destas curvas, que as amostras são mesoporosas, com raios de poros distribuídos em uma faixa entre 2 e 40 nm, para os compostos $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$ (Figura 23), entre 2 e 25 nm, para os $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ (Figura 24) e entre 2 e 50 nm, para as amostras $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$ (Figura 25). A quantidade de microporos (raios de poros menores do que 2 nm) foi insignificante para estas amostras.

Os resultados de distribuição de tamanhos de poros demonstraram que os compostos do tipo $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ apresentaram partículas com raios de poros menores, em relação às outras amostras.

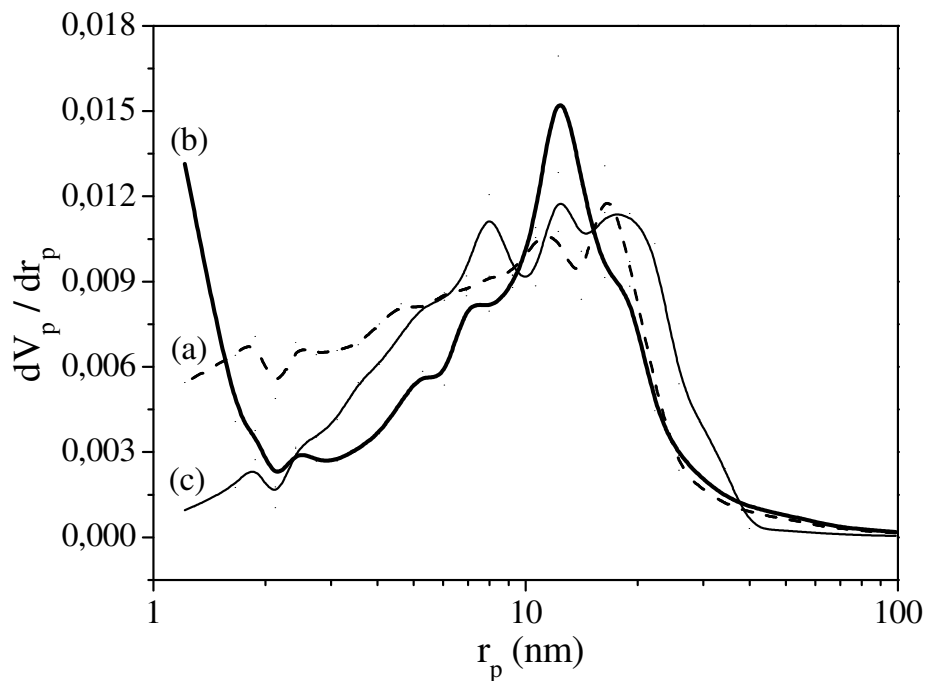


Figura 23 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$.

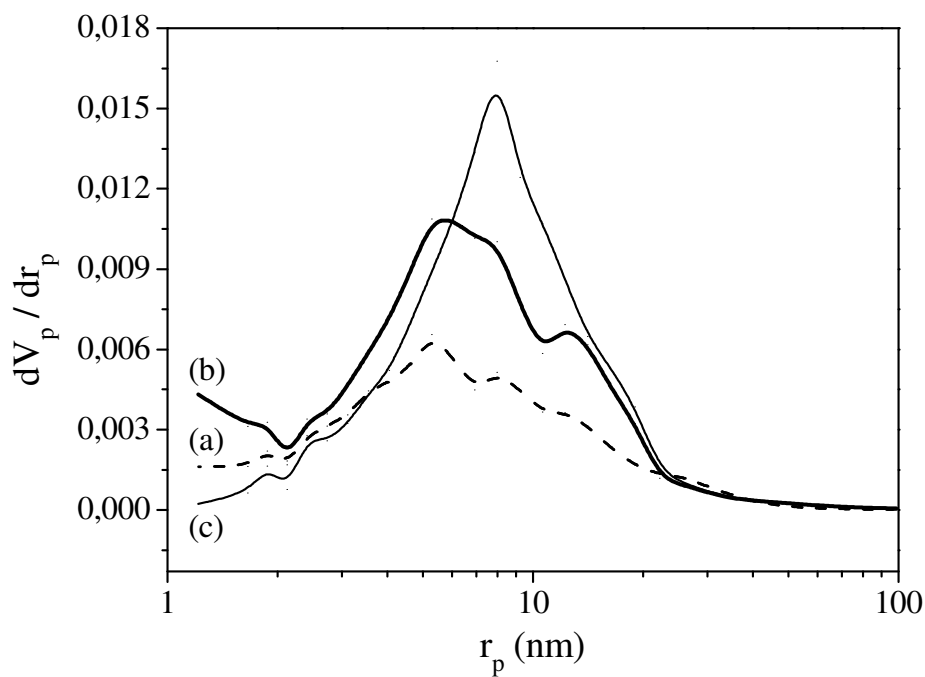


Figura 24 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$.

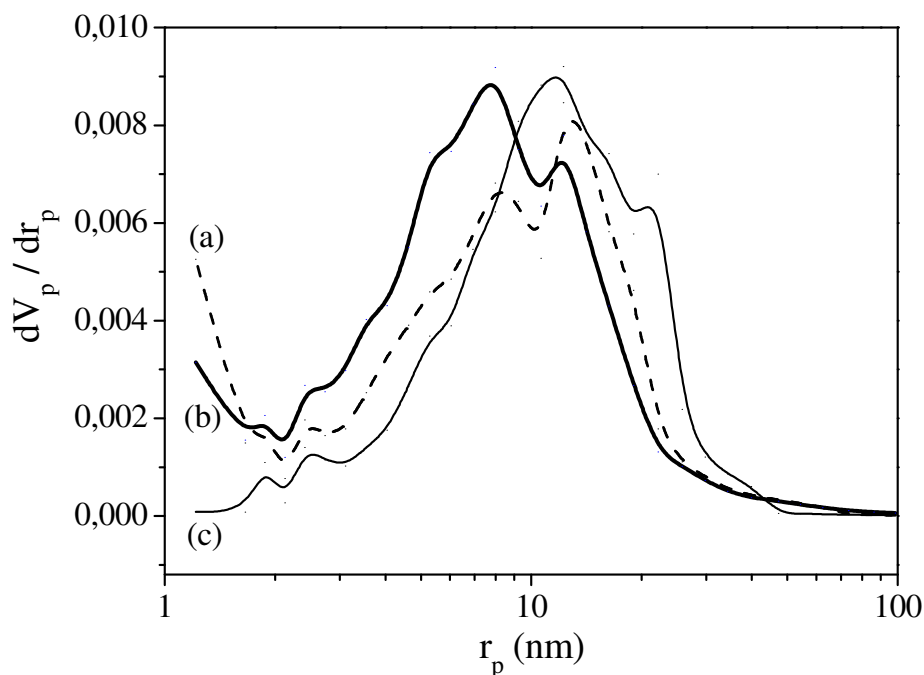


Figura 25 - Distribuição de tamanhos de poros das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_650\text{c}$.

Os resultados de área superficial específica (S_{BET}) e volume específico de poros (V_p , método de BJH), obtidos para cada catalisador, estão apresentados na Tabela 6.

Dentre todos os compostos analisados, as amostras do tipo $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ resultaram em áreas superficiais significativamente maiores, apesar desses sólidos terem sido considerados macroporosos (ou não-porosos). Os macroporos constituem a superfície externa do catalisador e, geralmente, fornecem áreas superficiais baixas. Porém, quando o sólido apresenta irregularidades na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade, a área superficial (externa) do sólido aumenta (CESSA et al., 2009).

Embora a presença de mesoporos aumente a área superficial (interna) dos sólidos, formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento, as amostras mesoporosas, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, não forneceram áreas específicas altas. Isto se deve, provavelmente, à baixa quantidade de mesoporos nestas amostras (CESSA et al., 2009).

De acordo com os resultados da Tabela 6, pode-se afirmar que os LDHs intercalados com os ânions $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ e VO_3^- proporcionaram, após a calcinação, materiais com áreas superficiais menores em relação aos LDHs intercalados com $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$.

Tabela 6 - Valores obtidos de área superficial específica (S_{BET}) e volume específico de poros (V_p), para cada amostra.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
MgAl(V_2O_7)450c	103	–
MgAl(V_2O_7)550c	111	–
MgAl(V_2O_7)650c	108	–
MgAl(V_2O_7)450t	63	0,25
MgAl(V_2O_7)550t	79	0,25
MgAl(V_2O_7)650t	45	0,27
MgAl(HV_2O_7)450c	23	0,09
MgAl(HV_2O_7)550c	42	0,15
MgAl(HV_2O_7)650c	35	0,17
MgAl(VO_3)450c	41	0,13
MgAl(VO_3)550c	40	0,13
MgAl(VO_3)650c	23	0,16

Analisando os resultados da Tabela 6, verifica-se que, para as amostras MgAl(V_2O_7)Yc, o aumento da temperatura de calcinação não alterou os valores de área superficial específica, sendo aproximadamente igual a $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Em relação às amostras MgAl(V_2O_7)Yt, a área superficial aumentou 25%, aproximadamente, com o aumento da temperatura de calcinação de 450 a 550 °C; e diminuiu 43%, quando a temperatura passou de 550 a 650 °C. O volume de poros dessas amostras não teve variação significativa.

Os MgAl(HV_2O_7)Yc apresentaram a mesma variação de área específica em função da temperatura de calcinação do que os MgAl(V_2O_7)Yt. O MgAl(HV_2O_7)550c teve um aumento de 83% em comparação ao MgAl(HV_2O_7)450c; e aquele teve um decréscimo de 17% em relação ao MgAl(HV_2O_7)650c. Quanto ao volume de poros, ocorreu um aumento de 67% e depois, de 13%, com o aumento da temperatura de calcinação da amostra.

Finalmente, para os $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, tanto a área quanto o volume de poros não sofreram alterações com o aumento da temperatura de calcinação de 450 a 550 °C. Com a variação de temperatura de 550 a 650 °C, a amostra calcinada a 650 °C teve uma diminuição de 43% da área específica e um aumento de 23% do volume de poros.

A influência da temperatura de calcinação sobre a área superficial e o volume de poros dos óxidos mistos V-Mg-Al pode estar relacionada às transformações das fases existentes nestas amostras, com base nas análises de TG/DTG (TWU; DUTTA, 1990; WACHS, 2011).

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Esta técnica de caracterização foi utilizada a fim de se identificar as fases cristalinas presentes em cada amostra.

Os difratogramas de raios X dos precursores estão representados na Figura 26, onde pode ser observado que todos apresentaram o perfil típico da hidrotalcita, com picos em posições angulares semelhantes aos valores encontrados na Ficha JCPDS n° 22-700, referente à hidrotalcita (ANEXO A).

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos das distâncias interplanares (d), calculadas pela lei de Bragg, e das posições angulares (2θ) dos principais picos dos difratogramas, para os precursores $\text{LDH-MgAl}(\text{NO}_3)$, $\text{LDH-MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{c}$, $\text{LDH-MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{t}$ e $\text{LDH-MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{c}$. Estes resultados foram comparados com os valores para a hidrotalcita, encontrados na Ficha JCPDS n° 22-700 (ANEXO A). Todos os compostos apresentaram valores similares aos da hidrotalcita, com exceção de alguns picos não identificados nas posições 28,2° do $\text{LDH-MgAl}(\text{NO}_3)$, 15,9° do $\text{LDH-MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{c}$ e 26,1° do $\text{LDH-MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{t}$. Assim, pode-se afirmar que todos os precursores possuem fases cristalinas tipo hidrotalcita.

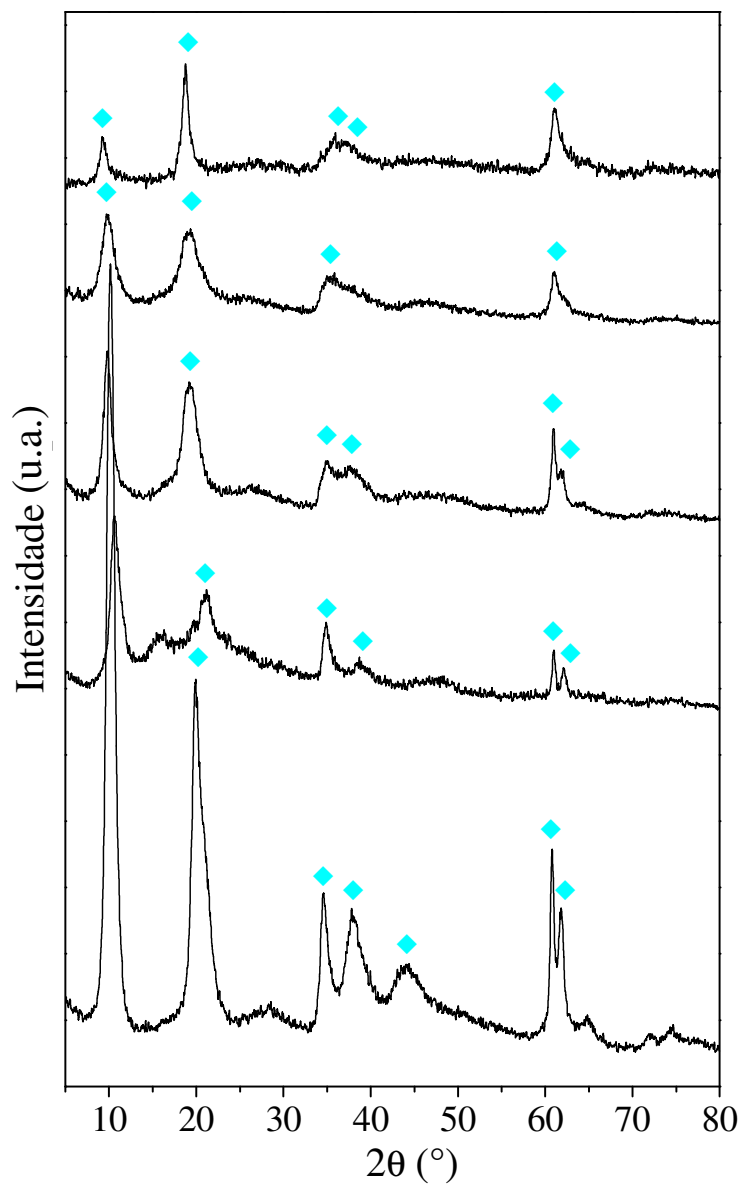


Figura 26 - Difratoogramas de raios X dos precursores: (a) LDH-MgAl(NO₃); (b) LDH-MgAl(V₂O₇)c; (c) LDH-MgAl(V₂O₇)t; (d) LDH-MgAl(HV₂O₇)c e (e) LDH-MgAl(VO₃)c. (◆) hidrotalcita.

Tabela 7 - Valores das posições angulares (2θ) e das distâncias interplanares (d) dos precursores, obtidos a partir dos picos dos difratogramas.

LDH- MgAl(NO ₃)		LDH- MgAl(V ₂ O ₇)c		LDH- MgAl(V ₂ O ₇)t		LDH- MgAl(HV ₂ O ₇)c		LDH- MgAl(VO ₃)c	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
10,2	8,7	10,6	8,3	9,8	9,0	9,8	9,0	9,3	9,5
20,0	4,4	21,2	2,6	19,2	4,6	19,1	4,6	18,7	4,7
34,6	1,5	34,9	4,2	34,9	1,5	35,5	2,5	35,9	2,5
37,9	2,6	38,8	2,3	37,5	2,6	–	–	37,1	2,4
44,1	1,5	47,1	5,6	46,4	2,4	46,1	2,0	–	–
60,7	2,4	61,0	1,5	61,0	1,5	61,0	1,5	61,0	1,5
61,8	2,0	62,1	1,5	62,0	3,4	–	–	–	–

Os planos (hkl) da hidrotalcita estão indicados na Ficha JCPDS (ANEXO A), e foram associados com os valores da Tabela 7. O plano (003) – valor de 2θ aproximadamente igual a 10° – é utilizado para calcular o valor de d , que se refere à soma da espessura da lamela e da região interlamelar.

A diferença de cristalinidade entre os precursores contendo vanádio pode ser explicada por vários fatores, entre eles o método de preparação, a natureza do ânion e o pH (VACCARI, 1998). Os materiais obtidos por troca aniônica resultaram em estruturas mais cristalinas do que os materiais preparados por coprecipitação. O que pode ser confirmado por Zheludkevich et al. (2010), que concluíram que os picos menos intensos e mais largos dos difratogramas dos LDHs obtidos por coprecipitação são devido aos menores tamanhos de cristais e às fases de materiais amorfos, comparando com os LDHs obtidos por troca aniônica.

O precursor LDH-MgAl(NO₃) resultou em um material mais cristalino do que os precursores contendo vanádio, o que indica que o vanádio intercalado na estrutura LDH torna o material mais amorfo.

Para a hidrotalcita intercalada com nitrato (Figura 26a), picos intensos ocorreram em $10,2^\circ$, $20,0^\circ$ e $34,6^\circ$, que são correspondentes aos planos (003), (006) e (012), respectivamente. Eles são provenientes da difração sobre as camadas de hidróxidos da hidrotalcita (ZHELUDKEVICH et al., 2010).

Os resultados das distâncias interplanares para o composto LDH-MgAl(NO₃) são similares aos da hidrotalcita. Apenas as distâncias dos planos (003) e (006) apresentaram valores distintos, 8,7 e 4,4 Å, respectivamente. Enquanto que estes valores para a hidrotalcita são de 7,84 e 3,90 Å (Ficha JCPDS).

Segundo Villanueva (2005), o íon NO₃⁻ desloca os picos que se referem aos planos (003) e (006). O que pode ser explicado pela necessidade de uma maior quantidade de ânions monovalentes para compensar a carga positiva, ocupando assim um maior espaço interlamelar, em comparação com outros ânions monovalentes. Assim, o NO₃⁻ é forçado a adotar um arranjo que favoreça um melhor empacotamento fechado. Isso leva a uma repulsão forte dentro da região interlamelar quando a concentração de NO₃⁻ aumenta (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; VILLANUEVA, 2005). Miyata (1983) encontrou um valor de d(003) (espaçamento basal) igual a 8,79 Å para hidrotalcitas intercaladas com NO₃⁻.

Os precursores intercalados com vanadatos, LDH-MgAl(V₂O₇)c (Figura 26b), LDH-MgAl(V₂O₇)t (Figura 26c), LDH-MgAl(HV₂O₇)c (Figura 26d) e LDH-MgAl(VO₃)c (Figura 26e), apresentaram difratogramas semelhantes ao do precursor tipo hidrotalcita intercalado com nitrato, LDH-MgAl(NO₃) (Figura 26a).

O espaçamento basal foi maior para os compostos com vanádio do que para o LDH-MgAl(NO₃), com exceção da amostra LDH-MgAl(V₂O₇)c, que apresentou um valor de d(003) igual a 8,3 Å. Bahranowski et al. (1999) afirmaram que valores mais baixos do espaçamento basal do que os reportados na literatura indicam que pode ter ocorrido um enxerto dos ânions V₂O₇⁴⁻ no interior das camadas tipo brucita.

Segundo Bhattacharyya, Hall e Barnes (1995), as dimensões dos íons V₂O₇⁴⁻, HV₂O₇³⁻ e VO₃⁻ são similares, fornecendo matérias com distâncias interplanares semelhantes, como pode ser visto pela Tabela 7.

A Figura 27 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras MgAl(V₂O₇)Yc.

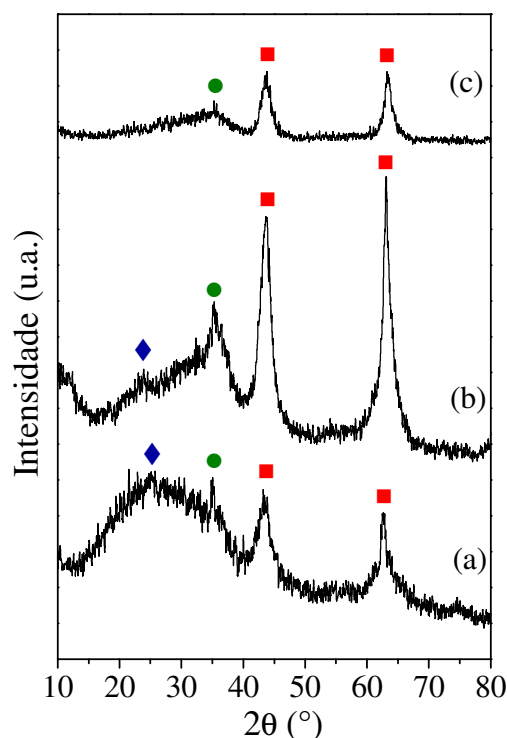


Figura 27 - Difratoogramas de raios X das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450\text{c}}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{550\text{c}}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{650\text{c}}$. (■) MgO ; (●) $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$; (◆) $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

A calcinação dos LDHs em temperaturas a partir de $450\text{ }^\circ\text{C}$ provoca a ruptura da estrutura lamelar destes materiais, como foi mostrado pelas curvas TG/DTG das amostras, com a formação de óxidos mistos de estruturas similares ao do óxido de magnésio (VILLANUEVA, 2005).

Todos os compostos $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_Y\text{c}$ apresentaram a mesma estrutura, independente da temperatura de calcinação. O padrão amorfo dos difratogramas das amostras é característico de óxidos mistos de baixa cristalinidade (CARJA et al., 2003).

O composto $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450\text{c}}$ (Figura 27a) apresentou dois picos em $2\theta = 43,4$ e $62,7^\circ$ ($d = 2,1$ e $1,5\text{ \AA}$), que são atribuídos à difração pelos planos (2 0 0) e (2 2 0), respectivamente, do periclásio (MgO). A Ficha JCPDS do MgO ($n^\circ 4\text{-}829$) apresenta um valor de d um pouco distinto para o plano (2 2 0), igual a $1,9\text{ \AA}$, indicando que na presença de alumínio um defeito ocorre na estrutura do periclásio, formando uma solução sólida comumente chamada de magnésia-alumina (BAHRANOWSKI et al., 1999; BLANCO; CARRAZÀN; RIVES, 2008).

Também foram observados dois picos em $2\theta = 25,1$ e $35,1^\circ$, os quais, segundo as Fichas JCPDS $n^\circ 19\text{-}0778$ e $39\text{-}0093$, pertencem ao $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ e ao $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, respectivamente. Os picos largos obtidos indicam uma baixa cristalinidade das fases de

óxido de vanádio. As atribuições destes picos estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (BAHRANOWSKI et al., 1999; BLANCO; CARRAZÀN; RIVES, 2008).

As amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$ (Figura 27b) e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{c}$ (Figura 27c) também apresentaram os picos referentes às fases de MgO e de óxidos de vanádio, porém em posições angulares um pouco deslocadas, indicando uma reorganização da estrutura derivada do LDH, pelo aumento da temperatura de calcinação.

Os compostos da série $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$ exibiram perfis de difratograma de raios X semelhantes, com picos de MgO e das fases de óxidos de vanádio (Figura 28).

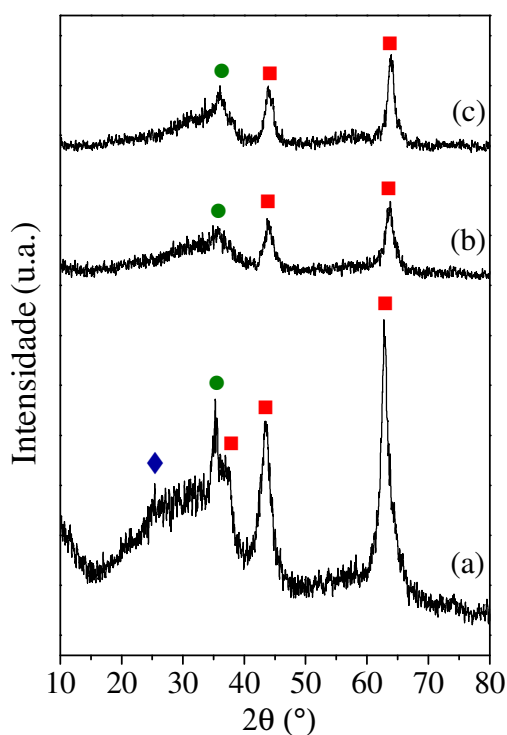


Figura 28 - Difratogramas de raios X das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$. (■) MgO; (●) $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

O difratograma do $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$ (Figura 28a) apresentou três picos em $2\theta = 36,9, 43,5$ e $62,8^\circ$ referentes ao MgO, atribuídos aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0). Estes valores sugerem a presença do defeito de magnésia-alumina no periclásio (BAHRANOWSKI et al., 1999; BLANCO; CARRAZÀN; RIVES, 2008). Este composto também apresentou picos das fases de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ e $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Resultados semelhantes foram obtidos para os compostos $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$ (Figuras 28b e 28c, respectivamente). Porém estas amostras não apresentaram picos da fase de $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

A Figura 29 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$. Todas as amostras apresentaram as fases cristalinas referentes ao MgO , $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ e ao $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, além de alguns picos não identificados.

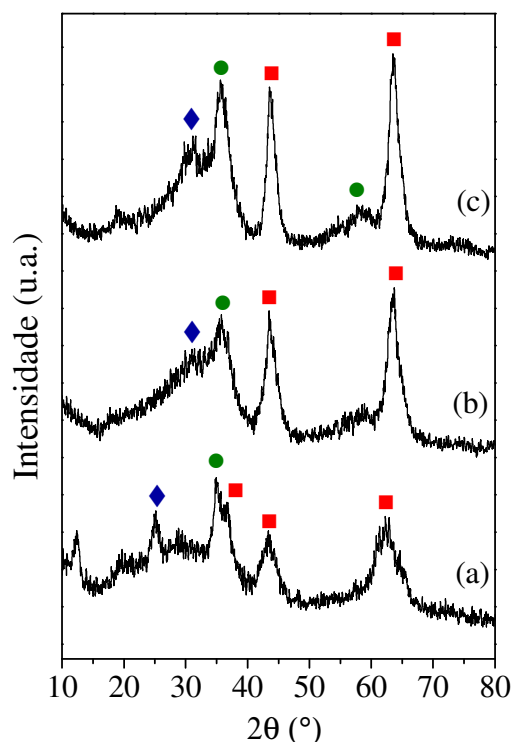


Figura 29 - Difratogramas de raios X das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$. (■) MgO ; (●) $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$; (◆) $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

As amostras do tipo $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$ proporcionaram difratogramas de raios X análogas, indicando a formação das fases de MgO , $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ e $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, conforme pode ser visto pela Figura 30. A amostra calcinada a 650 °C (Figura 30c) apresentou os picos do difratograma mais intensos e estreitos em relação às outras amostras desta série, o que indica que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a formação de fases mais cristalinas.

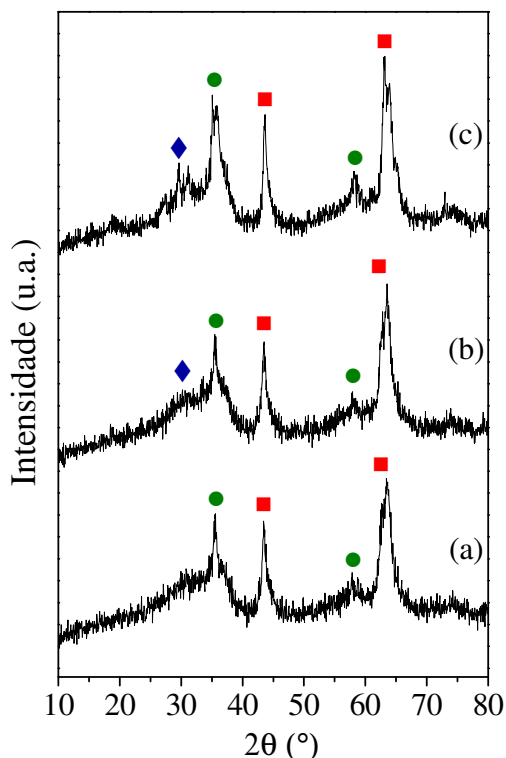


Figura 30 - Difratoogramas de raios X das amostras: (a) $MgAl(VO_3)_{450c}$; (b) $MgAl(VO_3)_{550c}$ e (c) $MgAl(VO_3)_{650c}$. (■) MgO ; (●) $Mg_3V_2O_8$; (◆) α - $Mg_2V_2O_7$.

Bahranowski et al. (1999), Blanco, Carrazán e Rives (2008) e Dias et al. (2010) obtiveram difratogramas de raios X (para amostras de V-Mg-O) semelhantes aos obtidos para as amostras de óxidos mistos V-Mg-Al deste trabalho.

Analisando os difratogramas de raios X das Figuras 27, 28, 29 e 30, todos os compostos apresentaram a formação de óxidos mistos com características amorfas. De acordo com essas análises, verifica-se que as temperaturas e o tempo de calcinação utilizados para decompor os precursores LDHs foram suficientes para a formação dos óxidos mistos desejados.

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A maior informação estrutural sobre as espécies presentes na superfície de óxidos metálicos é obtida pela análise de espectroscopia Raman, por causa da natureza molecular deste método de caracterização e de sua capacidade de diferenciar entre as diferentes

espécies de óxidos que podem estar presentes simultaneamente no catalisador (WACHS, 1990).

As Figuras 31, 32, 33 e 34 apresentam os espectros Raman das amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, respectivamente.

As amostras do tipo $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ (Figura 31) exibiram uma banda Raman intensa e larga na faixa de $750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, centrada em torno de $870\text{-}880\text{ cm}^{-1}$. Também apresentaram bandas largas de menor intensidade em torno de 220 e 355 cm^{-1} . Todas estas bandas são características de diferentes espécies de óxidos de vanádio (ARGYLE et al., 2002; DIAS et al., 2010; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; OGANOWSKI et al., 1998).

Para as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{c}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$ (Figura 31a e 31b, respectivamente) também surgiram bandas Raman de baixa intensidade em 1068 cm^{-1} , atribuídas às espécies vanadilas monoméricas altamente dispersas na superfície (BALTES et al., 2001a; DIAS et al., 2010; KHODAKOV et al., 1998; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995).

As bandas largas em torno de $870\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ dos espectros Raman são resultantes da sobreposição de diversas bandas de intensidades relativas variáveis, correspondentes a diferentes espécies de óxidos de vanádio. Isto significa que em amostras de óxidos contendo vanádio coexistem diversas fases: piro, orto e metavanadatos, além das espécies vanadilas altamente dispersas (DIAS et al., 2010).

Corma, Nieto e Paredes (1993), para amostras de V-Mg-O, atribuíram as bandas Raman em 820 e 850 cm^{-1} aos tetraedros isolados de VO_4 , presentes na estrutura do $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, e as bandas em 900 e 940 cm^{-1} ao $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Então, os autores consideraram que uma banda larga em 860 cm^{-1} exibida pelo espectro Raman corresponde à sobreposição das bandas dessas duas espécies.

Na literatura também foram encontrados deslocamentos na faixa de $880\text{-}920\text{ cm}^{-1}$ para um catalisador de $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CORTEZ; FIERRO; BAÑARES, 2003), atribuídas pelos autores às vibrações de estiramento V–O–V de espécies de polivanadatos.

A banda na região de $350\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída às vibrações das espécies tetraédricas de VO_4 do ortovanadato (NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; OGANOWSKI et al., 1998).

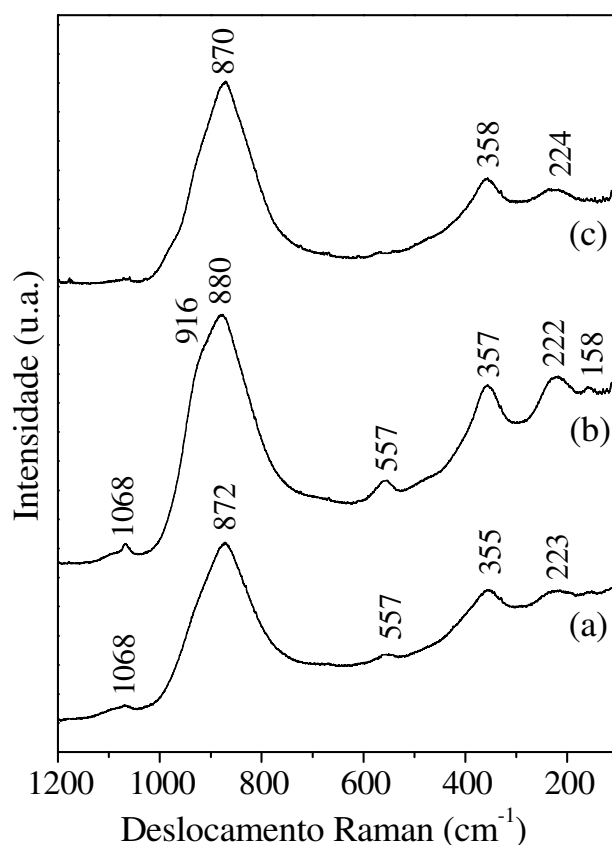


Figura 31 - Espectros Raman das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450\text{c}}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{550\text{c}}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{650\text{c}}$.

As amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450\text{c}}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{550\text{c}}$ também exibiram uma banda de baixa intensidade em 557 cm^{-1} . Segundo Villa et al. (2005), a banda Raman em torno de 557 cm^{-1} , de uma amostra não calcinada de LDH pilarizado com decavanadato, corresponde às vibrações da camada brucita. Como estas amostras foram calcinadas em temperaturas altas, as camadas brucitas dos precursores deveriam ter sido destruídas (conforme os resultados de TG/DTG indicaram), formando óxidos mistos. Estas camadas podem ter surgido devido à reconstituição da estrutura do LDH pela incorporação de água durante a estocagem dos catalisadores (efeito memória). Isto ocorre quando a amostra é calcinada abaixo de $600\text{ }^\circ\text{C}$, como no caso das amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450\text{c}}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{550\text{c}}$ (NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995).

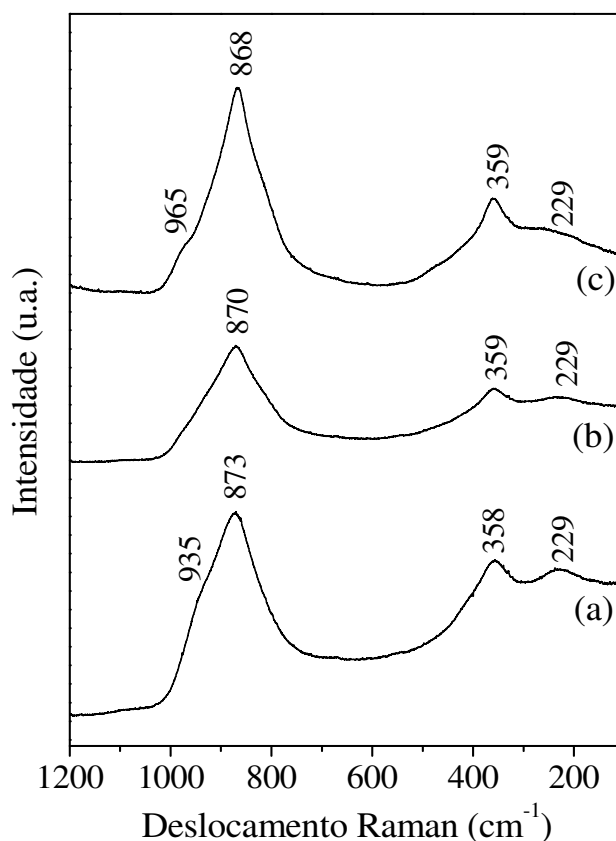


Figura 32 - Espectros Raman das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$.

Os espectros das amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$ (Figura 32) foram semelhantes aos encontrados para a série $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ (Figura 31). Todas apresentaram uma banda larga e intensa na faixa do espectro entre $750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, centrada em $860\text{-}875\text{ cm}^{-1}$, correspondente à sobreposição das bandas características das espécies de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ e $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. As amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$ também apresentaram ombros em 935 cm^{-1} e 965 cm^{-1} , respectivamente, os quais sugerem um aumento da quantidade das espécies de pirovanadato de magnésio na estrutura dos catalisadores (CORMA; NIETO; PAREDES, 1993; DIAS et al., 2010).

Os espectros desses compostos também exibiram bandas largas em torno de $350\text{-}360\text{ cm}^{-1}$ (V–O–M), atribuídas às vibrações das espécies de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; OGANOWSKI et al., 1998).

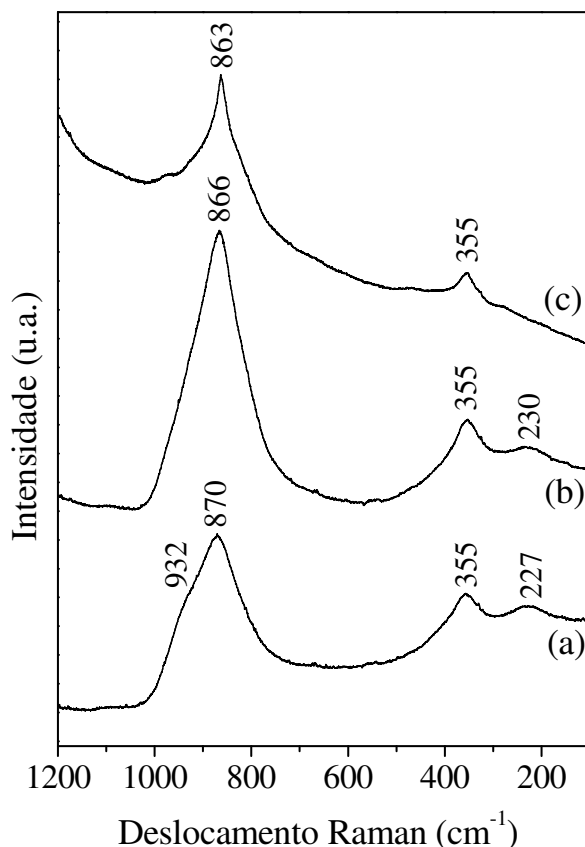


Figura 33 - Espectros Raman das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$.

Os espectros Raman para as amostras $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ (Figura 33) exibiram deslocamentos centrados em $860\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ (O $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$ (Figura 33a) também exibiu um ombro em 932 cm^{-1}), referentes às fases de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ e $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (CORMA; NIETO; PAREDES, 1993; DIAS et al., 2010). Estes espectros também apresentaram bandas em 355 cm^{-1} , correspondentes ao $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; OGANOWSKI et al., 1998).

Pela análise desses espectros, verificou-se que a banda em torno de 870 cm^{-1} da amostra calcinada a 450 °C (Figura 33a) deslocou-se para posições menores, com o aumento da temperatura de calcinação. Passando a 866 cm^{-1} , para a amostra calcinada a 550 °C (Figura 33b), e a 863 cm^{-1} , para a amostra calcinada a 650 °C (Figura 33c). Isto sugere que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a formação das espécies de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$.

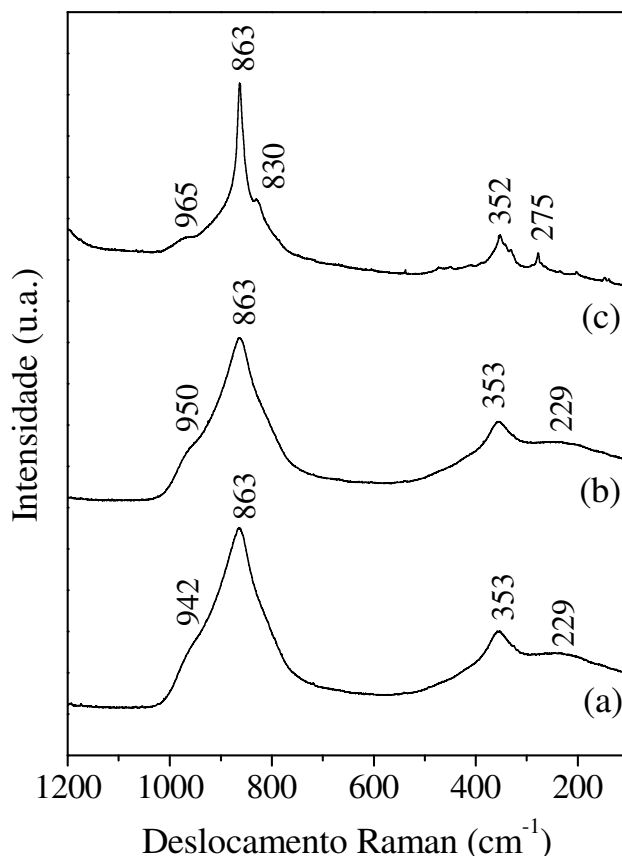


Figura 34 - Espectros Raman das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{450\text{c}}$; (b) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550\text{c}}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$.

Como mostra a Figura 34, as amostras $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$ apresentaram bandas Raman intensas e largas centralizadas em 863 cm^{-1} , com ombro em 942 cm^{-1} para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{450\text{c}}$ (Figura 34a) e em 950 cm^{-1} , para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550\text{c}}$ (Figura 34b). Para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$ (Figura 34c), se iniciou a formação de uma banda em 965 e um ombro em 830 cm^{-1} . Também apareceram as bandas Raman em torno de $352\text{-}353\text{ cm}^{-1}$. Todas estas bandas são referentes às fases de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ e $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ARGYLE et al., 2002; CORMA; NIETO; PAREDES, 1993; DIAS et al., 2010; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985).

O $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$ apresentou uma banda estreita em 863 cm^{-1} , ao contrário dos outros compostos da mesma série, que apresentaram bandas largas. Enquanto que a banda em 275 cm^{-1} foi exibida somente para esta amostra, a qual pode ser atribuída ao $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (DIAS et al., 2010; OGANOWSKI et al., 1998).

O espectro Raman da amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$ foi semelhante ao obtido por Oganowski et al. (1998), para a espécie de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ altamente cristalina. O espectro obtido pelos autores apresentou uma banda Raman intensa e estreita em 865 cm^{-1} com o

surgimento de uma banda de baixa intensidade em 832 cm^{-1} e bandas de menor intensidade em 280 e 353 cm^{-1} , entre outras.

Os resultados dos espectros Raman indicam que diferentes espécies de vanadatos coexistem nas amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, principalmente espécies de orto e pirovanadato de magnésio. Os resultados das análises de espectroscopia Raman estão de acordo com os resultados obtidos pelas análises de XRD deste trabalho.

5.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Através das análises de espectroscopia de infravermelho foram identificadas as espécies químicas presentes nas amostras, complementando a espectroscopia Raman.

Os espectros de IR foram avaliados na região de $600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, a qual corresponde às vibrações V–O (de FARIAS et al., 2008). Todas as amostras (Figuras 35, 36, 37 e 38) apresentaram bandas intensas e largas características de diferentes fases de óxidos de vanádio, principalmente $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (pirovanadato) e $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (ortovanadato). Conforme ocorreu para os espectros Raman das amostras, os espectros de IR também indicaram que houve uma sobreposição das bandas de absorção de cada espécie presente nos óxidos mistos V-Mg-Al. Algumas amostras também apresentaram bandas de menor intensidade relativas às espécies vanadilas monoméricas altamente dispersas na superfície. Isto indica que várias espécies podem coexistir nos óxidos mistos V-Mg-Al, como foi observado pelas análises de espectroscopia Raman e XRD.

A amostra $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{c}$ (Figura 35a) exibiu uma banda de IR muito intensa e larga centrada em 800 cm^{-1} com um ombro em 843 cm^{-1} . Esta banda foi atribuída às vibrações de estiramento assimétricas dos tetraedros de VO_4 ($\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$), presentes nas espécies de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. O ombro em 843 cm^{-1} refere-se às espécies $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Também foram encontradas bandas intensas em 664 e 698 cm^{-1} , referentes às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VOM})$ do $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$, e às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VOV})$ do $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, respectivamente (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010; de FARIAS et al., 2008; HANUZA;

JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; HOLGADO et al., 2005; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; NIETO et al., 1998; OGANOWSKI et al., 1998).

A amostra calcinada a 550 °C, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$ (Figura 35b), apresentou as bandas de absorção de IR deslocadas para números de onda maiores em relação à amostra calcinada em temperatura inferior (Figura 35a). A banda em 800 com ombro em 843 cm^{-1} deslocou para 808 com ombro em 860 cm^{-1} . Estas absorções muito intensas foram atribuídas às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$ das espécies de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. A banda em 708 e o ombro em 669 cm^{-1} referem-se, provavelmente, às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VOV})$ das espécies de $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; HOLGADO et al., 2005; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; NIETO et al., 1998; OGANOWSKI et al., 1998).

A banda em torno de 664-669 cm^{-1} referente às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VOV})$ do $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, exibida para as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{c}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$, apresentou um aumento da intensidade para a amostra calcinada a 650 °C (Figura 35c), com absorção em 679 cm^{-1} (banda mais intensa do espectro). Além desta banda, a amostra $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{c}$ também apresentou uma banda intensa e larga em 821 cm^{-1} com ombro em 790 cm^{-1} , característica das vibrações combinadas $\nu(\text{V}=\text{O})$ e $\nu_{\text{AS}}(\text{VOV})$ das espécies de $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. O ombro em 790 cm^{-1} refere-se às unidades de VO_4 da estrutura do ortovanadato (de FARIAS et al., 2008; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995).

Conforme foi verificado pelas análises Raman, a temperatura de calcinação empregada tem um efeito na formação das fases cristalinas presentes em cada amostra.

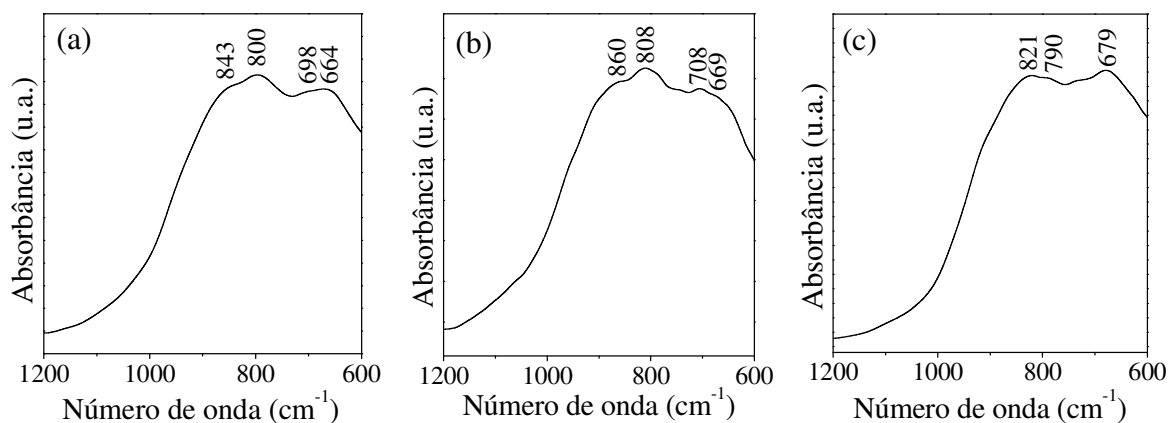


Figura 35 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{c}$.

O espectros das amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$ e o $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ (Figuras 36a e 36b, respectivamente) foram semelhantes. A banda principal (intensa e larga) dos espectros ocorreu em 831 cm^{-1} , característica das vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$ da fase de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Também exibiram uma banda larga em torno de 720 cm^{-1} com ombro em 700 cm^{-1} , referentes às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VOV})$ e $\nu_{\text{AS}}(\text{VOM})$, respectivamente (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; HOLGADO et al., 2005; NIETO et al., 1998; OGANOWSKI et al., 1998).

A amostra $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$ também apresentou uma banda de fraca intensidade em 1082 cm^{-1} característica da vibração do grupo vanadila $\nu(\text{V}=\text{O})$ das espécies tetraédricas superficiais isoladas (de FARIAS et al., 2008; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985).

Com o aumento da temperatura de calcinação para $650\text{ }^\circ\text{C}$, amostra $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$ (Figura 36c), a banda em 831 foi deslocada para 824 cm^{-1} , correspondente às vibrações combinadas $\nu(\text{V}=\text{O})$ e $\nu_{\text{AS}}(\text{VOV})$ das espécies de $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (de FARIAS et al., 2008; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995).

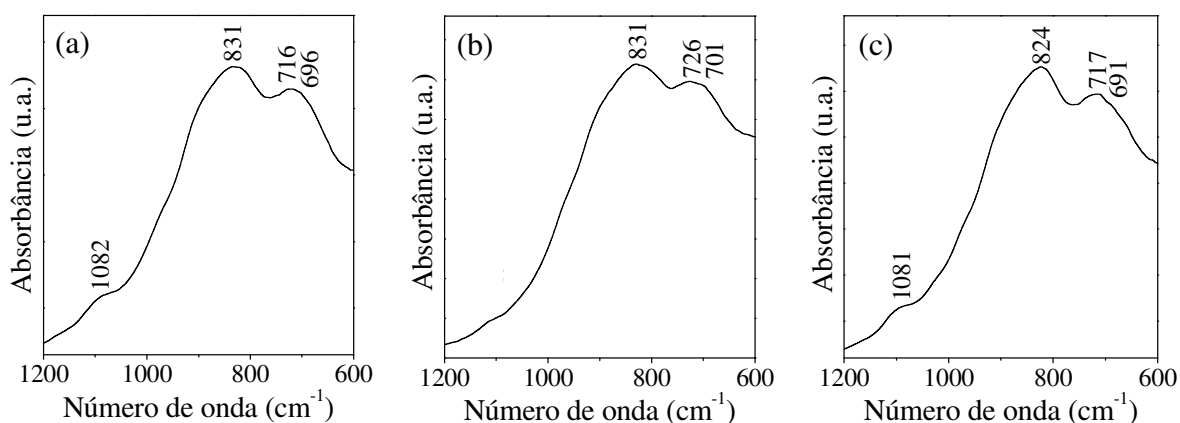


Figura 36 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$.

O espectro de IR da amostra $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$ (Figura 37a) apresentou bandas muito intensas centradas em 812 e 855 cm^{-1} , as quais são características das vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$, e uma banda de intensidade um pouco inferior em 710 cm^{-1} , a qual se refere às vibrações $\nu_{\text{S}}(\text{VOV})$. Estas bandas foram atribuídas às fases de $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. O ombro em

690 cm^{-1} deve-se às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VOM})$ da fase de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995).

O espectro da amostra $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)550\text{c}$ (Figura 37b) apresentou uma absorção intensa em 825 com ombro em 852 cm^{-1} ($\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$). Conforme foi relatado anteriormente, a banda em 825 cm^{-1} corresponde às vibrações combinadas $\nu(\text{V}=\text{O})$ e $\nu_{\text{AS}}(\text{VOV})$. Ambas as absorções são características das espécies de $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$. A amostra também apresentou um ombro em 910 cm^{-1} atribuído às vibrações simétricas das espécies de VO_4 ($\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$) presentes no $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (de FARIAS et al., 2008; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; HOLGADO et al., 2005; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; OGANOWSKI et al., 1998).

A amostra $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$ (Figura 37c) apresentou, principalmente, as bandas características das espécies de ortovanadato, com uma absorção intensa em 866 cm^{-1} ($\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$), e outras de menor intensidade em 685 e 703 cm^{-1} ($\nu_{\text{AS}}(\text{VOM})$). A banda muito intensa em 839 cm^{-1} deve-se às espécies de pirovanadato ($\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$). Bandas de intensidade muito baixa ocorreram em 995 e 1153 cm^{-1} das vibrações das espécies vanadilas altamente dispersas (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010; de FARIAS et al., 2008; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; HOLGADO et al., 2005; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; NIETO et al., 1998; OGANOWSKI et al., 1998).

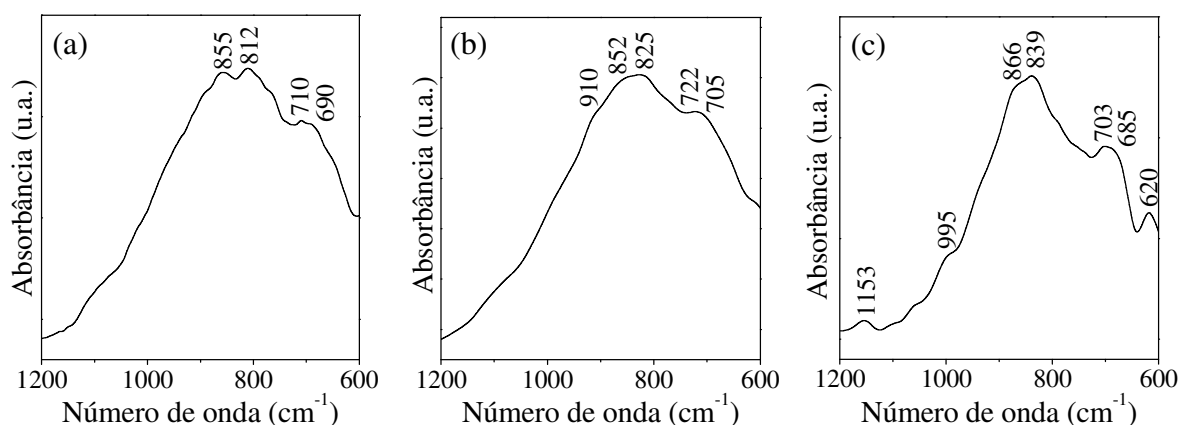


Figura 37 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$.

O espectro da amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)450\text{c}$ (Figura 38a) exibiu uma banda muito intensa centrada em 849 com ombros em 823 e 883 cm^{-1} , e uma banda em 720 cm^{-1} , todas

relativas à fase de α - $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (de FARIAS et al., 2008; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985).

Uma banda de média intensidade apareceu em 1089 cm^{-1} , a qual é característica da vibração do grupo vanadila $\nu(\text{V}=\text{O})$ (de FARIAS et al., 2008; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985). Esta banda não foi exibida pelos espectros de IR das amostras $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550\text{c}}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$ (Figuras 38b e 38c).

As absorções na região de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ da amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{450\text{c}}$ deslocaram para números de onda menores com o aumento da temperatura de calcinação: o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550\text{c}}$ apresentou a banda mais intensa centrada em 828 cm^{-1} , enquanto que para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$ este valor foi de 864 cm^{-1} . Ambas as bandas são relativas às vibrações $\nu_{\text{AS}}(\text{VO}_4)$ das espécies de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010; HANUZA; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA; OGANOWSKI, 1985; HOLGADO et al., 2005; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995; OGANOWSKI et al., 1998).

Além disso, o espectro da amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$ apresentou um padrão bem característico das espécies de $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$ mais cristalinas, com bandas mais estreitas e definidas (OGANOWSKI et al., 1998), o que está de acordo com resultados obtidos pelas análises de espectroscopia Raman e de XRD.

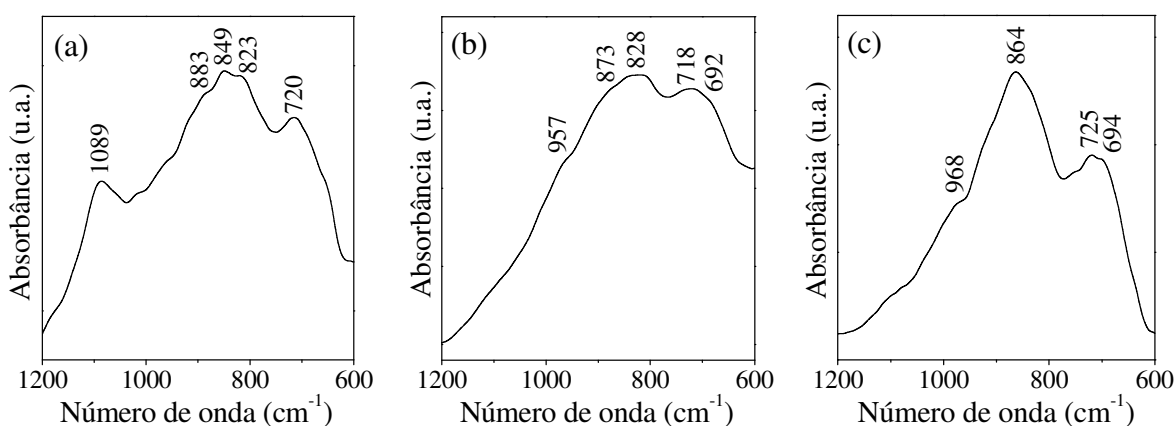


Figura 38 - Espectros de infravermelho das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{450\text{c}}$; (b) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550\text{c}}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{650\text{c}}$.

As transformações que ocorrem entre as espécies de MgO e vanadatos, em uma faixa de temperatura de 450 a $650\text{ }^\circ\text{C}$, podem explicar a mudança ocorrida nos espectros das amostras V-Mg-Al nas diferentes temperaturas de calcinação (CARJA; DELAHAY, 2004; TWU; DUTTA, 1990; WACHS, 2011).

5.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS (UV-VIS DRS)

A técnica de DRS na região do UV-vis foi utilizada para identificar os estados de oxidação e geometrias de coordenação do vanádio presente nos catalisadores (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Os espectros de refletância difusa na região do UV-vis estão representados nas Figuras 39, 40, 41 e 42, correspondentes às amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, respectivamente.

O espectro de refletância difusa de cada amostra $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ (Figura 39) apresentou uma banda larga na faixa entre 200 e 350 nm, centrada em 270 nm e com ombro em 235 nm.

As bandas de absorção UV-vis em torno de 235 e 270 nm referem-se à transição de transferência de carga (TC) do O^{2-} para o V^{5+} , pertencentes às espécies tetraédricas isoladas de VO_4 (monovanadato), como foi evidenciado pelas análises de Raman e FTIR (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010; DZWIGAJ et al., 1998; NGUYEN-THANH; de FARIAS; FRAGA, 2008; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995).

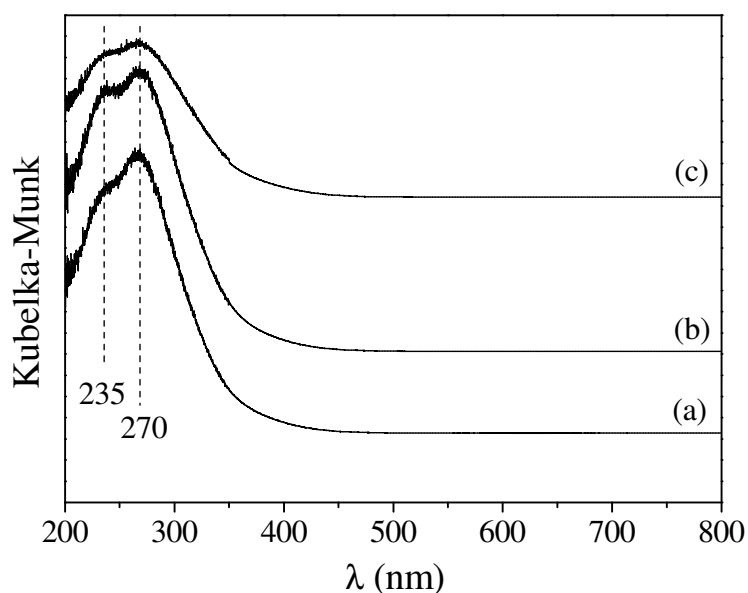


Figura 39 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{c}$.

O ombro em 235 e a banda em 270 nm indicam a presença de dois tipos de tetraedros de VO_4 isolados: um de grande distorção (menos simétricos) e outro de menor distorção (mais simétricos), respectivamente (DZWIGAJ et al., 1998). Além disso, a banda em 270 nm envolve oxigênios ligantes (V–O–M) (DZWIGAJ; CHE, 2005). Os tetraedros de VO_4 distorcidos referem-se às espécies isoladas V^{5+} altamente dispersas na superfície. Enquanto que os tetraedros mais simétricos referem-se às espécies isoladas V^{5+} presentes na estrutura do ortovanadato de magnésio (BLASCO et al., 1995; DIAS et al., 2010).

O ombro em 235 nm foi acentuando-se à medida que a temperatura de calcinação aumentou. Além disso, o $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{c}$ apresentou, simultaneamente, um espectro com absorções menos intensas. O que sugere uma grande distorção das espécies tetraédricas de VO_4 nas amostras calcinadas em temperaturas superiores (DZWIGAJ et al., 1998). Porém, as espécies predominantes continuaram sendo tetraedros de VO_4 simétricos, indicadas pela maior intensidade da banda em 270 nm.

Deste modo, foi avaliado que as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ são formadas, principalmente, por espécies tetraédricas isoladas (VO_4) (majoritariamente, espécies mais simétricas), embora também tenham apresentado a formação de espécies poliméricas, conforme verificado pelas análises de FTIR, Raman e XRD.

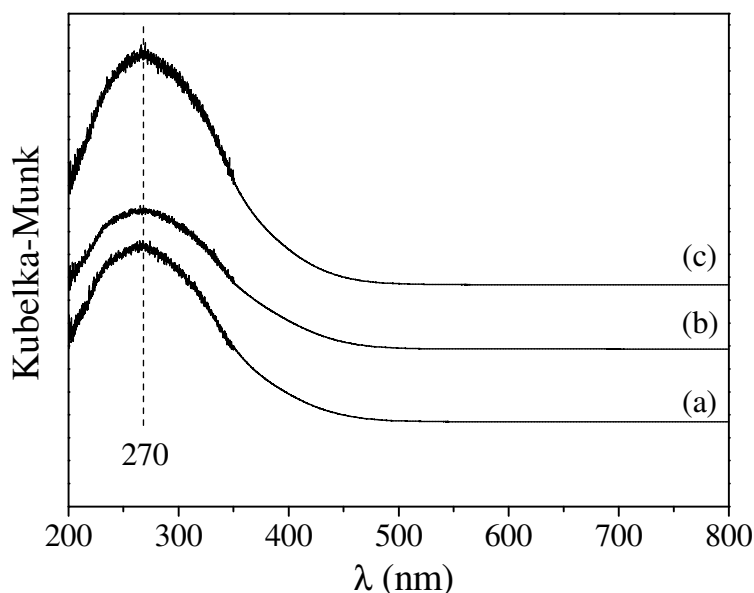


Figura 40 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{t}$.

Uma banda larga de absorção foi observada na região entre 200 e 400 nm, centrada em 270 nm, para os espectros de refletância difusa das amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$ (Figura

40). Sendo esta banda correspondente à TC do O^{2-} para o V^{5+} , pertencentes às espécies simétricas de VO_4 , envolvendo oxigênios ligantes (V–O–M) (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010; DZWIGAJ; CHE, 2005; DZWIGAJ et al., 1998; NGUYEN-THANH; de FARIAS; FRAGA, 2008; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995). O ombro em 235 nm (das espécies VO_4 pouco simétricas) observado nos espectros das amostras $MgAl(V_2O_7)Yc$ não foi observado nas amostras $MgAl(V_2O_7)Yt$, sugerindo que estes compostos consistem basicamente de espécies de VO_4 de alta simetria.

A banda de absorção em 270 nm foi mais intensa para o $MgAl(V_2O_7)650t$ (Figura 40c). Esta amostra, calcinada a 650 °C, apresentou área superficial mais baixa do que as amostras calcinadas em temperaturas inferiores, sugerindo que ocorreu uma maior concentração das espécies de vanádio sobre a superfície. Isto pode justificar o aumento da intensidade da banda de absorção para o $MgAl(V_2O_7)650t$.

Estas amostras não exibiram as bandas referentes às cadeias poliméricas de vanadato, sendo tais bandas somente evidenciadas pelas espectroscopias Raman e de IR. Isto sugere maior proporção de espécies monoméricas do que poliméricas nas amostras.

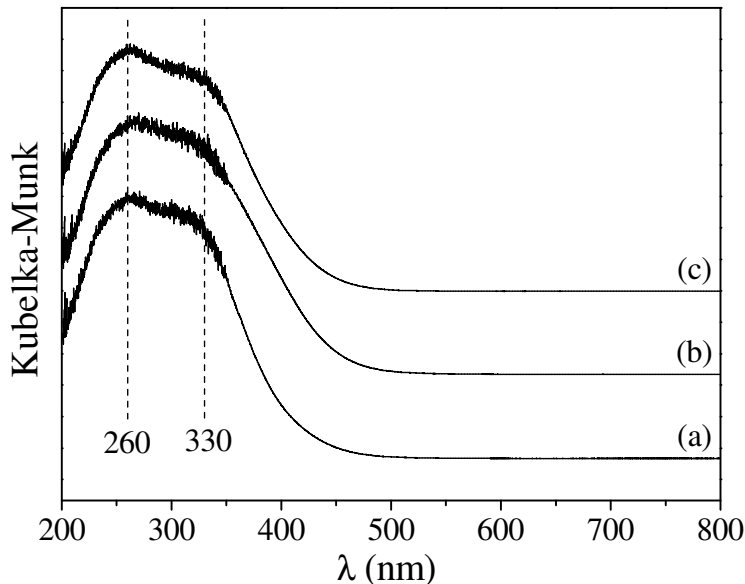


Figura 41 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) $MgAl(HV_2O_7)450c$; (b) $MgAl(HV_2O_7)550c$ e (c) $MgAl(HV_2O_7)650c$.

As amostras $MgAl(HV_2O_7)Yc$ (Figura 41) exibiram uma banda larga de absorção no UV-vis na região entre 200 e 400 nm, com valor máximo em 260 e ombro em 330 nm.

Como relatado anteriormente, a banda em 260 nm sugere a presença de tetraedros isolados de maior simetria (ABOELFETOH; FECHTELKORD; PIETSCHNIG, 2010;

DZWIGAJ et al., 1998; NGUYEN-THANH; de FARIAS; FRAGA, 2008; NIETO; DEJOZ; VASQUEZ, 1995).

O ombro em 330 nm também corresponde à transição de transferência de carga (TC) do O^{2-} para o V^{5+} coordenado tetraedricamente, porém, esta banda está relacionada às cadeias poliméricas de VO_x , envolvendo ligações V–O–V (polivanadato), da estrutura do α - $Mg_2V_2O_7$ (BALTES et al., 2001a; BALTES et al., 2001b; CONCEPCIÓN et al., 2004; NGUYEN-THANH; de FARIAS; FRAGA, 2008). A formação dessas cadeias pode ser explicada pela condensação das espécies monoméricas para formar cadeias (V–O–V) com o vanádio central em uma configuração tetraédrica (BALTES et al., 2001b).

A presença de espécies poliméricas nas amostras $MgAl(HV_2O_7)Yc$ também foi encontrada pelas análises de espectroscopias Raman e IR.

As bandas de absorção das amostras $MgAl(HV_2O_7)450c$ e $MgAl(HV_2O_7)550c$ (Figuras 41b e 41c) sugerem uma proporção equilibrada entre as espécies monoméricas e poliméricas de óxidos de vanádio. A maior intensidade da banda em 260 nm para o $MgAl(HV_2O_7)650c$ (Figura 41c) indica que houve um aumento da proporção de monovanadatos nesta amostra.

Amostras com alta quantidade de vanádio apresentam os comprimentos de onda (λ) máximos das bandas de TC deslocados para valores maiores, indicando a formação de espécies poliméricas de óxidos de vanádio (CONCEPCIÓN et al., 2004). Isto sugere que os compostos $MgAl(HV_2O_7)Yc$ apresentaram maior concentração de vanádio do que os $MgAl(V_2O_7)Yc$ e $MgAl(V_2O_7)Yt$, proporcionando a formação de espécies poliméricas.

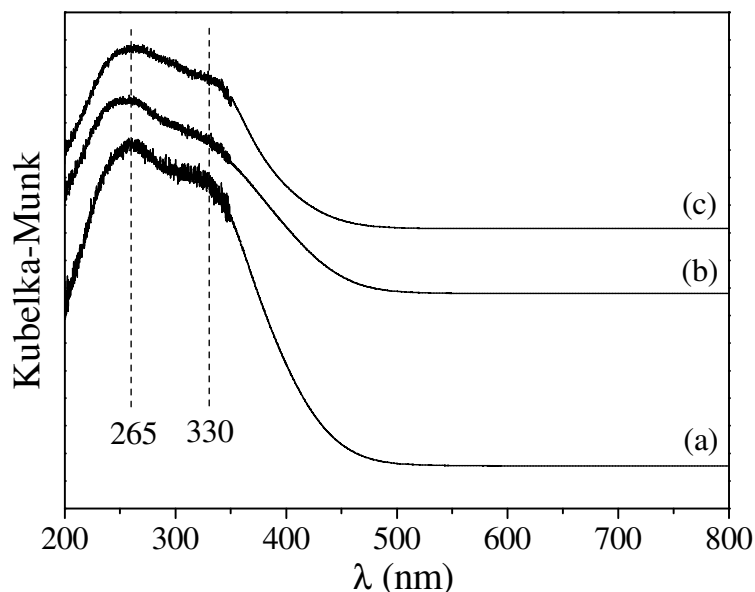


Figura 42 - Espectros de refletância difusa das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_650\text{c}$.

Os espectros de refletância difusa das amostras $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_\text{Yc}$ (Figura 42) foram semelhantes aos espectros obtidos para as amostras $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)_\text{Yc}$, nos quais pode-se observar uma banda larga entre 200 e 450 nm, centrada em 265 com ombro em 330 nm. Isto sugere a presença de tetraedros de V^{5+} monoméricos e poliméricos, respectivamente, como relatado anteriormente. As espécies predominantes nestas amostras foram as monoméricas, indicado pela maior intensidade da banda em 265 nm. A maior proporção destas espécies ocorreu para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_450\text{c}$ (Figura 42a), pois a banda relativa a esta espécie foi mais acentuada do que para as outras amostras.

De acordo com Weckhuysen e Keller (2003), para os catalisadores que possuem área superficial alta, as espécies de óxidos de vanádio são menos polimerizadas, por causa da maior área superficial para acomodar as espécies de monovanadatos, o que aumenta a dispersão destas na superfície dos catalisadores (menor densidade de sítios ativos).

Desta forma, como as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_\text{Yt}$, em geral, exibiram áreas superficiais (S_p) mais elevadas (Tabela 6), isto pode explicar porque estas amostras apresentaram uma ampla formação de espécies monoméricas de VO_4 . Enquanto que os $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)_\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_\text{Yc}$, com áreas superficiais menores, exibiram maior densidade dos sítios ativos, formando, além das espécies monoméricas, cadeias poliméricas dos óxidos de vanádio em quantidades altas.

Comparando amostras com os mesmos valores de área superficial, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_650\text{t}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)_550\text{c}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_550\text{c}$ (áreas em torno de $40 \text{ m}^2/\text{g}$), a

amostra MgAl(V₂O₇)650t foi a que apresentou a maior formação de espécies monoméricas, ao contrário das outras amostras que apresentaram formação elevada de espécies poliméricas. Então, pode-se concluir que os LDHs intercalados com os ânions HV₂O₇³⁻ e VO₃⁻ influenciaram mais a formação de espécies poliméricas do que o V₂O₇⁴⁻.

As bandas em torno de 410 e de 470 nm, correspondentes às transições de TC do V⁵⁺ octaédrico para o O²⁻, que se referem às espécies VO₅ e V₂O₅, respectivamente (BALTES et al., 2001a; DZWIGAJ; CHE, 2005; NGUYEN-THANH; de FARIAS; FRAGA, 2008), não ocorreram nos espectros de todas as amostras, sugerindo que essas espécies foram formadas em pequenas quantidades. Estas foram observadas apenas pelas análises de XRD, Raman e FTIR. Do mesmo modo, em todos os espectros obtidos, a ausência de bandas de transição d-d, esperadas para as espécies V⁴⁺, na faixa entre 600 e 800 nm, fornece indícios de que não há íons V⁴⁺ nas amostras, ou a quantidade deles é negligenciável (DZWIGAJ; CHE, 2005).

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EMISSÃO DE CAMPO (FE-SEM)

Através da técnica de FE-SEM, as características morfológicas das amostras de óxidos mistos V-Mg-Al foram visualizadas.

A Figura 43 representa as imagens obtidas no FE-SEM da amostra MgAl(VO₃)550c. Pode observar-se na micrografia com ampliação de 5.000x (Figura 43a) que amostra possui a morfologia de uma placa (ou lâmina) de tamanho grande com pequenas esfoliações (semelhantes a escamas). Na imagem com aumento de 30.000x (Figura 43b), verifica-se que a amostra não é uniforme. Ela é formada por várias placas de tamanhos e contornos irregulares, sobrepostas umas às outras.

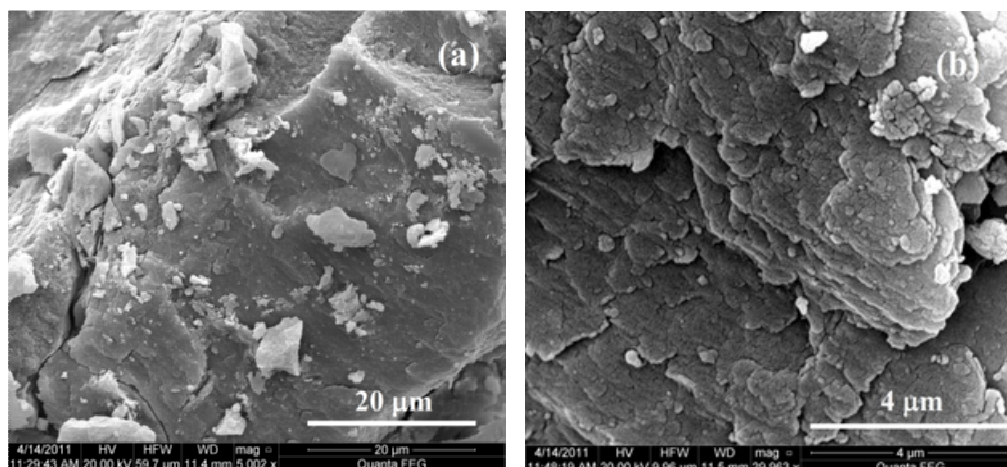


Figura 43 - Micrografias da amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550c}$, com ampliação de: (a) 5.000x e (b) 30.000x.

Analisando a Figura 44a - micrografia também com aumento de 30.000x, porém equivalente à outra região do $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550c}$ - foi observado que as placas dos óxidos são formadas por partículas pequenas aglomeradas, com tamanhos variados.

As Figuras 44b, 44c e 44d representam os mapas de EDS (espectroscopia de energia dispersiva) relacionados à micrografia exibida pela Figura 44a, para a obtenção de um mapa da distribuição dos elementos presentes na amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550c}$. Foi verificado que esta amostra possui distribuição homogênea dos átomos de vanádio, magnésio e alumínio, respectivamente. Os mapas de EDS da Figura 44 são representativos para todas as amostras de óxidos mistos V-Mg-Al obtidos neste trabalho.

As imagens do FE-SEM obtidas para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550c}$ são representativas para os compostos do tipo $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$ e $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$.

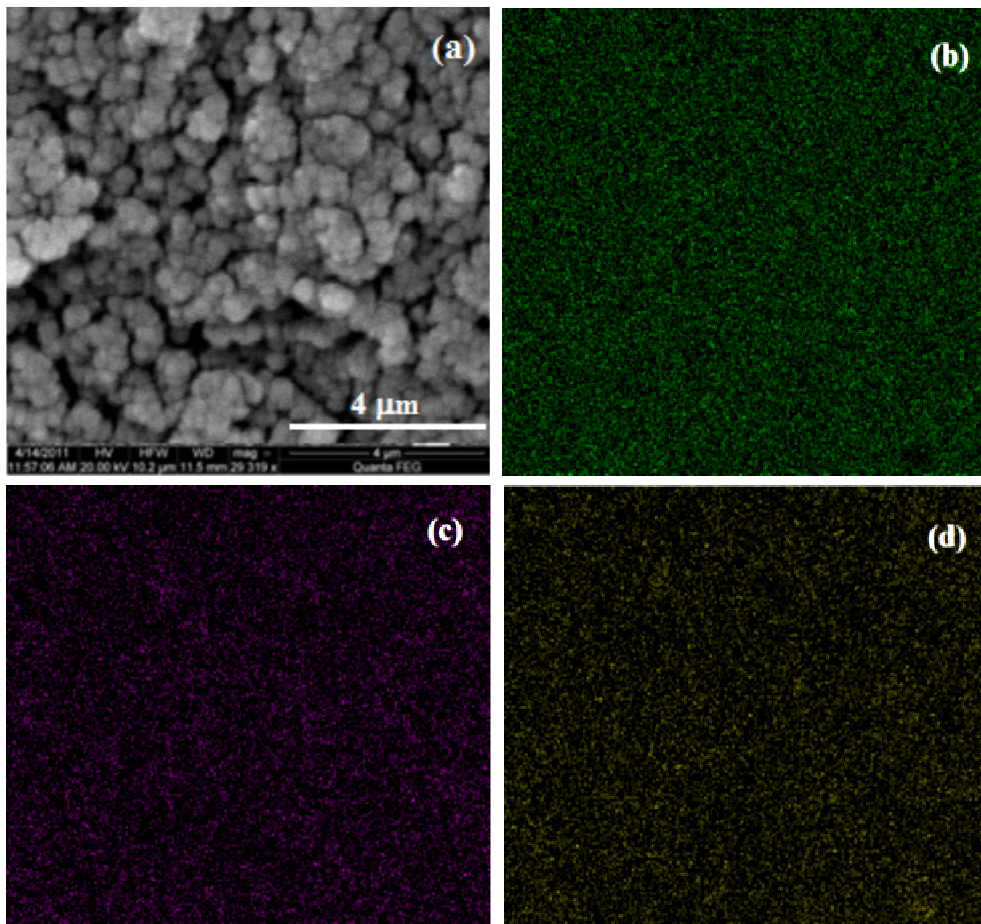


Figura 44 - Micrografia com aumento de 30.000x (a) e mapas de EDS da amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550c}$, representando os átomos de: (b) V; (c) Mg e (d) Al.

As micrografias da Figura 45, do $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450c}$, são representativas para todos os compostos do tipo $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Y}_c$.

A imagem de FE-SEM com ampliação de 5.000x do $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450c}$ (Figura 45a) indica que esta amostra possui a morfologia de placas irregulares de diversos tamanhos com muitas esfoliações.

As esfoliações presentes na amostra podem ser visualizadas de forma mais clara na imagem com ampliação de 30.000x (Figura 45b), que mostra a formação de várias escamas em toda a placa. Uma imagem de outra região da amostra, com este mesma ampliação, foi obtida (Figura 45c). Nesta imagem, podem ser visualizadas uma placa lisa com contorno irregular e outra placa esfoliada.

A micrografia com aumento de 100.000x (Figura 45d) fornece a informação de que as placas são compostas por inúmeras partículas aglomeradas e de forma arredondada.

Comparando as imagens de FE-SEM das amostras $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_{550c}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450c}$, com ampliação de 5.000x (Figuras 43a e 45a, respectivamente),

verifica-se que o primeiro composto apresenta placas lisas pouco esfoliadas de tamanho grande, ao passo que o segundo exibe placas menores de tamanhos variados com muitas esfoliações.

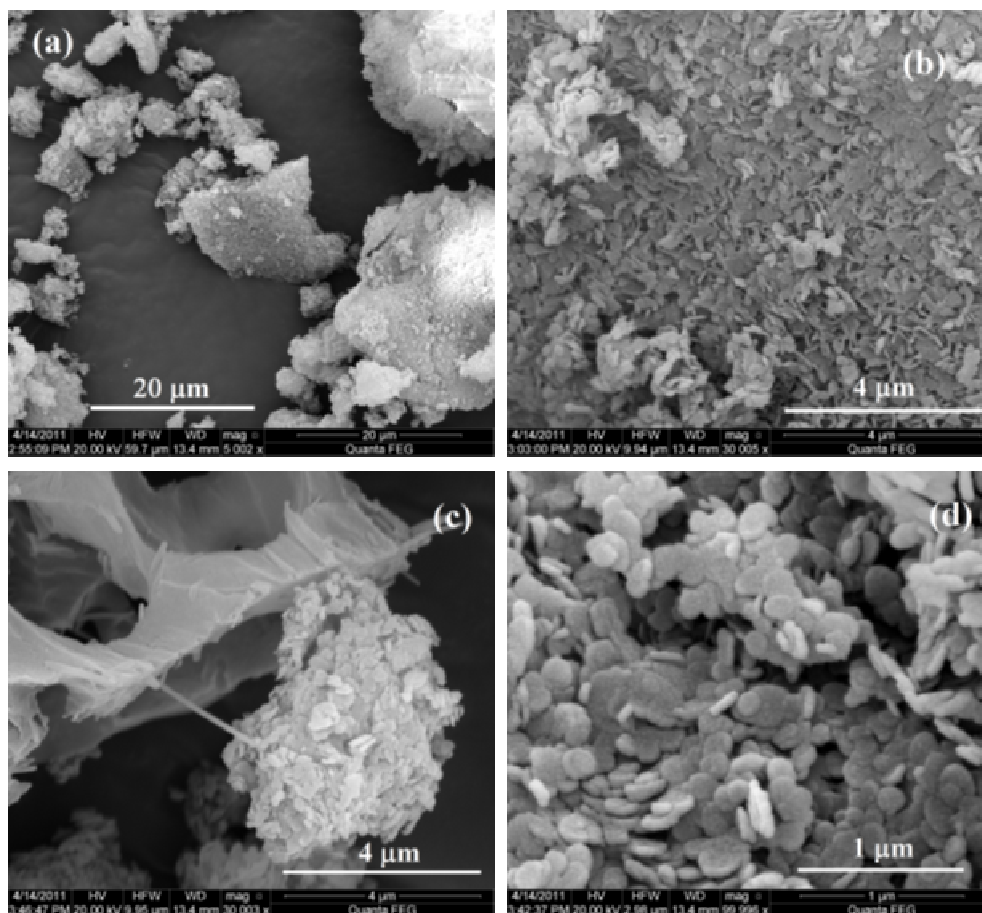
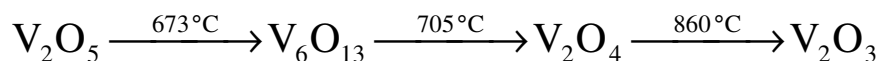


Figura 45 - Micrografias da amostra $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)_{450c}$, com ampliação de: (a) 5.000x e (b) 30.000x; (c) 30.000x e (d) 100.000x.

5.8 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As análises de TPR foram realizadas para as amostras de óxidos mistos V-Mg-Al, a fim de se estudar a redutibilidade das diferentes espécies de óxidos de vanádio (SCHWARZ et al., 2008).

O cristal de V_2O_5 apresenta a seguinte sequência de redução, com três picos de consumo máximo de hidrogênio (SCHWARZ et al., 2008):



Porém, todas as amostras deste trabalho exibiram apenas um único pico de redução em temperaturas inferiores, na faixa entre 580 e 650 °C, de acordo com os perfis de TPR das amostras (Figura 46).

É geralmente aceito que as espécies poliméricas VO_x , encontradas nestas amostras, são reduzidas em temperaturas um pouco menores do que os cristais de V_2O_5 (SCHWARZ et al., 2008). Isto se deve ao fato de que os cristais nos “bulk” V_2O_5 serem muito maiores do que os cristais encontrados na superfície dos catalisadores. Além disso, pequenos cristais de óxidos de vanádio não experimentam a sequência de redução obtida para o V_2O_5 .

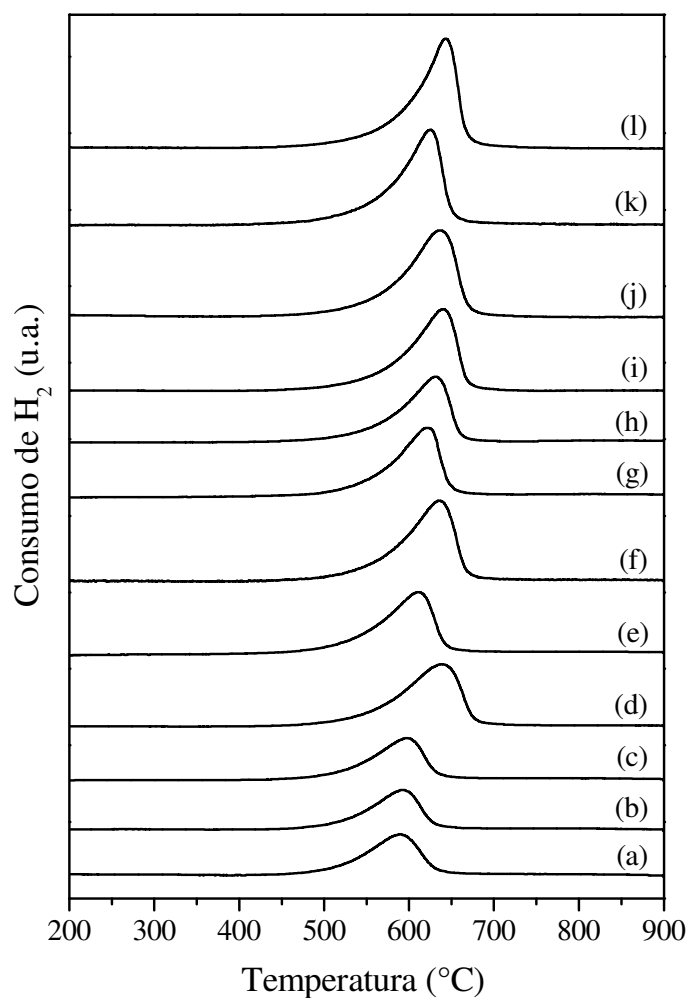


Figura 46 - Perfis de TPR das amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)$ 450c; (b) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)$ 550c; (c) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)$ 650c; (d) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)$ 450t; (e) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)$ 550t; (f) $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)$ 650t; (g) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)$ 450c; (h) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)$ 550c; (i) $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)$ 650c; (j) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)$ 450c; (k) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)$ 550c e (l) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)$ 650c.

Cortez e Meira (2005) apresentaram picos de redução em 568, 608 e 614 °C, para catalisadores de V-Mg, atribuídos pelos autores à redução de V^{5+} a V^{4+} . Desta forma, considerou-se que todas as amostras foram reduzidas do estado de oxidação V^{5+} a V^{4+} .

As amostras $MgAl(V_2O_7)Yc$ apresentaram temperaturas, referentes ao consumo máximo de hidrogênio, inferiores aos demais compostos (Tabela 8), com valores menores que 600 °C. Todas as outras amostras obtiveram picos de redução em temperaturas superiores a este valor, variando entre 610 e 643 °C.

Tabela 8 - Temperatura máxima dos picos de redução e quantidade de H_2 consumido por grama de catalisador, para cada amostra.

Amostras	Temperatura máxima do pico de redução (°C)	Quantidade de H_2 consumido (mmol/g)
MgAl(V_2O_7)450c	589	2,47
MgAl(V_2O_7)550c	593	2,15
MgAl(V_2O_7)650c	598	2,31
MgAl(V_2O_7)450t	638	3,57
MgAl(V_2O_7)550t	610	3,26
MgAl(V_2O_7)650t	636	3,98
MgAl(HV_2O_7)450c	621	3,14
MgAl(HV_2O_7)550c	632	3,08
MgAl(HV_2O_7)650c	640	4,02
MgAl(VO_3)450c	637	4,46
MgAl(VO_3)550c	625	4,39
MgAl(VO_3)650c	643	4,71

Colpini e Costa (2008) realizaram estudos de TPR em catalisadores de vanádia e relacionaram a temperatura de consumo máximo de hidrogênio com a dispersão do

vanádio. Os autores concluíram que as amostras com espécies de vanádio altamente dispersas apresentaram menor temperatura de consumo máximo de hidrogênio.

Neiva et al. (2010) afirmaram que os óxidos metálicos localizados em uma posição onde as moléculas de H_2 têm maior dificuldade de acesso apresentarão picos de redução em temperaturas elevadas quando comparadas aos óxidos alojados em posições mais expostas do suporte catalítico.

Conforme foi evidenciado pelas análises de DRS, as amostras $MgAl(V_2O_7)Yc$ apresentaram uma grande quantidade de espécies monoméricas de óxido de vanádio (VO_4) altamente dispersas na superfície. Além disso, a área superficial destes materiais está associada à superfície externa (de acordo com as análises de adsorção de nitrogênio), o que deixa os sítios ativos mais expostos, facilitando o acesso das moléculas de hidrogênio. Estes argumentos podem justificar o motivo pelo qual as amostras apresentaram a menor temperatura do pico de redução em relação às outras amostras.

Dias et al. (2010) obtiveram um pico de redução centrado em $619\text{ }^\circ\text{C}$, para uma amostra contendo V e Mg, atribuído à redução das espécies isoladas V^{5+} pertencentes ao $Mg_3V_2O_8$. As amostras $MgAl(V_2O_7)Yt$ apresentaram as temperaturas máximas em torno deste valor (Tabela 8), comprovando a existência das espécies isoladas de VO_4 presentes no $Mg_3V_2O_8$, o que está de acordo com as análises de DRS, Raman, FTIR e XRD.

Além disto, as amostras $MgAl(V_2O_7)Yt$ são formadas por mesoporos, o que significa que os sítios ativos estão localizados no interior dos poros, dificultando o acesso das moléculas de H_2 e resultando em temperaturas maiores do pico de redução, em relação às amostras $MgAl(V_2O_7)Yc$ (COLPINI; COSTA, 2008; NEIVA et al., 2010).

As amostras $MgAl(HV_2O_7)Yc$ e $MgAl(VO_3)Yc$ também apresentaram temperaturas de consumo máximo de H_2 superiores em relação à série $MgAl(V_2O_7)Yc$. Estas amostras são mesoporosas e formadas pelas espécies de mono e polivanadatos (de acordo com as técnicas de caracterização empregadas), o que justifica o aumento da temperatura máxima de redução (COLPINI; COSTA, 2008; NEIVA et al., 2010).

O $MgAl(VO_3)650c$ apresentou os maiores valores de temperatura máxima e de consumo de H_2 , indicando a presença de espécies de vanádio menos redutíveis do que as outras amostras de catalisadores. As análises de FTIR e Raman indicaram que as principais espécies presentes nesta amostra são as fases de $Mg_3V_2O_8$ mais cristalinas.

5.9 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

A reação de decomposição do isopropanol pode ser utilizada como uma reação química modelo para a caracterização dos centros ácidos de um catalisador em condições reacionais (temperatura, pressão, etc.) (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; GERVASINI; AUROUX, 1991).

Adotou-se para as análises dos catalisadores quanto à atividade específica e velocidade de formação dos produtos, conversão de isopropanol de até 15 %. Normalmente conversões baixas são utilizadas para que a velocidade da reação possa ser considerada uniforme dentro do reator tubular. Desta forma, a equação do balanço de material de um reator tubular tipo pistão pode ser resumida na seguinte equação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987):

$$F_{A_0} \cdot X_A = r_A \cdot M \quad (5.9.1)$$

onde: F_{A_0} ... fluxo molar na entrada do reator ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$);
 X_A ... conversão do reagente;
 r_A ... velocidade da reação ($\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
 M ... massa do catalisador (g).

As Figuras 48, 49, 50 e 51 apresentam os gráficos de atividade específica e velocidade de formação dos produtos na reação de decomposição do isopropanol, em função da temperatura, para as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, respectivamente.

Analisando os resultados dos gráficos de atividade e VFP, observa-se a formação de propeno para todas as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$, $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$, $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$. Propeno pode ser formado pelos mecanismos E_1 (sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted), E_{1b} (sobre sítios básicos fortes e sítios ácidos fracos de Lewis) e E_2 (sobre sítios ácidos e básicos de Lewis ambos de força média ou alta), sendo este último o mecanismo principal (Figura 47). Os sítios ácidos são provenientes do Al e V, e os sítios básicos do Mg.

Além de propeno, verificou-se também a formação de éter diisopropílico sobre sítios ácidos e básicos médios ou fortes (mecanismo E_2) para todas as amostras.

Por outro lado, os catalisadores não foram ativos para a formação de acetona sobre sítios básicos fortes (mecanismo E_{1b}). Para as amostras $MgAl(V_2O_7)_{450c}$ e $MgAl(V_2O_7)_{450t}$, observou-se apenas a formação de traços de acetona em altas temperaturas.

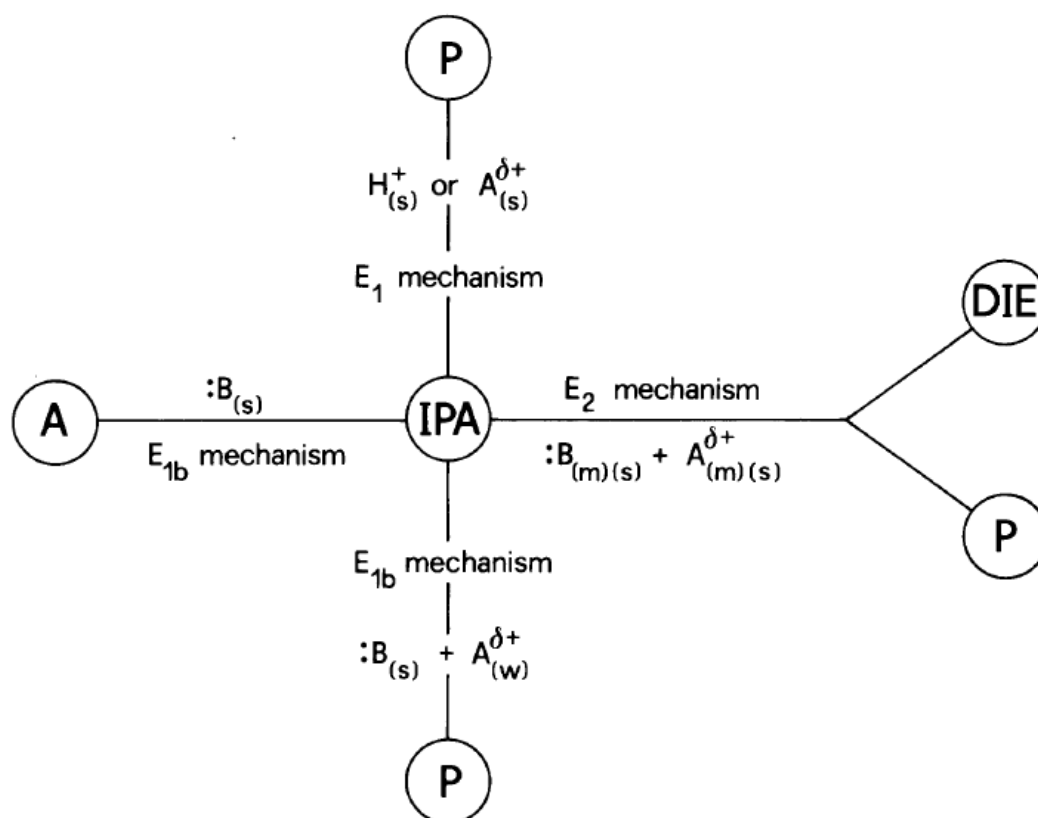


Figura 47 - Mecanismos da reação de decomposição do isopropanol (IPA) sobre catalisadores ácidos e básicos gerando produtos de decomposição: éter diisopropílico (DIE) e propeno (P), e um produto de desidrogenação: acetona (A). (H^+ , sítio ácido de Brønsted; $A^{\delta+}$, sítio ácido de Lewis; $:B$, sítio básico; m, s, w indicam sítios médios, fortes e fracos, respectivamente) (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).

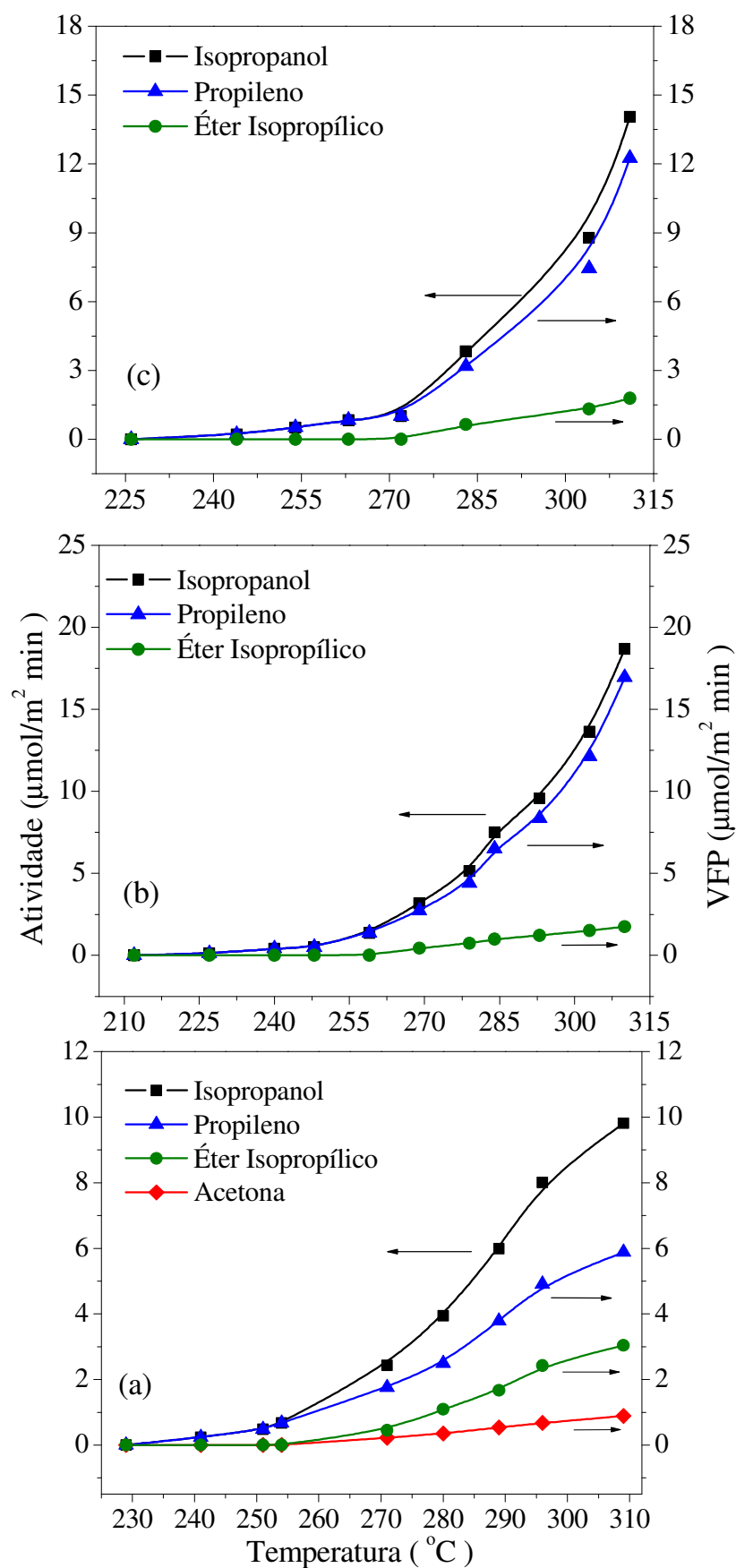


Figura 48 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) MgAl(V₂O₇)_{450c}; (b) MgAl(V₂O₇)_{550c} e (c) MgAl(V₂O₇)_{650c}.

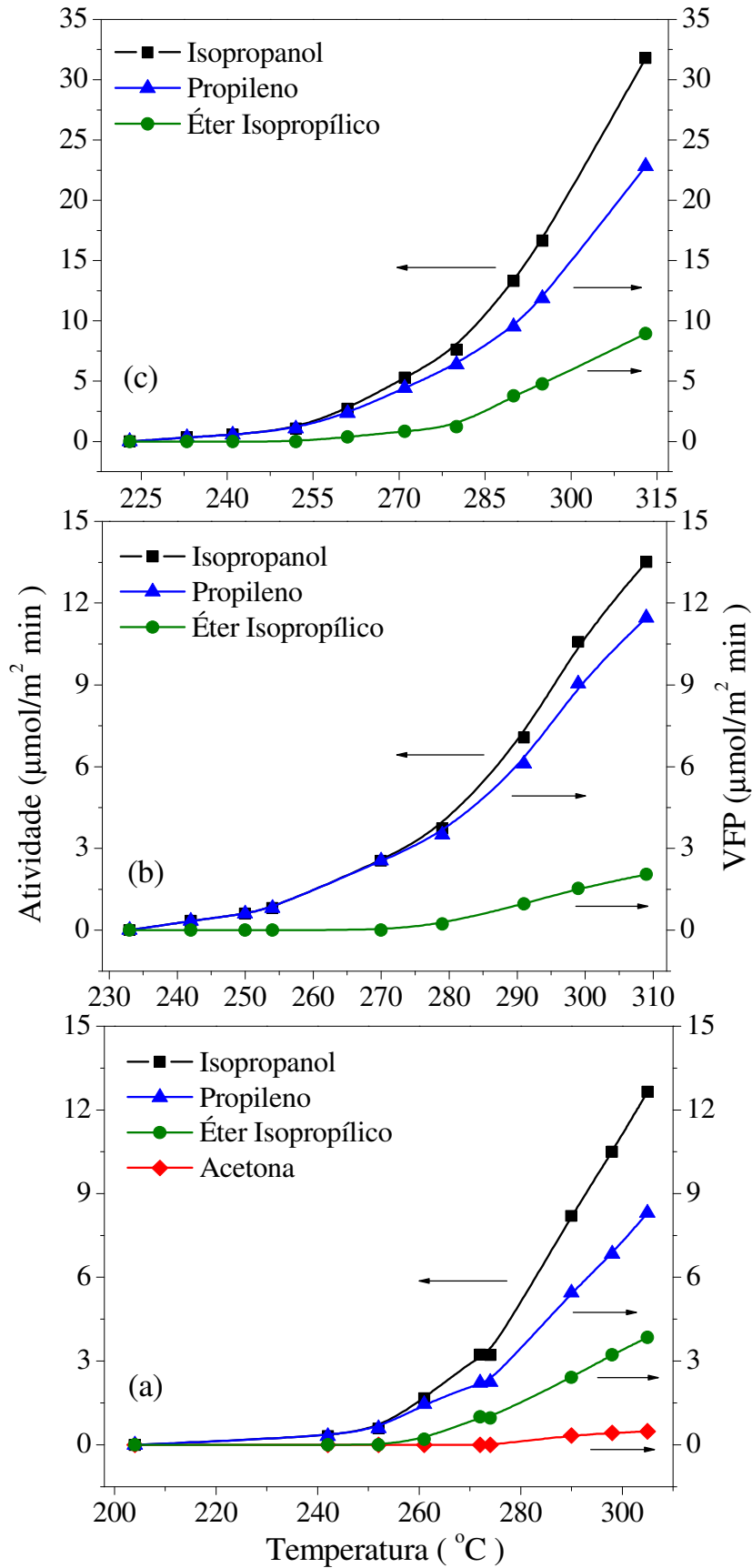


Figura 49 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) MgAl(V₂O₇)₄50t; (b) MgAl(V₂O₇)₅50t e (c) MgAl(V₂O₇)₆50t.

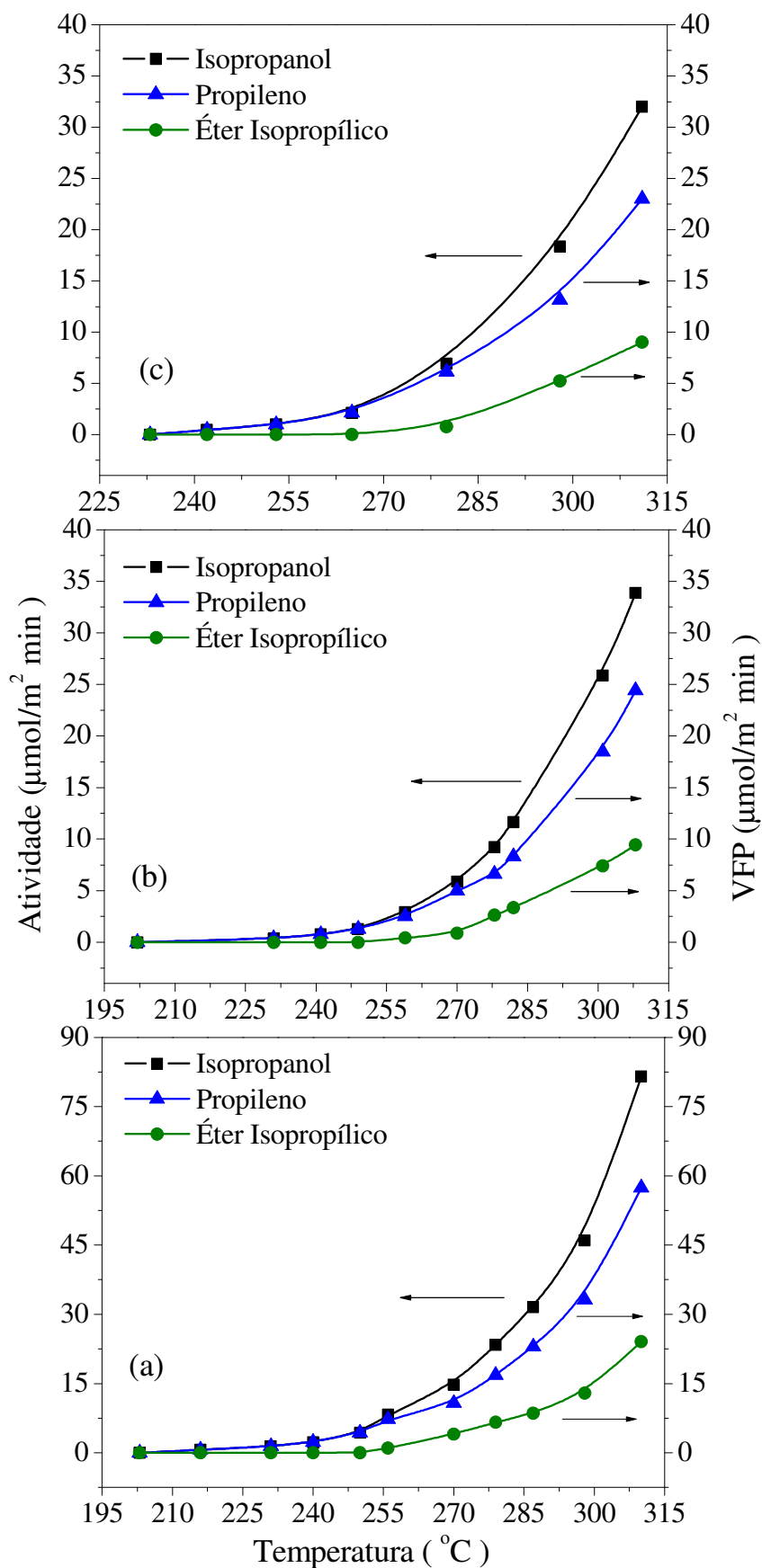


Figura 50 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) MgAl(HV₂O₇)450c; (b) MgAl(HV₂O₇)550c e (c) MgAl(HV₂O₇)650c.

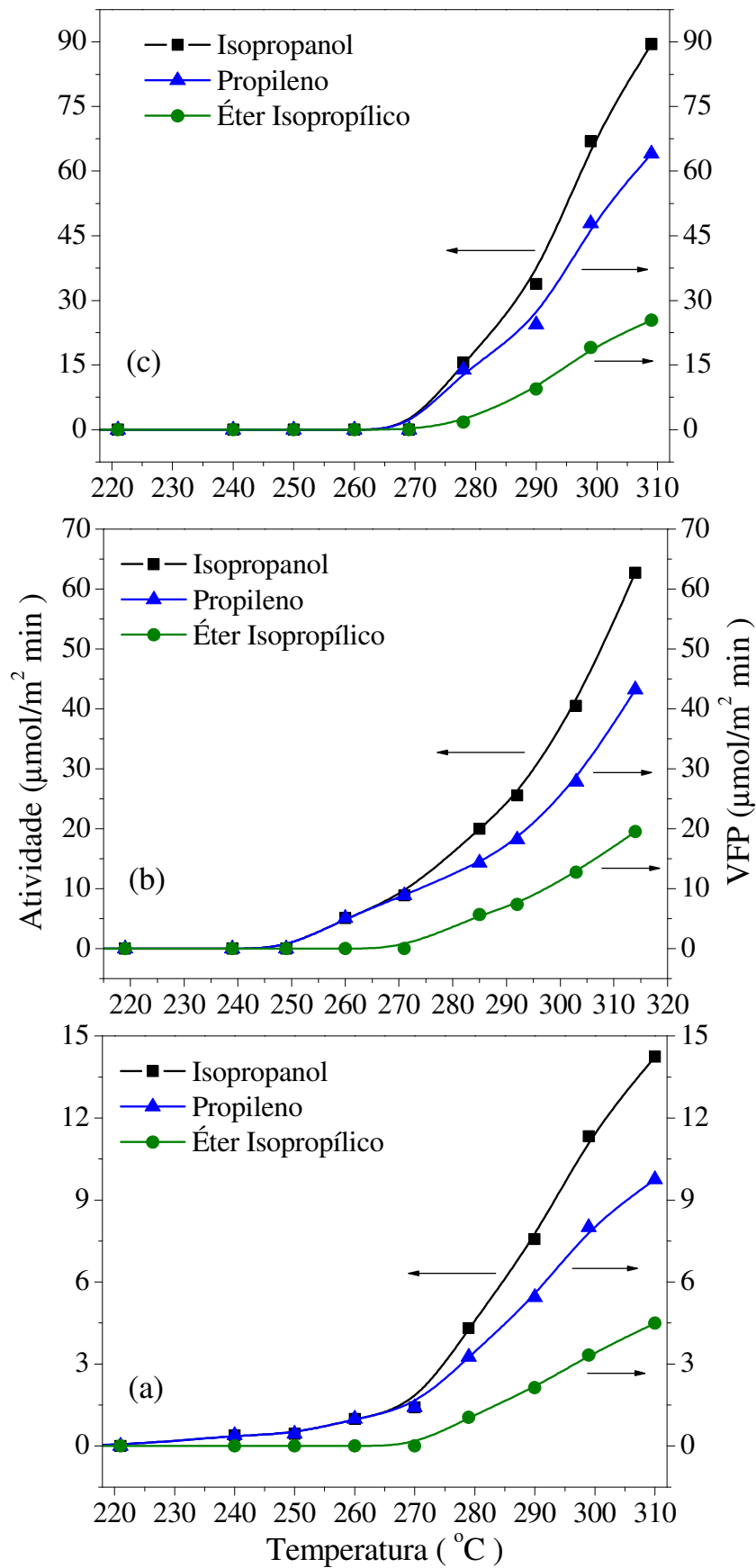


Figura 51 - Atividade específica e velocidade de formação de produtos, em função da temperatura, para as amostras: (a) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_450\text{c}$; (b) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_550\text{c}$ e (c) $\text{MgAl}(\text{VO}_3)_650\text{c}$.

A Figura 52 representa o teste catalítico para a amostra sem vanádio, $\text{MgAl}(\text{NO}_3)_450\text{c}$. Este teste foi realizado com a finalidade de se obter um parâmetro para a avaliação da influência do vanádio na reação de decomposição do isopropanol. A formação de propeno teve início a partir da temperatura de 250 °C. Em uma temperatura de reação igual a 280 °C foi obtida uma conversão de isopropanol em torno de 2,35%. Esta foi a temperatura utilizada para a comparação da atividade específica, velocidade de formação de produtos (VFP) e conversão, entre os catalisadores preparados. Nesta temperatura, foram obtidas conversões baixas de isopropanol, conforme é necessário para se utilizar a equação 5.9.1.

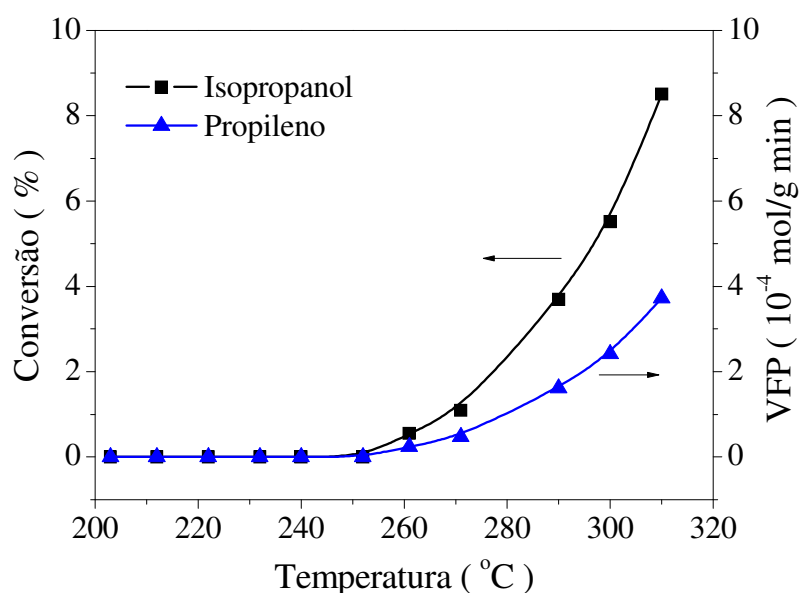


Figura 52 - Conversão do isopropanol e VFP, em função da temperatura, para o $\text{MgAl}(\text{NO}_3)_450\text{c}$.

Fazendo uma comparação entre os resultados de conversão obtidos para os compostos contendo vanádio (Tabela 9) e para o composto sem vanádio (Figura 52), verifica-se que o catalisador sem a presença de vanádio apresentou uma conversão de apenas 2,35% a 280 °C. Com a presença de vanádio nas amostras, este valor subiu a 14,72%, para o composto $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$, nesta mesma temperatura. Portanto, conclui-se que a introdução de óxidos de vanádio na estrutura de LDH tem influência significativa na reação de decomposição do isopropanol.

A Tabela 9 apresenta os valores de conversão, atividade específica, velocidade de formação dos produtos (VFP) e seletividade, correspondentes à temperatura de 280 °C, de todas as amostras.

Tabela 9 - X_A , atividade, VFP e seletividade, referentes à temperatura de 280 °C, de cada amostra.

Amostras	X_A (%)	Atividade específica ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	VFP ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)			Seletividade (% molar)		
			P ¹	E ²	A ³	P	E	A
MgAl(V ₂ O ₇)450c	9,1	3,9	2,5	1,1	0,3	64	28	8
MgAl(V ₂ O ₇)550c	14,7	5,9	5,0	0,9	–	85	15	–
MgAl(V ₂ O ₇)650c	7,6	3,1	2,6	0,5	–	84	16	–
MgAl(V ₂ O ₇)450t	7,4	5,1	3,5	1,5	0,1	69	29	2
MgAl(V ₂ O ₇)550t	7,4	4,2	3,9	0,3	–	93	7	–
MgAl(V ₂ O ₇)650t	7,8	7,6	6,4	1,2	–	84	16	–
MgAl(HV ₂ O ₇)450c	12,9	24,5	17,6	6,9	–	72	28	–
MgAl(HV ₂ O ₇)550c	10,1	10,5	7,5	3,0	–	71	29	–
MgAl(HV ₂ O ₇)650c	6,2	6,9	6,1	0,8	–	88	12	–
MgAl(VO ₃)450c	4,3	4,6	3,5	1,1	–	76	24	–
MgAl(VO ₃)550c	8,5	16,1	12,4	3,7	–	77	23	–
MgAl(VO ₃)650c	9,7	18,5	15,0	3,5	–	81	19	–

¹P ... Propeno; ²E ... Éter diisopropílico e ³A ... Acetona.

Relacionando os resultados da Tabela 9 com os resultados das análises de adsorção de N₂, observa-se que, em geral, os compostos MgAl(V₂O₇)Yc e MgAl(V₂O₇)Yt, apesar de terem obtido maiores valores de áreas superficiais e volume de poros, apresentaram atividade específica e velocidade de formação de produtos (VFP) mais baixas. Enquanto que as amostras MgAl(HV₂O₇)Yc e MgAl(VO₃)Yc foram as mais ativas, embora tenham apresentado áreas superficiais e volume de poros menores.

Apesar das propriedades básicas de alguns óxidos desempenharem um papel importante na formação de propeno (LUY; PARERA, 1986), pela reação de desidratação, os sítios ácidos são os principais responsáveis por esta formação, principalmente por causa da densidade, além da força desses sítios (YOUSSEF; KHALIL; GIRGIS, 1992).

Isto pode explicar a menor atividade das amostras MgAl(V₂O₇)Yc e MgAl(V₂O₇)Yt, pois estas possuem baixa densidade dos sítios ativos de vanádio, formadas, principalmente, por monovanadatos (tetraedros isolados de VO₄), de acordo com as análises de DRS, Raman e FTIR. Também indica o motivo pelo qual os

MgAl(HV₂O₇)Yc e MgAl(VO₃)Yc, que apresentaram maior densidade de sítios ativos, levando a formação de espécies poliméricas (ligações V–O–V do α -Mg₂V₂O₇), resultaram em uma atividade catalítica mais elevada.

Os resultados indicam que somente as espécies monoméricas não são suficientes para produzirem uma alta atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol. Por outro lado, não se pode afirmar que a atividade deve-se somente à presença de espécies poliméricas, mas provavelmente a um efeito sinérgico entre essas duas espécies. Pois uma proporção equilibrada entre mono e polivanadatos, como no caso dos MgAl(HV₂O₇)450c e MgAl(VO₃)650c (indicada pelos espectros de absorção no UV-vis), resultou em maior atividade.

Analisando os resultados da Tabela 9 para cada série de catalisador, verifica-se que, para os MgAl(V₂O₇)Yc, a amostra MgAl(V₂O₇)450c apresentou a menor seletividade ao propeno, 64%. A atividade e VFP (propeno) foram iguais a 3,9 e 2,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. A amostra calcinada a 550 °C (MgAl(V₂O₇)550c) foi a mais ativa e seletiva na reação de decomposição do isopropanol, com valores de atividade e seletividade ao propeno iguais a 5,9 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ e 85%, respectivamente. A menor atividade, 3,1 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, foi encontrada para o MgAl(V₂O₇)650c, porém sua seletividade foi alta, igual a 84%, fornecendo maior VFP (propeno) do que o MgAl(V₂O₇)450c, com valor igual a 2,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$.

Em relação aos MgAl(V₂O₇)Yt, o MgAl(V₂O₇)450t apresentou atividade de 5,1 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ e VFP de 3,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. A seletividade ao propeno foi a mais baixa, equivalente a 69%. O MgAl(V₂O₇)550t exibiu a menor atividade, 4,2 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, porém sua seletividade foi a mais alta, 93%, levando a um valor de VFP (propeno) igual a 3,9 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. A maior atividade catalítica ocorreu para o MgAl(V₂O₇)650t, com valor igual a 7,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. O MgAl(V₂O₇)450t, apesar de ter apresentado atividade superior ao MgAl(V₂O₇)550t, obteve um menor valor de VFP, pois sua seletividade ao propeno foi mais baixa.

Para os MgAl(HV₂O₇)Yc, quanto maior foi a temperatura de calcinação da amostra, menor foi a atividade. O MgAl(HV₂O₇)450c apresentou atividade e seletividade de 24,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ e 72%, respectivamente. Já o MgAl(HV₂O₇)550c obteve atividade de 10,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ e aproximadamente o mesmo valor de seletividade do que o MgAl(HV₂O₇)450c. A menor atividade foi a do MgAl(HV₂O₇)650c, 6,9 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, porém, esta amostra apresentou a maior seletividade, equivalente a 88%.

Ao contrário da série $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$, para os $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$, quanto maior foi a temperatura de calcinação da amostra, maior foi a atividade. O menor valor ocorreu para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)450\text{c}$, $4,6 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, e aumentou significativamente para o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)550\text{c}$, passando a $16,1 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. O maior valor de atividade foi da amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)650\text{c}$, igual a $18,5 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$. A maior seletividade, 81%, foi encontrada pela amostra calcinada a 650°C .

Dentre todas as amostras, o $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$ foi o mais ativo na decomposição do isopropanol. Enquanto que o $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)650\text{c}$ foi o menos ativo.

A partir destes resultados, verifica-se que, em geral, as amostras calcinadas a 450°C apresentaram os valores mais baixos de seletividade ao propeno. Os maiores valores foram encontrados para as amostras calcinadas a 550°C , $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{t}$, e a 650°C , $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)650\text{c}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)650\text{c}$.

Em relação à atividade, as amostras calcinadas a 450°C também apresentaram os menores valores, com exceção do $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$.

Somente as amostras $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{c}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)450\text{t}$ apresentaram seletividade à acetona.

Estes resultados sugerem que, em geral, o aumento da temperatura de calcinação corresponde a um aumento da força e/ou densidade dos sítios ácidos na superfície dos catalisadores (exceto para a série $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$). O que está de acordo com as análises de adsorção de N_2 e de DRS (a temperatura de calcinação da amostra influencia o tamanho da área superficial, e esta se relaciona à densidade dos sítios ativos de vanádio). Além disso, a produção de acetona, que necessita de sítios básicos fortes (mecanismo E_{1b}), não ocorreu para as amostras calcinadas acima de 450°C (considerando as amostras do tipo $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)\text{Yt}$) (GERVASINI; FENYVESI; AUROUX, 1997).

Verifica-se que, de forma geral, os maiores valores de seletividade ocorreram para as amostras menos ativas. Isto porque, geralmente, quanto mais ativo for o catalisador, menos seletivo ele é (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

O catalisador mais ativo e seletivo na reação de decomposição do isopropanol foi o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)650\text{c}$, que apresentou atividade de $18,5 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ e seletividade ao propeno de 81%. Como o $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)450\text{c}$, esta amostra também apresentou maior densidade de sítios ativos, com formação equilibrada de mono e polivanadatos (de acordo com as análises de DRS), o que proporcionou uma atividade catalítica alta. Além disso, o $\text{MgAl}(\text{VO}_3)650\text{c}$ apresentou fases mais cristalinas do que as outras amostras, conforme foi

evidenciado pelas análises de espectroscopia Raman, FTIR e XRD, o que pode ter favorecido a atividade catalítica.

Assim, de acordo com Wachs (2011), as espécies VO_x estão sempre presentes nas superfícies de óxidos mistos contendo vanádio, e são considerados os sítios ativos que controlam as propriedades catalíticas destes materiais.

6 CONCLUSÕES

As análises de XRD, Raman e FTIR possibilitaram a identificação das fases de óxidos de vanádio existentes nas amostras de óxidos mistos V-Mg-Al. Em geral, pode-se verificar, principalmente, a formação de espécies de orto e pirovanadato de magnésio.

A técnica de DRS sugeriu a presença predominante de tetraedros isolados de VO_4 em todas as amostras de óxidos mistos. As amostras $\text{MgAl}(\text{HV}_2\text{O}_7)\text{Yc}$ e $\text{MgAl}(\text{VO}_3)\text{Yc}$ também apresentaram a formação de espécies poliméricas de óxidos de vanádio em quantidades elevadas, o que está de acordo com as análises de XRD, Raman e FTIR.

Pelos resultados de atividade catalítica e VFP, observa-se, para todas as amostras, uma maior formação de produtos de desidratação (propeno e éter diisopropílico) sobre sítios ácidos e básicos fortes, do que a formação de produtos de desidrogenação (acetona) sobre sítios básicos.

A influência do vanádio foi significativa para a atividade catalítica dos catalisadores. O teste catalítico para o composto sem vanádio teve uma conversão de isopropanol em torno de 2% a 280 °C. Com a adição de vanádio, a conversão foi de aproximadamente 15% a 280 °C, considerando o $\text{MgAl}(\text{V}_2\text{O}_7)550\text{c}$, o que demonstra que os sítios ácidos gerados pelos óxidos de vanádio favoreceram a reação de decomposição do isopropanol.

A amostra $\text{MgAl}(\text{VO}_3)650\text{c}$ foi a mais ativa e seletiva na reação de decomposição do isopropanol, devido à maior densidade dos sítios ativos de vanádio e também pela presença de fases mais cristalinas do que as outras amostras, de acordo com as análises físico-químicas realizadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de complementar os estudos sobre a viabilidade do emprego dos óxidos mistos V-Mg-Al, baseados em hidrotalcitas, como catalisadores de reações envolvendo a formação de propeno, são feitas as seguintes sugestões:

- Realizar análises de espectroscopia de fluorescência de raios X, para determinar a composição química das amostras;
- Realizar análises de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com adsorção de piridina, para caracterizar os óxidos mistos V-Mg-Al quanto aos sítios ácidos de Lewis e/ou Brønsted;
- Realizar os testes catalíticos da reação de desidrogenação oxidativa do propano (ODP), para verificar se os óxidos mistos V-Mg-Al são catalisadores ativos e seletivos nesta reação.

REFERÊNCIAS

ABOELFETOH, E. F.; FECHTELKORD, M; PIETSCHNIG, R. Structure and catalytic properties of MgO-supported vanadium oxide in the selective oxidation of cyclohexane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 318, p. 51-59, 2010.

ALLMANN, R. The structure of pyroaurite. **Acta Crystallographica B**, v. 24, n. 7, p. 972-977, 1968.

ANDRADE, R. C. S. **Remoção de Cr(VI) de soluções aquosas utilizando argilas aniônicas tipo hidrotalcita**. 1997. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

ARGYLE, M. D. et al. Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina-supported vanadia. **Journal of Catalysis**, v. 208, p. 139-149, 2002.

BAHRANOWSKI, K. et al. Oxidative dehydrogenation of propane over calcined vanadate-exchanged Mg,Al-layered double hydroxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 185, p. 65-73, 1999.

BALTES, M. et al. Supported tantalum oxide and supported vanadia-tantala mixed oxides: structural characterization and surface properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 26, p. 6211-6220, 2001a.

_____. MCM-48-supported vanadium oxide catalysts, prepared by the molecular designed dispersion of VO(acac)₂: a detailed study of the highly reactive MCM-48 surface and the structure and activity of the deposited VO_x. **Journal of Catalysis**, v. 197, p. 160-171, 2001b.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BHATTACHARYYA, A.; HALL, D. B.; BARNES, T. J. Novel oligovanadate-pillared hydrotalcites. **Applied Clay Science**, v. 10, p. 57-67, 1995.

BLANCO, S.; CARRAZÁN, S. R. G.; RIVES, V. Oxidative dehydrogenation of propane on Mg-V-Al mixed oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 342, p. 93-98, 2008.

BLASCO, T. et al. Influence of the acid-base character of supported vanadium catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of n-butane. **Journal of Catalysis**, v. 157, n. 46, p. 271-282, 1995.

BLASCO, T.; NIETO, J. M. L. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 157; p. 117-142, 1997.

BOND, G. C. **Catalysis by Metals**. New York: Academic Press, 1962. 519 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUSCA, G. The use of infrared spectroscopic methods in the field of heterogeneous catalysis by metal oxides. In: Jackson, S. D.; Hargreaves, J. S. J. (Ed.). **Metal oxide catalysis**. v.1, Weinheim: Wiley-VCH, 2009. cap. 3, p. 95-175.

CARJA, G.; DELAHAY, G. Mesoporous mixed oxides derived from pillared oxovanadates layered double hydroxides as new catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 59-66, 2004.

CARJA, G. et al. Mg-V-Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow. **Journal of Catalysis**, v. 218, p. 104-110, 2003.

CARRAZÀN, S. R. G. et al. Catalytic synergy in the oxidative dehydrogenation of propane over MgVO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 158, n. 46, p. 452-476, 1996.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CESSA, R. M. A. et al. Área superficial específica, porosidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1153-1162, 2009.

CHIBWE, K.; JONES, W. Synthesis of polyoxometalate-pillared layered double hydroxides via calcined precursors. **Chemistry of Materials**, v. 1, p. 489-490, 1989.

COLPINI, L. M. S.; COSTA, C. M. M. Estudos de redução à temperatura programada em catalisadores de vanádia. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 31, 2008, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos...** Águas de Lindóia: SBQ, 2008. Disponível em: <http://sec.s bq.org.br/cdrom/31ra/lista_area_CT.htm>. Acesso em: 29 nov. 2011.

CONCEIÇÃO, L. et al. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

CONCEPCIÓN, P. et al. Vanadium oxide supported on mesoporous Al₂O₃: preparation, characterization and reactivity. **Catalysis Today**, v. 96, p. 179-186, 2004.

CORMA, A.; NIETO, J. M. L.; PAREDES, N. Influence of the preparation methods of V-Mg-O catalysts on their catalytic properties for the oxidative dehydrogenation of propane. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 425-438, 1993.

CORTEZ, G. G.; FIERRO, J. L. G.; BAÑARES, M. A. Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. **Catalysis Today**, v. 78, p. 219-228, 2003.

CORTEZ, G. G.; MEIRA, D. M. Preparação, caracterização e atividade catalítica de VO_x/Mg_yAlO_x na reação de decomposição do isopropanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, Campinas. **Anais eletrônicos...** Campinas: UNICAMP-FEQ, 2005. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/>>. Acesso em: 28 jul. 2011.

CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. **Journal Brazilian Chemical Society**. 11, n. 1, p. 64-70, 2000.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v.21, n. 3, p. 300-311, 1998.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. cap. 1, 60 p.

de FARIAS, A. M. D. et al. Vanadium-promoted Pt/CeO₂ catalyst for water-gas shift reaction. **Journal of Catalysis**, v. 260, p. 93-102, 2008.

de OLIVEIRA, L. E. **Análise térmica dos biodiesel obtidos por rota enzimática e suas respectivas matérias-primas**. 2010. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

de ROY, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. Synthesis and post-synthesis modification. In: RIVES, V. (Ed.). **Layered double hydroxides: present and future**. New York: New Science Publishers, 2001. cap. 1, p 1-39.

del ARCO, M. et al. Effect of the Mg:Al ratio on borate (or silicate)/nitrate exchange in hydrotalcite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 151, p. 272-280, 2000.

_____. Acid and redox properties of mixed oxides prepared by calcination of chromate-containing layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178 p. 3571-3580, 2005.

DIAS, A. P. S. et al. Oxidative dehydrogenation of butane over substoichiometric magnesium vanadate catalysts prepared by citrate route. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 1488-1497, 2010.

dos REIS, M. J. **Síntese e caracterização de hidróxidos duplos lamelares preparados na presença de polímeros orgânicos ou com macromoléculas intercaladas**. 2009. 94 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

DREZDZON, M. A. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 4628-4632, 1988.

DULA, R. et al. Layered double hydroxide-derived vanadium catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: influence of interlayer-doping versus layer-doping. **Applied Catalysis A: General**, v. 230, p. 281-291, 2002.

DZWIGAJ, S. et al. Probing different kinds of vanadium species in the VSi β zeolite by diffuse reflectance UV-visible and photoluminescence spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 6309-6312, 1998.

DZWIGAJ, S.; CHE, M. Oxidation state of vanadium introduced in dealuminated β zeolite by impregnation with V^{IV}OSO₄ solution: influence of preparation parameters. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 22167-22174, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 1987. 225 p.

FILHO, J. F. N. **Adsorção em colatos em hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio**: efeito da temperatura, pH e força iônica do meio. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. New York: Cornell University Press, 1953. 688 p.

FORANO, C. et al. Layered double hydroxides. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Ed.). **Handbook of clay science: developments in clay science**. v. 1, Oxford: Elsevier, 2006. cap. 13.1, p. 1021-1094.

FROST, R. L. et al. Thermal decomposition of hydrotalcite with chromate, molybdate or sulphate in the interlayer. **Thermochimica Acta**, v. 429, p. 179-187, 2005.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. (Ed.) **Handbook of spectroscopy**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 1136 p.

GERVASINI, A.; AUROUX, A. Acidity and basicity of metal oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 131, p. 190-198, 1991.

GERVASINI, A.; FENYVESI, J.; AUROUX, A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. **Catalysis Letters**, v. 43, p. 219-228, 1997.

GOH, K. H.; LIM, T. T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. **Water Research**, v. 42, p. 1343-1368, 2008.

GONSALVES, A. M. A. R.; SERRA, M. E. S.; PIÑEIRO, M. **Espectroscopias vibracional e eletrônica**. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2005. 152 p.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area, and porosity**. London: Academic Press, 1982. 303 p.

HANUZA, J.; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B.; OGANOWSKI, W. Structure of the active layer and catalytic mechanism of the V₂O₅/MgO catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 29, p. 109-143, 1985.

HE, J. et al. Preparation of layered double hydroxides. **Structure and Bonding**, v. 119, p. 89-119, 2006.

HOLGADO, M. J. et al. Effect of the preparation method on the physicochemical properties of mixed magnesium-vanadium oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, p. 49-55, 2005.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 82 p.

JCPDS. **Powder Diffraction File**. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data, 1978.

KELLER, D. E. et al. VO_4 upside down: a new molecular structure for supported VO_4 catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 10223-10233, 2005.

KHODAKOV, A. et al. Structure and properties of vanadium oxide-zirconia catalysts for propane oxidative dehydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 177, p. 343-351, 1998.

KOOLI, F.; RIVES, V.; ULIBARRI, M; A. Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 2. Samples containing magnesium-chromium and nickel-chromium. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n. 21, p. 5122-5128, 1995.

KWON, T.; TSIGDINOS, G. A.; PINNAVAIA, T. J. Pillaring of layered double hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, p. 3654-3656, 1988.

LEAL, L. H. M. **Fundamentos de Microscopia**. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2000. 128 p.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 3rd. London: Chapman & Haal, 1991. 249 p.

LUY, J.C.; PARERA, J. M. Acidity control in alcohol dehydration. **Applied Catalysis**, v. 26, p. 295-304, 1986.

MALHERBE, F. et al. Hydrotalcite-like compounds as precursors for mixed oxides catalysts in the oxydehydrogenation of ethylbenzene. **Applied Clay Science**, v. 13, p. 381-399, 1998.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: E-papers, 2002. cap.7, 226 p.

MARTRA, G.; GIANOTTI, E.; COLUCCIA, S. The application of UV-visible-NIR spectroscopy to oxides. In: JACKSON, S. D.; HARGREAVES, J. S. J. (Ed.) **Metal Oxide Catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. cap. 2, p. 51-94.

MIYATA, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 1, p. 50-56, 1980.

_____. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

MOREIRA, F. S., SEIDL, P. R., GUIMARAES, J. O. C. O papel da inovação tecnológica na integração refino petroquímica no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. **Anais eletrônicos...** Campinas: UNICAMP, 2007. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/lista_area_7.htm>. Acesso em: 22. Mar. 2010.

MOYO, L. **A critical assessment of the methods for intercalating anionic surfactants in layered double hydroxides**. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of Pretoria, Pretória, 2009.

NARITA, E.; KAVIRATNA, P. D.; PINNAVAIA, J. T. Direct synthesis of a polyoxometallate-pillared layered double hydroxide by coprecipitation. **Journal Chemical Society, Chemical Communications**, n. 1, p. 60-62, 1993.

NEIVA, L. S. et al. Produção de gás de síntese sobre catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados com Fe₂O₃. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCEG)**, v. 5.2, p. 12-23, 2010.

NGUYEN-THANH, D.; de FARIAS, A. M. D.; FRAGA, M. A. Characterization and activity of vanadia-promoted Pt/ZrO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. **Catalysis Today**, v. 138, p. 235-238, 2008.

NIETO, J. M. L. et al. Oxidative dehydrogenation of n-butane on MgO-supported vanadium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 40, p. 215-228, 1998.

NIETO, J. M. L.; DEJOZ, A; VAZQUEZ, M. I. Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite. **Applied Catalysis A: General**, v. 132, p. 41-59, 1995.

PEREIRA, I. S. **Remoção de SO_x e NO_x nas unidades de FCC**: uso de aditivos a base de espinélios de cobre e manganês. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

REICHLER, W. T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). **Solid State Ionics**, v. 22, p. 135-141, 1986.

RIVES, V.; ULIBARRI, M. A. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 181, p. 61-120, 1999.

SADOC, A. et al. Structure and stability of VO₂⁺ in aqueous solution: a Car-Parrinello and static ab initio study. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 4835-4843, 2007.

SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v. 39, n. 259, p. 11-16, 1993.

SCHWARZ, O. et al. Impact of preparation method on physico-chemical and catalytic properties of VO_x/γ-Al₂O₃ materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 293, p. 45-52, 2008.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy**: a practical approach. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2005. cap. 1, 222 p.

STUART, B. H. **Infrared spectroscopy**: fundamentals and applications. Sydney: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 224 p.

TWU, J.; DUTTA, P. K. Decavanadate ion-pillared hydrotalcite: spectroscopic studies of the thermal decomposition process. **Journal of Catalysis**, v. 124, p. 503-510, 1990.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1990.

VELU, S. et al. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 2163-2172, 1999.

VILLA, A. L. et al. A study of V-pillared layered double hydroxides as catalysts for the epoxidation of terpenic unsaturated alcohols. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 223-231, 2005.

VILLANUEVA, S. B. L. **Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol**. 2006. 238 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

WACHS, I. E. Molecular engineering of supported metal oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 8, p. 2561-2565, 1990.

_____. The generality of surface vanadium oxide phases in mixed oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 39, p. 36-42, 2011.

WECKHUYSSEN, B. M.; KELLER, D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 78, p. 25-46, 2003.

WECKHUYSSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 49, p. 441-451, 1999.

YOUSSEF, A. M.; KHALIL, L. B.; GIRGIS, B. S. Decomposition of isopropanol on magnesium oxide/silica in relation to texture, acidity and chemical composition. **Applied Catalysis A: General**, v. 81, p. 1-13, 1992.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, v. 52, p. 602-611, 2010.

ANEXO A

Ficha JCPDS n° 22-700 – Hidrotalcita.

Parâmetros de rede: $a = 3,102 \text{ \AA}$ e $c = 23,404 \text{ \AA}$.

2θ (°)	d (Å)	I/I_0	Planos (h k l)
11,29	7,84	100	(0 0 3)
22,80	3,90	60	(0 0 6)
34,49	2,60	40	(0 0 9), (0 1 2)
38,64	2,33	25	(0 1 5)
45,58	1,990	30	(0 1 8)
46,57	1,950	6	(0 0 12)
60,03	1,541	35	(1 1 0)
61,94	1,498	25	(1 0 13)
65,81	1,419	8	(0 1 14)
72,61	1,302	6	(0 0 18)

onde: 2θ ... ângulo de Bragg (ângulo de incidência dos raios X);

d ...distâncias entre os planos cristalinos;

I/I_0 ... intensidade relativa dos raios X difratados para cada plano cristalino;

(h k l) ...índices de Miller.