**Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais**

**CATALISADORES DE ÓXIDO DE VANÁDIO
SUPORTADOS SOBRE TITÂNIA OBTIDOS PELO PROCESSO
SOL-GEL : PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

Cristiane Barbieri Rodella

**Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos, da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Mestre
em Ciências: Física Aplicada**

Orientador: Dr. Ariovaldo de O. Florentino

São Carlos

1997

Rodella, Cristiane Barbieri

Catalisadores de Óxido de Vanádio Suportados sobre Titânia obtidos pelo Processo Sol-Gel: Preparação e Caracterização/Cristiane Barbieri Rodella.--São Carlos, 1997.

66 p.

Tese (Mestrado)--Instituto de Física de São Carlos, 1997.

Orientador: Prof. D.r Ariovaldo de O. Florentino

1. Catálise Heterogênea. 2. Preparação e Caracterização.

I. Título

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CRISTIANE BARBIERI RODELLA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE MARÇO DE 1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino/UNESP

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza/IFSC-USP

Prof. Dr. Younnes Messaddeq/UNESP

Dedico:

Ao meu pai

**Por ele fazer crescer a coragem e a força
de minha mãe, a esperança, o sorriso e a
luta de meus irmãos.**

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Ariovaldo pelo projeto, pela confiança na execução, pela orientação, pelos ensinamentos, pela ajuda nos momentos de dificuldade e pela amizade.

À profa. Dra. Margarida pela grande colaboração, pelo incentivo e pela amizade.

À profa. Dra. Rita X. de Dourado e ao Prof. Dr. Vicente Coberan pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Luis A. O. Nunes pela ajuda com os espectros de infravermelho.

Aos técnicos do Grupo de Materiais pela ajuda e pelos ensinamentos: Geraldo Frigo, Marcos Semenzato, Manuel Roncon e Claudio Kakuda.

Aos amigos do Grupo de Materiais pelo companheirismo e apoio: Sandra, Younés, Silvanna, César, Isabel, Maurício, Bill, Adriano, Alexandre, Djalma, Ronan e Karim.

A todo o pessoal da vigilância noturna , pelas noites de abastecimento de N₂ no BET e aos técnicos, Augusto pelas análises de DRX e Mauro pelos espectros de infravermelho.

Aos amigos que encontrei por aqui, pelo estímulo, pela ajuda e por todas as alegrias: Claudia, Bruno, Dunga, Ednalva, Suzana, Cleber, Elisa, Ruberley, Henrique, Fernandinho, Jabah e Esponja.

As minhas grandes amigas Lúcia, Maria; nos não só dividimos nosso espaço como também nossas vidas. Agradeço a imensa ajuda nas horas de choro e por compartilharem e fazerem parte das alegrias.

Ao meu grande amigo Roberto, pela ajuda, pelas conversas, pela compreensão e principalmente pela luz .

À amiga Mariamália pelo exemplo e incentivo.

As minhas amigas Carla e Marilis pelo estímulo e por manterem dentro de nós as crianças que sempre fomos.

Ao meu querido pai, Pedro, pelo incentivo, pela ajuda e pela torcida de onde quer que esteja agora.

À minha mãe, Cleonice, e aos meus irmãos: Priscila, Renato e Fabiana pelo incentivo, pela confiança, pela compreensão e principalmente por todo carinho e por toda alegria que vocês me transmitem. À Zezinha também!

À tia Nice, ao tio Roque, à Marcia e ao tio Lito pelo estímulo e pela grande ajuda de vocês nos momentos de maiores dificuldades.

À todos meus familiares pelo incentivo e apoio.

À CNPq pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
PREFÁCIO.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - PROCESSOS CATALÍTICOS.....	3
2.1 Catálise.....	3
2.2 Processo Sol-Gel.....	6
2.1.1 Secagem Convencional.....	9
2.1.2 Secagem Supercrítica.....	9
2.3 Catálise de Oxidação e Sistemas V_2O_5/TiO_2	11
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS E FUNDAMENTOS.....	14
3.1 Adsorção de N_2	14
3.2 Área Superficial.....	18
3.3 Distribuição do Tamanho de Poros.....	20
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
3.4.1 Instrumentação.....	21
3.5 Difração de Raios-X.....	23
3.6 Espectroscopia de Infravermelho.....	25
3.6.1 Teoria das Vibrações Moleculares.....	26
3.6.2 Espectrofotômetro.....	29
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1 Síntese dos Catalisadores.....	31
4.1.1 Secagem e Calcinação.....	32
4.2 Adsorção de Nitrogênio.....	33

4.2.1. Isotermas.....	33
4.2.2 Área Superficial.....	35
4.2.3 Distribuição do Tamanho de Poros.....	36
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.4 Difração de Raios-X.....	37
4.6 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	37
CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1 Adsorção de Nitrogênio.....	39
5.1.1 Área Superficial.....	45
5.1.2 Distribuição do Tamanho de Poros.....	46
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
5.3 Difractometria de Raios-X.....	49
5.4 Espectroscopia de infravermelho.....	56
5.5 Testes Catalíticos Preliminares.....	59
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	62
6.1 Conclusões.....	62
6.2 Trabalhos Futuros.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Perfil de energia potencial para uma reação exotérmica, mostrando o abaixamento da energia de ativação para a reação catalisada.....	4
Figura 2.2: Diagrama de fases líquido-vapor (curva em negrito): A e B) Caminhos para o aumento de temperatura e pressão durante a secagem supercrítica; C) Ponto crítico onde as densidades do líquido e do vapor são as mesmas[18].....	10
Figura 2.3: Representação esquemática de espécies dispersas superficiais de vanádio.....	12
Figura 3.1: Tipos de isothermas de adsorção na classificação BDDT: V é o volume de gás adsorvido, P/P_0 é a pressão relativa e P_0 a pressão de saturação.....	16
Figura 3.2: Tipos mais frequentes de histerese em isothermas de adsorção e a relação com os tipos de poros: P_0 é a pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.....	17
Figura 3.3: Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura [45].....	22
Figura 3.4: Fenômenos envolvidos na difração dos raios-X: espalhamento dos raios-X pelos átomos de um cristal; espalhamento de raios-X por cristalitos (Método do Pó); condições para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados e representação do ângulo 2θ [47].....	24
Figura 3.5: Representação dos níveis vibracionais de uma molécula diatômica [47]. <i>Potencial Harmônico</i> : aproximação com oscilador harmônico; <i>Potencial de Morse</i> : níveis de energia vibracional considerando a quebra da ligação.....	27
Figura 3.6: Modos vibracionais de várias moléculas [45].....	28
Figura 4.1: Esquema da montagem da autoclave.....	33
Figura 4.2: Esquema simplificado do equipamento experimental.....	34
Figura 4.3: Esquema da montagem utilizado para tratamento das amostras para o infravermelho.....	38
Figura 5.1: Isothermas de adsorção de N_2 em catalisadores de vanádio suportados sobre TiO_2 , preparados pelo método xerogel.....	41
Figura 5.2: Isothermas de adsorção de N_2 em catalisadores de vanádio suportados sobre TiO_2 , preparados pelo método aerogel.....	42
Figura 5.3: Isothermas de adsorção de N_2 dos suportes aerogel e xerogel.....	43
Figura 5.4: Isothermas de adsorção de N_2 de V_2O_5 comercial.....	44

Figura 5.5: Curvas de distribuição volumétrica de tamanho de poros para xerogéis de TiO_2 e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	47
Figura 5.6: Curvas de distribuição volumétrica de tamanho de poros para aerogéis de TiO_2 e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	48
Figura 5.7: Micrografias dos xerogéis : a) 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, b) 6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e c) 9% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ com aumentos de 1000 e 5000 vezes na parte superior e inferior, respectivamente.....	50
Figura 5.8: Micrografias dos aerogéis : a) 3% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, b) 6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e c) 9% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ com aumentos de 1000 e 5000 vezes, na parte superior e inferior, respectivamente.....	51
Figura 5.9: Micrografias do TiO_2 : a) xerogel e b) aerogel com aumento de 1000 e 5000 vezes na parte superior e inferior, respectivamente e c) V_2O_5 comercial com aumento de 1000 vezes.....	52
Figura 5.10: Difratomogramas de raios-X dos catalisadores suportados xerogéis.....	53
Figura 5.11: Difratomogramas de raios-X dos catalisadores suportados aerogéis.....	54
Figura 5.12: Difratomogramas de raios-X dos suportes xerogel e aerogel.....	55
Figura 5.13: Espectro de infravermelho dos catalisadores xerogéis nas diferentes proporções de vanádio sobre titânia.....	57
Figura 5.14: Espectro de infravermelho dos catalisadores aerogéis nas diferentes proporções de vanádio sobre titânia.....	58
Figura 5.15: Atividade catalítica em função da temperatura de reação.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Ponto Crítico de alguns solventes [18].....11

Tabela II: Classificação da radiação infravermelha [45].....25

Tabela III: Quantidades usadas na preparação dos géis.....32

Tabela IV: Área superficial dos catalisadores aerogel, xerogel e comerciais.....45

PREFÁCIO

O presente trabalho foi desenvolvido no laboratório de Materiais do Departamento de Física e Ciência dos Materiais - USP São Carlos - sob orientação do Professor Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino e colaboração da Professora Dr. Margarida Juri Saeki.

Este trabalho faz parte de um projeto de cooperação bilateral entre o laboratório de Materiais - USP São Carlos e Instituto de Catálisis y Petroleoquímica da Universidade Autónoma de Madrid - Espanha e teve por objetivo desenvolver e caracterizar catalisadores de óxido de vanádio suportados sobre titânia preparados pelo processo sol-gel, visando a utilização em reações de oxidação. Nesta cooperação o Grupo de Materiais se responsabilizou pela preparação e caracterização físico-química dos catalisadores e o Grupo Espanhol pelo estudo da atividade catalítica frente a reação de oxidação do etanol.

Sendo assim, esta dissertação apresentará basicamente os resultados de caracterização físico-química e alguns ensaios da atividade catalítica.

O trabalho está dividido em seis capítulos sendo o primeiro uma introdução sobre o material estudado, suas aplicações e algumas características do processo Sol-Gel, o segundo capítulo discute as etapas do processo catalítico relacionando-as com as características físico-químicas do material e o terceiro apresenta as bases teóricas das técnicas de caracterização utilizadas. No quarto capítulo estão descritos os materiais, os métodos de preparação e caracterização dos sólidos catalíticos. No quinto são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, no sexto capítulo, estão as conclusões e as propostas para trabalhos futuros.

RESUMO

Catalisadores de óxido de vanádio suportados sobre titânia foram preparados pelo processo sol-gel. A secagem do material foi efetuada em condições supercríticas (aerogel) e pelo método convencional (xerogel). As características texturais foram determinadas por adsorção de N_2 à 77K para obtenção de isotermas de adsorção, área superficial BET, distribuição, forma e tamanho de poros. A morfologia do material foi verificada por microscopia eletrônica de varredura. A estrutura e a identificação dos grupos superficiais foram determinadas por difratometria de raios-X e espectroscopia de infravermelho. Obteve-se sólidos com áreas superficiais até três vezes superiores que os valores médios encontrados na literatura. Porosidade de até $300\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ para os aerogéis. Três tipos de espécies vanádio foram identificados nos catalisadores: grupos superficiais vanadis monoméricos, grupos vanadatos poliméricos e cristalitos de V_2O_5 . O suporte é formado por TiO_2 nas formas anatásio e rutilo com predominância da primeira forma nos aerogéis. A análise de microscopia mostrou uma granulometria ligeiramente esférica com partículas em torno de $6\mu\text{m}$ e boa dispersão do óxido de vanádio sobre a titânia.

ABSTRACT

In this work, catalysts of V_2O_5/TiO_2 were obtained by sol-gel method, and dried under two different conditions: supercritical (aerogel) and conventional one (xerogel). The textural characterization was carried out by adsorption of N_2 at 77K, determining the adsorption isotherm, BET surface area and size, shape and distribution of porous structure. The morphology of synthesized material was studied by SEM, the structure and surface groups were characterized by XDR and FTIR, respectively. The surface area was about three times of reported in the literature. The porosity achieves values of $300\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, for aerogels. Three surface species were identified for vanadium: monomeric vanadyl, polymeric vanadates groups and V_2O_5 in crystallites forms. Two different forms of crystallization, rutile and anatase, were found for TiO_2 support, being the first of them predominant for aerogels. The analysis of SEM micrographies exhibited a spheric granulation of particles of about $6\mu\text{m}$ and showed a good dispersion of vanadium oxide on titanium.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A necessidade de aprimorar os processos de produção industrial e de racionalizar as formas de utilização de energia tem levado à inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de novos catalisadores. Esta obrigatoriedade se justifica pelo fato de que 90% dos produtos industrializados utilizam catalisadores em alguma etapa de sua produção. Porcentagem que é superior quando se considera as reações para controle da poluição ambiental [1].

Dentro deste contexto, a catálise de oxidação é exemplo de importância fundamental, pois é a forma mais aplicada para conversão de compostos orgânicos de baixo valor agregado, como olefinas, álcoois, aromáticos, em matérias prima de grande valor para obtenção de polímeros, resinas acrílicas, fármacos, etc. Além disso, é a principal metodologia utilizada para a redução e controle da poluição ambiental.

Óxidos de vanádio, quando dispersos em suportes de óxidos de metais de transição, constituem catalisadores ativos para uma vasta gama de reações de oxidação. Dentre elas, destacam-se as reações oxidação seletiva de hidrocarbonetos leves para olefinas e de álcoois alifáticos para aldeídos, produtos utilizados nas reações de polimerização [2-5]. Recentemente estes catalisadores tem sido testados, também, em reações para remoção de CO e NO dos produtos da combustão automotiva e industrial (catalisadores de exaustão) [6-10].

Nos sistemas V_2O_5/TiO_2 , a interação entre a fase ativa e suporte, além de proporcionar uma maior dispersão, modifica as propriedades físicas e químicas provocando um efeito sinérgico que influencia de forma marcante a atividade e a seletividade dos catalisadores. Essa interação depende fortemente da natureza do suporte e dos métodos de

preparação [11-13].

Vários métodos de síntese tem sido propostos na literatura. Entre eles destacam-se aqueles em que a fase ativa é dispersada, por impregnação aquosa de sais solúveis ou por impregnação não aquosa de alcóxidos ou oxalatos em suporte na forma de óxidos, ou ainda por troca iônica em sólido que contenham contra íons como alumino-silicatos [4,14,15]. Citam-se, também, os métodos em que o vanádio é suportado por coprecitação de VOCl_3 e TiCl_4 [16] ou ainda aqueles em que se faz apenas a mistura mecânica dos óxidos [12]. O objetivo principal destes métodos é maximizar a região efetiva (interface vapor/fase ativa/suporte) através da dispersão do metal (ou óxido) no suporte, pois a atividade catalítica depende da extensão ponto triplice reagente/fase ativa/suporte, ou seja, quanto maior a dispersão do metal, ou do óxido que constitui a fase ativa maior a atividade do catalisador [6]. Nos métodos convencionais, a dispersão e as propriedades texturais dos catalisadores ficam limitadas pelas características do suporte.

Uma alternativa interessante para aumentar a extensão da dispersão e ao mesmo tempo modificar as propriedades do conjunto fase ativa/suporte seria a utilização do processo Sol-Gel [17-19]. A preparação de materiais catalíticos pelo processo sol-gel, especificamente a preparação de suportes a partir de alcóxidos metálicos e a co-gelatinização com precursor que contenha a fase ativa, seja ela metálica ou óxido, tem demonstrado ser uma metodologia útil para obter catalisadores com elevada estabilidade térmica e boa atividade catalítica [20-22]. A estabilidade dos materiais obtidos por este método se fundamenta na possibilidade de suportar a fase ativa no momento da gelatinização [17]. O fato de se trabalhar com precursores líquidos ou organo-solúveis permite conseguir uma elevada dispersão da fase ativa no suporte. Outra vantagem reside na possibilidade de alcançar áreas específicas e porosidades superiores às convencionais, fazendo-se a secagem dos géis em condições supercríticas, método aerogel [23]. Além disso, existe a possibilidade de se obter catalisadores em forma de filmes suportados em substratos inertes.

Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver, pelo método sol-gel, catalisadores de vanádio suportados sobre titânia, visando maximizar as propriedades físico-químicas necessárias à catalise de oxidação.

CAPÍTULO 2

PROCESSOS CATALÍTICOS

2.1 Catálise

O objetivo principal de se utilizar catalisadores nas transformações químicas é obter elevados níveis de atividade catalítica e altos valores de conversão de reagentes em produtos. A atividade catalítica defini-se como a propriedade de aumentar a velocidade de uma reação, em relação à processada sem catalisador, nas mesmas condições de concentração, pressão e temperatura. A conversão dos reagentes em produtos está limitada unicamente pelas características termodinâmicas das espécies reagentes, definidas pela constante de equilíbrio. Desta forma, o catalisador acelera a velocidade de uma reação sem alterar as condições de equilíbrio, ou seja, sem modificar o ΔG da reação [24].

É conhecido que a atividade dos catalisadores heterogêneos depende da natureza da superfície do sólido. As forças de atração, oriundas do desbalanceamento das forças de coordenação dos átomos (ou íons) do corpo sólido favorecem a adsorção do reagente. O resultado dessa adsorção, aumenta a velocidades da reação e pode ser avaliado em termos da teoria da velocidade absoluta:

$$K = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (1)$$

onde k é a constante de Boltzman, ΔG^* é a energia livre de Gibbs de ativação, h é a constante de Planck, R é a constante dos gases e T a temperatura em Kelvin. A função do catalisador é de abaixar a energia livre de ativação da reação.

O termo da energia livre é composto da entalpia e entropia de ativação ($\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$). A entropia de ativação de uma reação catalisada é menor do que em uma correspondente não catalisada, pois o estado de transição está imobilizado sobre a superfície, consequentemente ocasiona uma diminuição do grau de liberdade translacional, ou seja, o catalisador estabiliza o estado de transição.

O abaixamento da barreira de potencial entre os produtos e reagentes pode ser mostrado pelo perfil de energia potencial, Figura 2.1, onde o máximo da curva corresponde à energia de ativação necessária para transformar reagentes em produtos.

Figura 2.1: Perfil de energia potencial para uma reação exotérmica, mostrando o abaixamento da energia de ativação para a reação catalisada.

A seletividade, por sua vez, é a propriedade de favorecer uma determinada reação entre um conjunto de reações termodinamicamente possíveis. Esta seletividade, que também depende das características do catalisador, pode ser maximizada de acordo com o produto de interesse [24].

Nos catalisadores sólidos, a catálise ocorre em lugares específicos da superfície do sólido denominados sítios ativos. Estes sítios são formados por defeitos superficiais, átomos ou grupamento de átomos que num determinado estado de oxidação são os responsáveis pelas propriedades catalíticas. De uma forma geral, o processo reacional na catálise heterogênea apresenta cinco etapas [24]:

Difusão de reagentes - para que a reação ocorra é necessário, inicialmente, que as moléculas dos reagentes se aproximem dos sítios existentes na superfície do

catalisador. A este movimento de aproximação denomina-se difusão. Esta difusividade será maior quanto menos obstruído estiverem os poros ou quanto mais regular for a porosidade do material.

Adsorção dos reagentes - após a aproximação, as moléculas reagentes adsorvem-se sobre os sítios do catalisador. Esta etapa é fundamental em todo o processo catalítico, pois a cinética da reação dependerá da natureza da interação sítio ativo/reagente.

Reação em fase adsorvida - diferentes espécies adsorvidas poderão combinar entre si, formando novos produtos. Isso, naturalmente, influenciará na seletividade do catalisador.

Dessorção dos produtos da reação - após a reação ocorre a dessorção das espécies transformadas na superfície catalítica. Desta forma, os sítios deverão ter natureza tal que possibilite a saída do produto e permita a adsorção de moléculas de reagente, ou seja, apresentar um elevado número de reciclagens (*turnover number*).

Difusão dos produtos - após sua dessorção é necessário que as moléculas dos produtos se afastem da superfície reacional para dar acesso às moléculas de reagente. A não difusão dos produtos pode provocar prejuízos na cinética de reação.

Uma vez que a conversão dos reagentes em produtos se dá nos sítios ativos da superfície do catalisador, é interessante controlar a natureza destes durante a preparação, para se obter maior atividade específica por sítio e por consequência aumentar-se a atividade global do catalisador. Outro fator importante que deve ser controlado é a textura do material que consiste de: área superficial, porosidade e morfologia das partículas.

Os métodos convencionais de preparação de catalisadores, especificamente os óxidos metálicos suportados, classe que compreende o material estudado neste trabalho, procuram maximizar as propriedades supracitadas otimizando a região efetiva (interface vapor/fase ativa/suporte) através da dispersão da fase ativa nos suportes [24]. Os métodos mais comuns de preparação são:

- *Impregnação aquosa*, que consiste em impregnar a fase ativa sobre um suporte sólido, geralmente um óxido, a partir de precursor solúvel. Posteriormente o material é levado a secar e posteriormente calcinado.

- *Impregnação não aquosa*, é equivalente à anterior porém, o precursor da fase ativa é um sal organosolúvel ou alcóxidos.

- *Impregnação seca ou interna*, quando o volume da solução contendo precursor é exatamente o necessário para o preencher os poros do suporte.

- *Método de co-precipitação* - este método consiste na precipitação simultânea da fase ativa e o suporte com adição de hidróxidos ou carbonatos.

- *Método cerâmico*, baseia-se na obtenção da mistura sólida, mecanicamente, e posterior tratamento térmico.

Embora estes métodos sejam eficientes para a dispersão, as propriedades físico-química dos catalisadores ficam limitadas às características do suporte.

O número e a propriedade dos sítios ativos bem como a cinética de reação depende de vários fatores que podem ser controlados ou mesmo produzido pelo método sol-gel de síntese. Estes fatores incluem: a) a alta área superficial; b) a distribuição controlada de tamanho de poros; c) a boa estabilidade textural sob condições de preparação e de reação. Para catalisadores suportados tem-se ainda que: d) a fase ativa pode ser dispersada homogeneamente.

2.2 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares, levando a formação de uma rede sólida tridimensional. Esta estrutura permanece porosa e permeada pela fase líquida [25].

O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser definido como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [26]. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promove-se as reações de polimerização. Nesse caso, a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares.

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica. Os precursores usualmente empregados são soluções de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Estes são hidrolizados e subsequentemente condensados levando a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas [27].

As reações químicas envolvidas no processo sol-gel podem ser descritas da seguinte maneira [18, 25]:

1. Hidrólise do precursor, levando a formação de ligações M-OH.

- A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando em:

protonação de oxo-íons aniônicos:

ou deprotonação de aquo-íons catiônicos:

- A hidroxilação de alcóxidos se dá pela adição de água:

2. Reações de condensação.

Em ambas as rotas, a etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por:

- olação,

- oxolação,

A condensação via olação envolve a reação de hidroxos ou aquo íons $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, onde $x < n$. Corresponde a uma substituição nucleofílica, na qual M-OH é o nucleófilo e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a labilidade da ligação M-OH₂ determina a cinética de olação, que geralmente é bastante lenta.

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo a reação de oxo-hidroxos-íons, $[\text{MO}_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(n+z-x)+}$. Quando a esfera de coordenação do metal está saturada, pode ocorrer a substituição nucleofílica. Neste caso, os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente.

A rede estrutural é afetada por parâmetros que alteram a cinética destas reações. Embora tanto a reação de hidrólise quanto a reação de condensação ocorra simultaneamente é possível favorecer uma em detrimento de outra, selecionando-se condições de síntese (razão água/alcóxido, diluição, temperatura, etc.) e catalisadores apropriados (ácido ou básico). Por exemplo, pode-se favorecer a etapa de hidrólise (nucleação) usando-se ácido como catalisador e uma elevada razão água/alcóxido. Os catalisadores básicos, de um modo geral, favorecem reações de condensação.

Dependendo das características físico-químicas do sol pode-se obter géis com os mais diversos tipos de estrutura. Segundo Flory [28], os géis podem ser classificados em quatro categorias:

1. Estruturas lamelares ordenadas: a estrutura lamelar paralela favorece a ordem a longa distância. As forças entre as lamelas podem ser de natureza eletrostática ou de van der Waals.

2. Redes poliméricas covalentes de estruturas desordenadas: possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes, estendendo-se tridimensionalmente sem ordenação.

3. Redes poliméricas formadas através de agregação física, predominantemente desordenada; são polímeros lineares de tamanho finito e que se interligam através de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais.

4. Estruturas particuladas desordenadas: são sistemas floculados constituído de partículas de geometria anisotrópica. Também incluem-se géis cujas redes são reticulados de fibras.

As propriedades dos sólidos obtidos pelo processo sol-gel dependem também do procedimento de secagem dos géis. Durante esta etapa a textura do gel é profundamente modificada. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura podem quebrar devido as forças capilares e interfaciais entre a parte sólida e a fase líquida, provocando reações de condensação ou rupturas adicionais entre os polímeros. Este colapso irreversível, da rede leva a uma grande variação das propriedades mecânicas do material, a diminuição da área superficial e do volume de poros [18,26].

2.1.1. Secagem Convencional

A secagem convencional consiste na eliminação da fase líquida intersticial do gel úmido de maneira lenta, realizada em forno comum, a pressão atmosférica, sendo o produto final chamado xerogel. Geralmente observa-se, em escala macroscópica, a contração e até a fragmentação da estrutura. Estes eventos estão relacionados com as tensões mecânicas que aparecem na estrutura dos poros do gel devido a presença de interfaces sólido-líquido-gás, no interior dos poros durante a secagem.

2.1.2 Secagem Supercrítica

O problema do colapso e quebra da textura porosa dos géis pode ser minimizado através da remoção dos líquidos dos poros do material em condições supercríticas, ou seja, acima da temperatura crítica (T_c) e da pressão crítica (P_c) do líquido de síntese [18], como indica o diagrama de fases na Figura 2.2.

Figura 2.2: Diagrama de fases líquido-vapor (curva em negrito): A e B) Caminho para o aumento de temperatura e pressão durante a secagem supercrítica; C) Ponto crítico onde as densidades do líquido e do vapor são as mesmas [18].

Acima do ponto crítico (C) do solvente não existe descontinuidade entre a fase líquida e a gasosa. Desta maneira, as forças capilares e interfaciais que surgem nas paredes dos poros são eliminadas reduzindo as forças dirigidas para a contração [26]. Este processo de secagem é realizado com o gel úmido em autoclave. O aquecimento e a elevação da pressão seguem os caminhos descritos na Figura 2.2. A pressão e a temperatura são acrescidas de modo que a fase vapor não é cruzada, evitando assim o surgimento de bolhas do líquido nos interstícios do gel, causando o rompimento dos poros. O gel seco resultante é chamado aerogel, sua estrutura é mais expandida em relação ao xerogel e sua porosidade é maior.

A tabela I contém valores de T_c e P_c para alguns solventes empregados na síntese dos géis, cujos pontos críticos devem ser ultrapassados no processo de secagem. Uma outra maneira de se manter o sistema na condição supercrítica é utilizar o CO_2 como gás extrator. A principal vantagem de se trabalhar com CO_2 está no fato de se poder operar em condições menos drásticas de temperatura e pressão críticas (Tabela I).

Tabela I: Ponto crítico de alguns solventes [18].

Substância	Fórmula	T _c (°C)	P _c (MP _a)
água	H ₂ O	374	22,0
dióxido de carbono	CO ₂	31,1	7,36
etanol	C ₂ H ₅ OH	240	7,93
propanol	C ₃ H ₇ OH	263,7	5,0

2.3 Catálise de oxidação e sistemas V₂O₅/TiO₂

Os catalisadores de oxidação são utilizados em uma vasta gama de reações de importância industrial. Óxidos metálicos, em que o estado de oxidação dos cátions pode variar de uma unidade (CuO/Cu₂O) são comumente empregados como catalisadores de oxidação. Quando cátions de ambos estados de oxidação estão na superfície, aquele que possui um elétron desemparelhado atua como sítio de adsorção. Uma ligação covalente é formada entre o adsorbato e o cátion. Este cátion pode, também, variar a valência formal, atuando no processo de transferência eletrônica [24].

Em vários casos a maior atividade e seletividade (em oxidação parcial) depende de se atingir a razão ótima entre os dois estados de oxidação. Como ilustração, cita-se a reação hipotética, abaixo:

Uma certa razão de Cu⁺/Cu²⁺ deve estar presente na superfície do catalisador para otimizar simultaneamente os dois primeiros passos da equação. A razão dos estados de valência pode ser variada de dois modos. Um pela interação dos reagentes com o catalisador. Por exemplo, existe evidência que uma certa razão estequiométrica Cu⁺/Cu⁺⁺ pode ser alcançada para melhorar o resultado na oxidação do propileno sobre Cu_xO. A razão ótima é atingida ajustando a proporção propileno/oxigênio. O propileno reduz o óxido de cobre e o oxigênio o reoxida. O outro método de variação

da razão dos estados de valência é pelo ajuste da estequiometria do catalisador durante uma preparação [24].

Vários sistemas [29-31] tem mostrado depender da razão dos estados de oxidação do par catiônico redox (M^+/M^{2+}). Dentre eles destaca-se o óxido de vanádio suportados sobre metais de transição

O óxido de vanádio é um catalisador bastante eficiente nos processos de oxidação de orgânicos e também para a redução, indireta, de determinados compostos como no caso da redução catalítica de NO_x pela amônia. Vários autores [32] atribuem sua atividade catalítica a dois estados de oxidação do vanádio, V^{4+} e V^{5+} . O V_2O_5 na forma suportada interage com o suporte proporcionando a formação de grupos superficiais de vanádio naqueles dois estados de oxidação. No primeiro, V^{4+} , o vanádio encontra-se na forma de grupos vanadis monoméricos e no segundo, V^{5+} , na forma de grupos vanadatos poliméricos. As estruturas destes grupamentos estão representadas na Figura 2.3.

Figura 2.3: Representação esquemática de espécies dispersas superficiais de vanádio.

Os grupos vanadis são espécies monoméricas dispersas do óxido de vanádio. São identificados por espectroscopia no infravermelho ou Raman por uma estreita banda, em 1030 cm^{-1} , devido ao modo vibracional de estiramento do radical $V=O$ [15,16,33]. Na presença de vapor de água, esta banda alarga-se e passa a ser observada na região de 900 a 1000 cm^{-1} , atribuída a grupos vanadis hidratados [13,34]. Estas espécies predominam em catalisadores com baixas proporções de óxido de vanádio (até 2,5%). Com a elevação do conteúdo de vanádio ocorre uma progressiva polimerização dos grupos vanadis para vanadatos [4,13,16,33]. Estes são caracterizados por uma larga banda que se estende desde 830 a 960 cm^{-1} , referente a

composição dos sinais de deflexão angular de V-O-V, na região de 830 a 850 cm^{-1} , estiramento de V=O terminal de vanadatos poliméricos, em 915 a 955 cm^{-1} e o estiramento de grupos V=O pertencentes a grupos vanadis internos em 915 a 955 cm^{-1} [15].

O tipo de suporte tem grande influência na formação das espécies superficiais e consequentemente na atividade catalítica do sistema. Dentre os óxidos normalmente utilizados (TiO_2 , Al_2O_3 e SiO_2) o óxido de titânio tem apresentado melhores resultados [6,10,13].

A titânia pode existir em duas formas cristalográficas mais comuns, anatásio e rutilo. Em ambas, os átomos de titânio estão em sítios de coordenação octaédrica. No entanto a forma rutilo apresenta uma pequena distorção da simetria octaédrica perfeita. Anatásio é a forma mais estável em baixas temperaturas e apresenta maior área superficial, sendo assim a mais importante do ponto de vista da catálise. Ele pode ser convertida para a forma rutilo através do aquecimento por volta de 700 $^{\circ}\text{C}$, sendo que nesta forma ocorre uma redução de sua área superficial [35].

Vários trabalhos afirmam que a forma anatásio favorece a dispersão e a formação de grupos vanadis [7,11,16].

A razão metal/ânion no TiO_2 desvia-se significativamente do valor ideal na qual a estrutura cristalina é baseada. Isso ocorre devido a existência de múltiplos estados de valência que o titânio pode apresentar (Ti^{3+} , Ti^{4+}). Esta não estequiometria ocasiona a formação de defeitos na estrutura do cristal e altera várias propriedades do material como por exemplo a sua condutividade elétrica e os transportes difusionais. Um caso importante é a redução do Ti^{4+} para o Ti^{3+} que faz da titânia um bom semicondutor do tipo-n.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS E FUNDAMENTOS

3.1 Adsorção de N₂

Quando um sólido finamente dividido é colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento do peso do sólido. As moléculas superficiais de um sólido experimentam forças resultantes diferentes de zero pois estão ligadas numa extremidade às moléculas das camadas mais internas do mesmo e na outra extremidade têm ligações incompletas. Para satisfazer este desbalanço de forças moleculares ou atômicas, as moléculas superficiais atraem moléculas gasosas ou líquida. Esse fenômeno é denominado de adsorção [36]. A forma mais freqüente de se saber o tipo de interação existente entre um gás e um sólido é através da medida de isotermas de adsorção. Entende-se, por isotermas de adsorção, a relação entre a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa de sólido, a uma dada temperatura à diferentes pressões de gás. Através dessas isotermas é possível determinar área superficial específica, tamanho e distribuição de poros e o mecanismo de adsorção.

Existem dois tipos de adsorção: adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção). A distinção entre adsorção física e adsorção química é bastante nítida, sendo:

a) *adsorção física*, causada pelas forças de interações moleculares, as quais constam de atrações entre dipolo permanentes, dipolos induzidos e quadrupolos. Por esta razão, ela também é designada por adsorção de van der Waals, sendo comparável à condensação de um vapor ou a liquefação de um gás.

b) *adsorção química*, por outro lado, envolve o rearranjo dos elétrons pretencentes ao gás e ao sólido levando a formação de ligações químicas. Em outras palavras, a quimissorção pode ser encarada como uma reação química que se restringe à camada superficial do sólido.

A adsorção física tem como característica principal o fato de que quase todo gás pode ser removido por evacuação à mesma temperatura [37]. As outras características são:

- a adsorção é acompanhada por liberação de calor sem a formação de ligações químicas.
- as moléculas adsorvidas estão fisicamente livres para cobrir toda a superfície, podendo ser utilizadas para calcular a área superficial do material.
- a superfície pode ser coberta por mais de uma camada de adsorvente, permitindo assim a medida do volume dos poros.
- a adsorção física não ocorre em temperaturas elevadas.
- uma vez que o processo de adsorção não envolva energia de ativação como na adsorção química, ele pode ser rapidamente concluído, exceto quando os poros são muito pequenos, os quais dificultam a difusão das moléculas.

A quimissorção, por envolver o estabelecimento de ligações químicas entre o gás e o sólido, limita-se a uma única camada (monocamada) de moléculas ou átomos adsorvidos. Na adsorção química exige-se evacuação a altas temperaturas para remoção parcial do gás adsorvido [38].

Para um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido à temperatura constante (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), de tal forma que:

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2)$$

sendo P_0 a pressão de saturação do gás.

Esta equação representa a isoterma de adsorção que pode ser obtida experimentalmente medindo-se a quantidade de gás adsorvido para valores crescentes de pressão até atingir a de saturação ($P/P_0=1$). Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtêm-se a isoterma de dessorção. Na maioria dos casos as curvas não são

coincidentes, resultando em uma histerese. O perfil das isotermas de adsorção e a histerese fornece informações a respeito da textura do sólido [37].

Baunauer, Deming, Deming e Teller propuseram uma classificação (BDDT), ilustrada na Figura 3.1, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido[36,39].

Figura 3.1: Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT: V é o volume do gás adsorvido, P/P_0 é a pressão relativa e P_0 a pressão de saturação.

Isoterma tipo I: este tipo de isoterma ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Ela é encontrada em sistemas que apresentam microporosidade (diâmetro de poro < 20 Å), onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente (no caso de adsorção física), ou em sistemas que deixam de adsorver o gás (adsorção química) a uma pressão relativamente inferior a saturação do gás.

Isoterma tipo II: esta isoterma é o tipo mais comumente encontrada em medidas de adsorção e ocorre em sistemas não porosos ou com poros cujo diâmetro são superiores aos microporos, podendo ser mesoporos (entre 20 e 500 Å) ou macroporos (acima de 500 Å). O ponto de inflexão ou joelho da isoterma corresponde a ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material.

Isoterma tipo III: ocorre quando o calor de adsorção é menor do que o calor de liquefação do adsorvente. Assim, a adsorção é facilitada devido a interação do adsorvente com a camada adsorvida ser maior que a interação com a superfície adsorvedora.

Isoterma tipo IV: ocorre em materiais que possuem uma população maior de poros entre 15 e 1000 Å.

Isoterma tipo V: ocorre em materiais com interações muito fracas entre adsorvente e adsorbato. A distribuição mais frequente de poros é de 15 à 1000 Å.

Figura 3.2: Tipos mais frequentes de histerese em isotermas de adsorção e a relação com o tipo de poros: P_0 é a pressão de saturação e P a pressão de equilíbrio.

A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros [36].

Os tipos mais frequentes de histereses observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), em quatro tipos H1, H2, H3 e H4 [36,40], mostrados na Figura 3.2.

A histerese do tipo H1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares de formato cilíndrico e/ou poliedros com as extremidades abertas; o tipo H2 é formada pela composição de poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular, tipo garrafa. No tipo H3, os poros apresentam formatos de cunhas, cones e ou placas paralelas. Neste sistema, o mecanismo de evaporação é praticamente o mesmo da condensação e a histerese quase não existe. O tipo H4, ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 13 Å, ou seja, microporos com dimensões das moléculas de adsorbato com morfologias não definidas.

3.2 Área Superficial

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 estudada. O número de moléculas necessário para formar esta camada pode ser calculado através do volume de gás V_m requerido para recobrir inteiramente a superfície de sólido [41]. Conhecendo-se a área s ocupada por molécula, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela equação:

$$S_w = \frac{V_m s N}{M} \quad (3)$$

onde N é o número de Avogadro e M o volume molar do gás.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção resultando em expressões matemáticas distintas para a equação (2). Os de maior destaque são os tratamentos considerados por Langmuir e por Brunauer, Emmett e Teller - BET. Na teoria de Langmuir [42] toma-se a adsorção como um processo químico e assume-se que as moléculas são adsorvidas em única camada. A equação obtida por Langmuir para representar o fenômeno é mostrada abaixo:

$$\frac{P}{V_a} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (4)$$

onde V_a é o volume de gás adsorvido à pressão P , V_m é o volume adsorvido quando uma superfície inteira é recoberta por uma camada monomolecular e b é uma constante.

Em temperaturas baixas e à pressões próximas da pressão de saturação do gás, a concordância entre os dados experimentais e a teoria de Langmuir é geralmente pobre. Nestas condições, pode-se acreditar que as moléculas adsorvidas formem camadas multimoleculares. No tratamento de BET [39] assume como conceito básico que as forças ativas na condensação de vapores são as responsáveis pela energia de ligação de adsorção de multicamadas. Utilizando este conceito, Brunauer, Emmet e Teller chegaram à seguinte expressão matemática que é uma extensão da equação de Langmuir (4):

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0} \quad (5)$$

onde P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada por:

$$C = \exp \frac{(E_1 - E_2)}{RT} \quad (6)$$

onde, E_1 é o calor de adsorção da primeira camada adsorvida, E_2 é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante dos gases e T a temperatura (em Kelvin) [37].

Nota-se que as hipóteses contidas no modelo 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 (5) válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendido entre 0,05 e 0,35. Nesse domínio de pressão, a variação linear de $P/V(P - P_0)$ 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. Os valores de V_m e C se relacionam com a e b da seguinte forma:

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (7)$$

$$C = \frac{a}{b + 1} \quad (8)$$

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, ela é 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 à 77 K, tem-se:

$$S_{BET} (m^2 / g) = 4,35 \cdot V_m \quad (9)$$

Para pressões relativas entre 0,05 e 0,35 a equação de BET descreve satisfatoriamente os cinco tipos de isotermas representados na Figura 3.1.

No entanto, é importante ressaltar que a determinação da área específica a partir desse modelo é válida somente para as isotermas do tipo II e IV. O valor de

S_{BET} não representa a área superficial real dos sólidos, que resultam as isotermas do tipo I, III e V.

As isotermas do tipo III e V são características de sistemas com calor de adsorção quase nulo, envolvendo pequenos volumes de gás, sendo frequentemente observadas em corpos sinterizados com área inferior a $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

As isotermas do tipo I são características de sólidos contendo poros com dimensões inferiores a 20 Å, classificados como microporos, cujo tamanho é muito próximo ao das moléculas utilizadas nas medidas. Nessas condições, o recobrimento total da superfície por uma monocamada é questionável. Assim, a determinação de V_m é conceitualmente incoerente [37].

3.3 Distribuição do Tamanho de Poros

As histereses do tipo H1, H2 e H3 (Figura 3.2) são típicas de materiais contendo poros de dimensões entre 20 a 1000 Å, denominados mesoporos. Neste caso, a condensação do gás ocorre a uma pressão (P) inferior a pressão de saturação (P_0) devido ao raio de curvatura (r) do capilar (poro). Esse fenômeno é descrito pela equação de Kelvin [36]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos\Phi)}{r \cdot R \cdot T} \quad (10)$$

onde V_L é o volume molar do líquido (gás condensado no capilar), γ a tensão superficial, ϕ representa o ângulo de contato líquido-sólido, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta e f é um fator que depende da forma do menisco formado pelo líquido.

Os cálculos baseados na equação de Kelvin são válidos somente para poros com dimensões entre 20 a 1000 Å de diâmetro. Na prática, o limite superior (1000 Å) depende da confiabilidade do transdutor de pressão empregado, uma vez que pequenas variações de pressão causam grandes alterações do raio do poro, quando P/P_0 aproxima-se de 1. Por outro lado, a equação acima é baseada na Termodinâmica Clássica, o que impossibilita a aplicação em sistema contendo poros de dimensões semelhantes às das molécula do gás adsorvido [37].

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar a superfície dos materiais, sua topografia, dimensões dos grãos, homogeneidade e dispersão das partículas com dimensões entre 2 - 50 nm.

A imagem formada pelo microscópio eletrônico é originada a partir da varredura feita por um estreito feixe de elétrons na superfície do material analisado. Estes elétrons sofrem vários tipos de interações com os átomos superficiais, dentre as quais estão os processos de espalhamento elástico, responsável pela emissão de elétrons retroespalhados e o de espalhamento inelástico, que leva a emissão de elétrons com baixa energia entre 5 e 50 eV, chamados elétrons secundários [43,44].

Os elétrons retroespalhados e secundários são detectados pelo microscópio eletrônico de varredura para a formação da imagem da espécie analisada.

O contraste topográfico observado nas cores preto e branco das imagens, surgem devido a dependência do ângulo de incidência entre o feixe e a superfície do material e também da posição do detector. Dependendo deste ângulo, o número e a trajetória dos elétrons retroespalhados e o número de elétrons secundários pode variar [43]. Quanto maior for o número de elétrons retroespalhados e secundários emitidos pela superfície, mais brilhante será a imagem obtida. Isto ocorre em regiões dos contornos de grãos e elevações da superfície.

3.4.1 Instrumentação

A Figura 3.3 é um diagrama esquemático que mostra os vários componentes de um MEV.

O canhão de elétrons fornece a fonte de elétrons. Estes são emitidos de um filamento de tungstênio aquecido e acelerados a uma voltagem que varia de 0,5 kV a 30 kV. Duas ou três lentes condensadoras são usadas para diminuir o feixe de elétrons até uma pequena seção transversal de 5-50 nm de diâmetro. As lentes mais próximas da amostra, chamadas lentes objetivas, focam a parte colimada do feixe sobre a superfície da amostra.

Figura 3.3: Diagrama esquemático do microscópio eletrônico de varredura [45].

A imagem é formada através da varredura do feixe na superfície da amostra estando este em sincronismo com o feixe de varredura dentro do tubo de raios catódicos do monitor de vídeo. As bobinas de varredura utilizadas para defletir o feixe através da amostra são, em geral, localizadas dentro das lentes objetivas.

Abaixo das lentes objetivas, encontra-se a câmara de amostras, um espaço que contem o detector de elétrons, uma linha de vácuo e o carro de amostras. Várias amostras são colocadas após serem fixadas num suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro. Este carro pode ser inclinado em relação ao detector para aumentar a captação dos sinais e também rotaciona a amostra para mudar o campo de visão.

Durante a obtenção de imagens, as amostras são continuamente bombardeadas por elétrons. Quando a carga suficientemente grande pode defletir tanto os elétrons incidentes quanto os emitidos, prejudicando a formação da imagem. Para prevenir este efeito a amostra deve ser suficientemente condutora para que a corrente armazenada passe para um terra elétrico através do carro de amostras, para tanto recobre-se as amostras com uma fina camada de substância condutora, como por exemplo ouro ou carbono.

Os elétrons retroespalhados possuem energia suficiente para excitar o detector. Porém os elétrons secundários por serem de baixa energia, devem ser impulsionados, por um potencial de +500 V, pelo coletor, na direção do detector. Os elétrons que chegam ao detector são acelerados por um potencial de +12 kV e colidem com o cintilador produzindo luz que é então convertida para um sinal elétrico amplificado através de uma fotomultiplicadora. Este sinal irá modular a intensidade do tubo de raios catódicos para formar a imagem da amostra no vídeo.

3.5 Difração de Raios-X

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios-X) pelos materiais, em particular os catalisadores, informam sobre as estruturas e em alguns casos, sobre as estruturas superficiais destes sólidos. A técnica também é utilizada para a identificação de fases cristalográficas, monitoração da cinética de transformação e para estimar o tamanho de partículas, tendo como vantagem a aplicação *in situ*.

Os raios-X são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos. Logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna. Uma fonte convencional desta radiação consiste de um alvo metálico bombardeado por um feixe de elétrons, resultando numa emissão contínua de raios-X. Neste processo, cada elétron que colide com um átomo do alvo é desacelerado e um fóton de energia na região dos raios-X é produzido [45]. Outra maneira de gerar esta radiação é excitando os átomos do alvo. Este processo fornece linhas acentuadas no espectro [46].

A linha K_{α} do cobre de energia 8,04 eV e comprimento de onda de 0,15418 nm é constantemente usada para produção de raios-X. Tal fenômeno ocorre pela criação de um “buraco” na camada K que ao ser preenchido por um elétron da camada L, emitem um quanta de raios-X. A radiação K_{β} é emitida quando este buraco é preenchido por um elétron da camada M.

O processo de difração de raios-X é o espalhamento elástico dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos numa rede cristalina [45]. Quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um sólido cristalino num determinado ângulo θ , uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos

superficiais. A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos, onde uma outra fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada, como está representado na Figura 3.4. Para que ocorra a difração de raios-X, o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser da ordem da radiação incidente e os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um caminho altamente regular [46].

Figura 3.4: Fenômenos envolvidos na difração de raios-X: espalhamento dos raios-X pelos átomos de um cristal; espalhamento de raios-X por cristalitos: (Método do Pó); condições para que ocorra interferência construtiva entre os feixes espalhados e representação do ângulo 2θ [47].

As condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal é dada pela Lei de Bragg (Figura 3.4):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta; \quad n = 1,2,3 \tag{11}$$

onde λ é o comprimento de onda, d é a distância entre dois planos, θ é o ângulo entre o raio-X incidente e o plano da rede, n é um número inteiro, chamado de ordem de reflexão.

Os raios-X serão refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfaz a condição:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \tag{12}$$

a interferência em outros ângulos será destrutiva.

A análise de difratometria de raios-X de um pó policristalino é feita com uma fonte estacionária, usualmente os radiação K_{α} do Cu e um detector móvel, os quais exploram a intensidade da radiação difratada como função do ângulo 2θ entre o feixe incidente e o difratado, apresentado na Figura 3.4. As linhas de difração ocorrem devido uma pequena fração das partículas do material que estarão orientadas em um ângulo θ adequado com o feixe incidente, proporcionam a interferência construtiva. Rotacionando a amostra durante a medida, o número de partículas que contribuem para a difração é acentuado. Os ângulos de máxima intensidade possibilitam a verificação de fases cristalográficas presentes no material.

3.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Uma das mais importante aplicação da espectroscopia de infravermelho em catálise é na identificação de átomos ou grupos químicos presentes na superfície do catalisador. O estado de oxidação, a natureza ou a disposição espacial dos grupos superficiais são, em princípio, responsáveis pela atividade e seletividade dos catalisadores.

A radiação infravermelha é classificada em três categorias como indica a Tabela II [45,37].

Tabela II: Classificação da Radiação Infravermelha [45].

Região	Comprimento de Onda (μm)	Energia (meV)	Número de Onda (cm^{-1})	Movimentos detectáveis
Infravermelho	1000 - 1	1,2 - 1240	10 - 10000	
Distante	1000 - 50	1,2 - 2,5	10 - 200	Vibrações de Rede
Médio	50 - 2,5	25 - 496	200 - 4000	Vibrações moleculares
Próximo	2,5 - 1	496 - 1240	4000 - 10000	Sobretons

Entre elas, a mais indicada para caracterizar os grupos superficiais é o infravermelho-médio, onde os modos vibracionais das espécies químicas ou das redes sólidas são excitadas pela absorção de radiação nesta região. Possibilitando identificar

os grupos superficiais a partir da frequência de vibração. Entretanto, durante a transição deve ocorrer a mudança no momento de dipolo da espécie química [45].

3.6.1 Teoria das Vibrações Moleculares

Todas as moléculas possuem níveis de energia rotacionais e vibracionais. As transições entre níveis vibracionais ocorrem pela absorção de fótons com frequências ν na região do infravermelho médio (Tabela II). Para pequenos desvios dos átomos a partir de suas posições de equilíbrio, a energia potencial $V(r)$ pode ser descrita por equações semelhantes a de um oscilador harmônico:

$$V(r) = \frac{1}{2} K (r - r_{eq})^2 \quad (13)$$

onde $V(r)$ é o potencial de interação atômica, r é a distância entre os átomos na vibração, r_{eq} é a distância de equilíbrio entre os átomos, K é a constante de força da ligação para vibração. Os níveis correspondentes da energia vibracional estão mostrados na Figura 3.5, e a relação entre as energias envolvidas no processo pode ser representada pelo seguinte conjunto de equações:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (14)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (15)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \text{ou} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (16)$$

onde E_n é a energia do nível vibracional n , n é um inteiro, h é a constante de Planck, ν é a frequência de vibração, K é a constante de força da ligação, μ é a massa reduzida, m_1 é a massa dos átomos que vibram.

Figura 3.5: Representação dos níveis vibracionais de uma molécula diatômica [47].
Potencial harmônico: aproximação com oscilador harmônico;
Potencial de Morse: níveis de energia vibracional considerando a quebra da ligação.

As frequências vibracionais aumentam com o aumento o comprimento das ligações e com a diminuição da massa dos átomos vibradores.

Transições permitidas, nas aproximações harmônicas, são as transições em que o número quântico da vibração muda de uma unidade. A regra geral de seleção para a absorção de um fóton na espectroscopia infravermelho é que o momento de dipolo de uma molécula mude durante a vibração.

A aproximação harmônica é válida somente para pequenos desvios dos átomos de sua posição de equilíbrio. A grande falha do uso do potencial harmônico é que a ligação entre os átomos nunca se quebra. O Potencial de Morse (Figura 3.5) é mais realístico e a variação da energia de ligação com a distância interatômica é descrita pela equação:

$$V(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_{eq})} \right)^2 - D \quad (17)$$

onde $V(r)$ é o potencial interatômico, r é a distância de equilíbrio entre os átomos em vibração, r_{eq} é a distância de equilíbrio entre os átomos, D é a energia de dissociação total da ligação e a é o parâmetro que controla a inclinação do poço de potencial.

Na representação do potencial pelo Morse, os níveis de energia já não são mais igualmente espaçados e os sobretons, isto é, transições vibracionais com $\Delta n > 1$, são permitidas.

O número de diferentes modos vibracionais experimentados por uma molécula poliômica, de N átomos, possui $3N$ graus de liberdade, sendo três destes devido à movimentação translacional e três, à movimentação rotacional da molécula. Portanto o número de vibrações, ou seja, de modos normais de vibração será $(3N-6)$. Para uma molécula linear dois graus de liberdade são suficientes para descrever os movimentos rotacionais. Então, o número de modos normais de vibração será $(3N-5)$.

Em moléculas poliômicas, consideram-se quatro tipos de vibrações, Figura 3.6, cada qual com um símbolo característico:

Figura 3.6: Modos vibracionais de várias moléculas [45].

onde,

- as vibrações de estiramento (ν), envolvem mudanças na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos.
- vibrações angulares (δ), caracterizada pela mudança no ângulo entre duas ligações que podem ser em quatro formas diferentes: *rocking*, *cissoring*, *twisting* e *wagging*,
- vibrações angulares fora do plano (γ), nas quais um átomo oscila fora do plano, constituído por no mínimo três átomos vizinhos,
- vibrações de torsão (τ), mudança do ângulo entre dois planos de átomos.

Geralmente, a frequência destas vibrações decrescem na ordem $\nu > \delta > \gamma > \tau$. Além disso, as vibrações de estiramento são subdivididas em simétricas e assimétricas (ν_a e ν_{as}). Nem todas os modos vibracionais da molécula podem ser observados pois a absorção de um fóton no infravermelho só ocorre caso haja mudanças no momento de dipolo durante a vibração. A intensidade da banda no infravermelho é proporcional a esta alteração no momento dipolar [45,47].

O número de picos no espectro é geralmente menor do que o esperado pois a molécula pode ter uma simetria tal que a vibração não resulta numa mudança de dipolo ou as energias de duas ou mais vibrações podem ser idênticas ou ainda a intensidade de absorção ser tão pequena que não é detectada.

Ocasionalmente número maior de picos são observados devido a presença de sobretons que ocorrem em dois ou três tempos de frequência de um pico fundamental. Além disso, combinações de bandas podem ocorrer, quando um fóton excita dois modos vibracionais simultaneamente levando ao deslocamento das bandas de absorção de certos agrupamentos para outras regiões do espectro. Isso ocorre quando houver atração de elétrons por um grupo substituinte vizinho, tensão angular e/ou pontes de hidrogênio [45,37].

3.5.2 Espectrofotômetro

O equipamento mais adequado para a obtenção dos espectros no infravermelho são Espectrofotômetros por Transformada de Fourier (FTIR) que consistem basicamente de um Interferômetro de Michelson, acoplado a um computador que realiza a Transformada de Fourier do sinal para que a intensidade da radiação infravermelha seja uma função da sua frequência ν ou do número de onda ν^{-1} (cm^{-1}). A vantagem deste sistema frente aos espectrofotômetros utilizando elementos dispersivos é a otimização da razão sinal-ruído através da obtenção de vários espectros num curto intervalo de tempo. Os materiais a serem analisados são prensados com KBr ou mesmo puros na forma de pastilhas e colocados perpendicularmente ao feixe de infravermelho. A radiação absorvida ou transmitida é detectada e tratada pela Transformada de Fourier. Alguns equipamentos de FTIR possuem, como acessório, um sistema de detecção fotoacústico [45].

O sistema de detecção por fotoacústica permite obter o espectro de adsorção ou transmissão nas regiões de ultravioleta, visível e infravermelho em sólidos, semisólidos ou líquidos opacos, cujos espectros são difíceis de serem obtidos por técnicas convencionais, devido a problemas de espalhamento e reflexão de radiação incidente pelas amostras.

O efeito fotoacústico é observado quando um gás dentro de uma cela fechada é irradiado com um feixe num comprimento de onda que pode ser absorvido pelo gás e é interrompido periodicamente (*chopped*).

A radiação absorvida causa periódicos aquecimentos do gás, que resultam em flutuações regulares de pressão dentro da câmara. A taxa do interrompimento da radiação, estando na região de frequência acústica, gera pulsos de pressão que podem ser detectados por um sensível microfone. A radiação refletida ou espalhada não sensibiliza o microfone, portanto não interferem [45]. Em sólidos, o efeito é similar. A radiação absorvida pela amostra excita os modos vibracionais da molécula, a energia vibracional causa um aumento de energia térmica do material e o calor se difunde da superfície para o gás dentro da cela. A expansão térmica deste gás causa variações de pressão que são detectadas pelo microfone. O espectro é obtido registrando-se a resposta do microfone em função do comprimento de onda da luz incidente.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos Catalisadores

Catalisadores V_2O_5/TiO_2 foram sintetizados nas proporções de 3%, 6% e 9% da fase ativa, V_2O_5 , sobre o suporte TiO_2 por via sol-gel, a partir de reagentes com pureza analítica. Inicialmente uma quantidade desejada de metavanadato de amônia (NH_4VO_3), marca Fluka, foi dissolvida em uma solução aquosa de ácido nítrico (HNO_3), marca Synth. A total solubilização do NH_4VO_3 foi obtida com a aplicação de ultrassom (Sonicator model W 385) durante um minuto. Após a solubilização, esta solução foi adicionada a uma segunda que consistia de tetraisopropil-ortotitanato $Ti(OC_4H_9)_4$, marca Fluka, dissolvido em álcool isopropílico ($CH_3(OH)CH_3$), marca Merck, sob agitação. As quantidades de reagentes utilizados estão descritos na tabela III, onde a coluna 1 representa a composição nominal final dos catalisadores e as demais colunas mostram as razões molares dos materiais de partida, expressas em razão molar, exceto HNO_3/iPr que está expresso em razão volumétrica. Na tabela, $Ti = Ti(OC_4H_9)_4$, $V = NH_4VO_3$, $iPr =$ Isopropanol e $HNO_3 =$ Solução aquosa 6M de HNO_3 . A gelatinização do material se deu dentro de poucos segundos e uma maior homogeneidade do gel foi obtida com a aplicação de ultrassom por cerca de 1,5 minutos. Também foram preparados géis para a obtenção do TiO_2 para referência, seguindo o mesmo procedimento, sendo que a primeira solução era composta apenas de uma solução aquosa de ácido nítrico.

Tabela - III: Quantidades usadas na preparação dos géis.

Comp. %peso	Ti/iPr	H ₂ O/Ti+V	HNO ₃ /iPr	HNO ₃ /Ti
3%V ₂ O ₅ /TiO ₂	0,26	7,87	0,44	1
6%V ₂ O ₅ /TiO ₂	0,26	7,57	0,44	1
9%V ₂ O ₅ /TiO ₂	0,26	7,27	0,44	1
TiO ₂	0,26	8,73	0,44	1

4.1.1 Secagem e Calcinação

Após a gelatinização deixou-se em repouso por 24,0 h à pressão e temperatura ambiente para maturação dos géis. A secagem foi realizada por dois diferentes métodos:

1- Secagem convencional: realizada em uma estufa, à pressão ambiente, sendo o produto final chamado xerogel. O material foi aquecido à 75⁰C por 2,0 h para a eliminação dos solventes de síntese e depois à 110⁰C por 2,0 h. Posteriormente o xerogel foi calcinado à 450⁰C por 16,0 h em uma mufla.

2- Secagem supercrítica com CO₂: realizado em uma autoclave, mostrada na Figura 4.1. Esta autoclave consiste de um vaso cilíndrico em aço inoxidável 316 com volume interno de 2 litros, hermeticamente fechado com auxílio de um “o-ring” de teflon. A tampa possui um manômetro em aço inoxidável com capacidade de 250 atm e duas válvulas-agulhas também em inóx 316 de 1/8” sem costura.

Após a colocação da amostra na autoclave, foi introduzido CO₂ até atingir uma pressão de 60 atm. A temperatura foi elevada a uma taxa de 5 ⁰Cmin⁻¹ até 250 ⁰C. A pressão final, após estabilizada a temperatura, foi de aproximadamente 85 atm, permanecendo por 2 horas nestas condições.

Figura 4.1: Esquema de montagem da autoclave.

Após este período a válvula de saída foi aberta, e o fluxo de CO_2 fixado em $6,0 \text{ L h}^{-1}$ durante 1,0 h. Em seguida o sistema foi relaxado e purgado com N_2 a 5 L min^{-1} . As condições adotadas são mais eficientes, pois estão acima do ponto crítico do dióxido de carbono que é de $T_c=31,1^\circ\text{C}$ e $P_c=75,4 \text{ atm}$.

Após a secagem o material, agora chamado aerogel, foi mantido à 110°C por 2,0 h em mufla e em seguida calcinado à 450°C por 16,0 h. O aumento de temperatura de 110 a 450°C se fez a uma taxa de 5°C min^{-1} .

4.2 Adsorção de Nitrogênio

A caracterização textural de materiais porosos envolve normalmente medidas de área superficial, isothermas de adsorção e distribuição do volume de poros.

4.2.1 Isothermas

As isothermas de adsorção de N_2 foram obtidas utilizando-se um Analisador de Adsorção Física marca Micromeritics, modelo AccSorb 2100E.

Um esquema simplificado do aparelho está mostrado a seguir:

Figura 4.2: Esquema simplificado do equipamento experimental.

A quantidade de gás em qualquer seção do sistema é uma função de pressão, volume e temperatura. O gás N_2 é admitido em quantidades incrementais. Inicialmente ele é distribuído ao longo da tubulação do sistema (com as válvulas de comunicação entre os tubos de amostra e sistema de tubulação fechadas) de volume V_d a temperatura T_d e uma pressão P_1 . Então, abre-se a válvula de comunicação do porta amostra, o gás se expande para ocupar o novo espaço e uma nova pressão de equilíbrio, P_2 , é estabelecida. O gás fica distribuído entre a tubulação principal, porta amostra e parcialmente adsorvido na amostra. As temperaturas estabelecidas são respectivamente T_d , T_i e T_s . O balanço para esta redistribuição é dado pela equação (18):

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{760 V_a}{273} \quad (18)$$

onde V_s , V_i e V_a são, respectivamente, o volume de espaço livre sobre a amostra (volume morto), o volume da tubulação de interconecção e o volume de gás

removido pela adsorção, sendo o volume adsorvido expresso em condições padrões (760 mmHg e 0 °C).

Quando o processo é repetido com uma segunda quantidade de gás, a pressão final anterior se torna a base da pressão de equilíbrio, P , e a equação de balanço material se torna:

$$\frac{P_1 V_d}{T_d} + \frac{P V_i}{T_i} + \frac{P V_s}{T_s} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{760 V_a}{273} \quad (19)$$

Incluindo-se a correção citada acima, e dividindo-se a equação (19) pela massa da amostra W_a , para normalização, a equação se torna:

$$\frac{V_a}{W_a} = \left(\frac{273}{760 W_a} \right) \left[\frac{V_d (P_1 - P_2)}{T_d} - \left(\frac{V_s}{T_s} + \frac{V_i}{T_i} \right) (P_2 - P) - \frac{V_s a (P_2^2 - P^2)}{T_d} \right] \quad (20)$$

A substituição dos valores experimentais de várias adições seguidas de gás, com o fator de correção da Lei dos Gases Ideais para baixas temperaturas, a equação (20) resulta em uma série de valores V_a para as várias pressões finais P_2 . Um gráfico de V_a/W_a contra P_2/P_0 , sendo P_0 a pressão de saturação determinada pela temperatura da amostra durante a medida, fornece a **isoterma de adsorção**. O processo é repetido até que a pressão de equilíbrio da amostra seja igual a pressão de saturação do gás ($P_2/P_0=1$), aí o processo então é revertido, onde o gás é retirado em quantidades incrementais e novas pressões de equilíbrio são estabelecidas até que todo o gás adsorvido pelo material seja retirado. O resultado fornece a **isoterma de dessorção**.

4.2.2 Área Superficial

A área superficial dos sólidos foram determinadas apartir das isotermas de adsorção. Construindo-se um gráfico de $\frac{P}{V(P_0 - P)} \left(V = \frac{S V_a}{W_s} \right)$ versus P/P_0 (chamada de transformada BET) onde P é a pressão de equilíbrio P_0 a pressão de saturação do N_2 , na região linear de pressão relativa dos resultados experimentais (P/P_0 entre 0,05 e 0,35). A área superficial específica da amostra S_{BET} em $m^2 g^{-1}$ é

calculada usando a área apropriada S ocupada por uma única molécula de gás adsorvido através da expressão (21):

$$S_{\text{BET}} = \frac{(S \times 6,023 \cdot 10^{23})}{22,414 \cdot 10^3 (a + b)} \quad (21)$$

onde os fatores numéricos são o número de Avogrado ($6,023 \cdot 10^{23}$) e o volume molar do gás ($22,414 \cdot 10^3$ ml) e os valores intersecção a e inclinação b são obtidos do gráfico da transformada BET. Quando o nitrogênio é usado como gás adsorvente em temperaturas próximas de 77 K (nitrogênio líquido), $S = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ e a equação (21) se reduz a :

$$S_{\text{BET}} = \frac{4,35}{(a + b)} \quad (22)$$

Sendo alguns dos valores de temperatura da equação (20) fixos, a partir de gráficos da transformada BET em função da pressão relativa, entre 0,05 a 0,35, obteve-se uma reta donde determinou-se os parâmetros de intercessão e inclinação que substituídos na eq.(22), forneceram os valores de área superficial. Todos os resultados foram tratados por um programa computacional em linguagem Fortan desenvolvido no Grupo de Materiais (IFSC - USP).

4.2.3 Distribuição do Tamanho de Poros

As curvas de distribuição de tamanhos de poros dos catalisadores foram obtidas apartir do ramo de dessorção, pois nesta situação se tem uma melhor estabilidade termodinâmica.

Utilizou-se um programa computacional em linguagem Fortran, baseado na equação de Kelvin (cap.3 eq. 10), desenvolvido no Grupo de Materiais (IFSC - USP). A partir de um dos ramos da isoterma obtém-se o volume relativo de poros (cm^3/gA) em função da distribuição do raio médio destes poros (A) para um intervalo de 20 a 300 Å, região classificada como mesoporos.

Estes resultados foram graficados e tratados com um filtro por Transformada de Fourier (FFTR) no programa Origin, versão 3.5.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um equipamento, modelo DSM 960.

As amostras, na forma de óxidos, foram fixadas em porta-amostras com um polímero condutor aquecido a 110 °C e depois colocados em uma estufa a 50 °C para completar a fixação. Então, foram submetidas a um fluxo de ar comprimido para eliminar partículas soltas e posteriormente recobertas com ouro para aumentar a condutividade.

4.5 Difração de Raios-X

Para a identificação das fases cristalográficas utilizou-se a técnica de difratometria de raios-X, método de pó. A evolução estrutural do material em função do teor de vanádio e do método de preparação foi obtida a partir dos padrões de raios-X usando-se um difratômetro automático marca Rigaku, modelo RU200B, com radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,5405$ Å), monocromatizado com filtro de níquel.

4.6 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para caracterização dos grupos superficiais dos materiais desenvolvidos utilizou-se um espectrofotômetro de FTIR marca Nicolet, modelo magna 850 e uma câmara fotoacústica MTEC, modelo 300 sob fluxo de He.

A utilização do sistema de detecção por fotoacústica foi necessário para evitar a interferência da umidade, pois os modos vibracionais da água adsorvida, na região de 400 - 1200 cm^{-1} , não permitiu a identificação das espécies superficiais na região de 700 - 1100 cm^{-1} . Nos sistemas de detecção por transmissão, faz-se necessário a preparação de materiais em forma de pastilha, pura ou com KBr. Por se tratarem de materiais higroscópicos, a eliminação da água não foi possível mesmo com aquecimento sob vácuo, restando a utilização de detecção por fotoacústica. Este sistema permitiu a utilização do material previamente tratado na forma de pó e

possibilitou um constante fluxo de hélio durante as medidas para minimizar o contato com a água do ambiente.

A preparação do material para caracterização por FTIR consistiu de aquecimento por 24 h a 300 °C sob vácuo de utilizando o sistema esquematizado:

Figura 4.3: Esquema da montagem utilizada para tratamento das amostras para o infravermelho.

Após a secagem o material foi rapidamente transferido para a câmara fotoacústica previamente purgada com He. Os espectros foram obtidos, tomando-se médias de 50000 varreduras, sob fluxo constante de hélio. Os sinais obtidos sob fluxo de He são cerca de três vezes mais intensos do que os obtidos ao ar. Os espectros do TiO_2 , xerogel e aerogel foram tomados como linha de base e subtraídos dos espectros do material contendo vanádio, para obter somente os modos vibracionais dos grupos de vanádio superficiais. Os resultados foram convertidos para o Origin, versão 3.5 e tratados com um Filtro por Transformada de Fourier (Filter FFTR).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Adsorção de Nitrogênio

As Figuras 5.1, 5.2, 5.3, e 5.4 mostram as isotermas de adsorção de N_2 para os catalisadores contendo vanádio (xerogel e aerogel), suporte TiO_2 (xerogel e aerogel) e para o V_2O_5 comercial.

As isotermas obtidas para xerogéis são basicamente isotermas do tipo II, na classificação IUPAC [30], característica de sólidos cuja porosidade classifica-se entre meso ou macroporos. Observa-se que para baixos valores de pressão relativa ($P/P_0 \approx 0.01$), ocorre um considerável aumento da adsorção, sendo este maior quanto maior for o teor de V_2O_5 . Este aumento indica a existência de microporos. A capacidade de adsorção (máximo volume de gás adsorvido pelo material quando $P/P_0 \approx 1$) aumenta com a quantidade de vanádio, indo de $90 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ a $110 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para amostras com 3% a 9%. Todas as isotermas de dessorção apresentam histereses do tipo H2, característica de sólidos contendo poros de morfologia irregular com o formato de fenda ou garrafa.

Os aerogéis apresentam, também, isotermas de adsorção do tipo II, a quantidade de gás adsorvido em pressões relativas próxima de zero, também evidência a presença de microporosidade no material. Sendo que nesta região o volume adsorvido é praticamente o mesmo para as três composições. A capacidade de adsorção é cerca de $300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para os catalisadores 3% V_2O_5/TiO_2 e 9% V_2O_5/TiO_2 e

próxima de $250 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para $6\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. As isotermas de dessorção apresentam uma pequena histerese. Estas histereses podem ser classificadas como do tipo H1, encontrada em sólidos cujos poros são regulares em forma de cilindros e ou poliedros com as extremidades abertas.

As isotermas de adsorção dos catalisadores xerogéis e aerogéis revelam diferentes aspectos quanto a porosidade. Os aerogéis possuem capacidade de adsorção duas vezes superior à dos xerogéis. Esta capacidade varia pouco com a proporção da fase ativa sobre o suporte e apresenta poros de formato regular. Estas diferenças texturais, provavelmente se devem aos processos de contração e quebra da estrutura do gel, pelas forças interfaciais, durante o processo de secagem, resultando numa menor porosidade e morfologia irregular nos xerogéis. Na secagem em condições supercríticas estas forças são atenuadas e a estrutura do gel é mantida mais regular.

Os suportes obtidos pelo processo de secagem convencional e aerogel apresentam isotermas do tipo II, característica de materiais meso e macroporosos. O salto de volume adsorvido em baixas pressões relativas, indica a presença de microporos, porém com menor volume do que para os catalisadores contendo vanádio. A capacidade de adsorção do TiO_2 xerogel é a metade ($60 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) da capacidade de adsorção do aerogel ($120 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). A sua isoterma completa apresenta histerese do tipo H2, típica de sólidos com poros tipo garrafa ou cônicos, enquanto que o TiO_2 aerogel apresenta histerese do tipo H1, característica de materiais com poros de formato cilíndrico. Mais uma vez, as diferenças texturais podem ser associadas as forças de tensão interfacial nos poros dos géis que durante a secagem causam o colapso da estrutura porosa.

Os perfis das isotermas dos xerogéis TiO_2 e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ são todos do tipo II com histerese H2. Porém a capacidade de adsorção das amostras contendo vanádio são maiores e variam com o seu teor de vanádio no material. Um comportamento semelhante é notado para os aerogéis, mudando somente o tipo de isoterma com relação aos xerogéis. Isso leva a inferir que a textura do material depende do método de preparação e do teor de vanádio.

Figura 5.1: Isotherma de adsorção de N_2 em catalisadores de vanádio suportados sobre TiO_2 , preparados pelo método xerogel.

Figura 5.2: Isotermas de adsorção de N_2 em catalisadores de vanádio suportados sobre TiO_2 , preparados pelo método aerogel.

Figura 5.3: Isothermas de adsorção de N_2 dos suportes xerogel e aerogel.

Figura 5.4: Isotherma de adsorção de N_2 gasosa de V_2O_5 comercial.

O V_2O_5 comercial apresenta isoterma de adsorção do tipo III, característica de sistemas onde o calor de adsorção é muito baixo. A adsorção adicional é facilitada, impossibilitando a determinação precisa da área superficial BET. A isoterma completa apresenta uma quase concordância entre as curvas de adsorção e dessorção, caracterizando a predominância de macroporos. Isto é confirmado pela pequena capacidade de adsorção, cerca de $5\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, e pela baixa área superficial apresentada na Tabela IV.

5.1.1 Área Superficial

A Tabela IV mostra os resultados de área superficial do material estudado.

Tabela IV: Área superficial dos catalisadores e suportes aerogel, xerogel e comerciais.

Catalisador	Área superficial S_{BET} (m^2 / g)		
	Xerogel	Aerogel	Comercial
3% V_2O_5 /TiO ₂	45	120	-
6% V_2O_5 /TiO ₂	70	84	-
9% V_2O_5 /TiO ₂	87	97	-
V_2O_5	-	-	~2
TiO ₂	24	37	10

O método de síntese proposto mostrou-se eficaz na obtenção catalisadores com elevada área superficial. Amostras com até $120\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ foram obtidos para os aerogéis. Este valor é pouco afetado com o aumento do teor de vanádio. Uma redução de 30% é notado quando o teor de vanádio é aumentado de 3% para 6%. Para os xerogéis um efeito contrário é observado. Um aumento superior a 90% é observado quando se aumenta o teor de vanádio de 3% para 9%.

Os materiais obtidos via sol-gel apresentaram áreas superficiais até três vezes superiores aos valores médios da literatura que são de 43, 24 e $27\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para

composições próximas de 3%, 6% e 9%, respectivamente [4,10,13,16,33]. Isso possibilita a obtenção, em princípio, de uma maior região efetiva.

A extração do solvente em condições supercríticas gerou sólidos com maiores áreas superficiais e elevada porosidade quando comparados com os géis que foram secos de maneira convencional.

O V_2O_5 comercial apresentou área superficial extremamente baixa e isoterma do tipo III, típica de sólidos com área inferior a $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, sistemas com calor de adsorção nulo. Embora o valor da área apresentado esteja abaixo do valor confiável do aparelho, ele é apresentado para ressaltar a necessidade de suportar o V_2O_5 em suportes com áreas superficiais elevadas

5.1.2 Distribuição do Tamanho de Poros

As distribuições de tamanho de poros foram obtidas a partir das isotermas de dessorção e estão apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6, que se referem aos suportes e catalisadores contendo vanádio, xerogéis e aerogéis, respectivamente. Nota-se que as distribuições para os suportes xerogel e aerogel são análogas às distribuições apresentadas para seus respectivos catalisadores suportados.

Os xerogéis apresentam distribuições monomodais com intervalo de diâmetro bastante estreito, situado entre 50 a 70 Å para o TiO_2 (0% de vanádio), entre 45 e 60 Å para amostras com 3% em vanádio e entre 20 e 40 Å para amostras com 6% e 9%. Verifica-se um deslocamento do tamanho médio de poros (máximo dos picos) com o aumento do teor de vanádio nos xerogéis indo de 65 Å no 0% para 25 Å no 9%.

Os aerogéis, com exceção da amostra contendo 3% em vanádio que apresenta um maior volume adsorvido em poros com raios sitiados entre 80 e 100 Å, apresentam uma distribuição por todo o intervalo analisado. Todas as amostras mostram grande volume adsorvido em poros com raio em torno de 10 Å que indica a presença de microporos no material, o limite inferior para as equações utilizadas nos cálculos foi 10 Å. O deslocamento do tamanho médio de poros com o aumento do

Figura 5.5: Curvas de distribuição volumétrica de tamanho de poros para xerogéis TiO_2 e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

Figura 5.6: Curvas de distribuição volumétrica de tamanho de poros para aerogéis TiO_2 e $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

teor de vanádio, também é notado nos aerogéis, porém não é tão acentuado como nos xerogéis.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos catalisadores estão mostradas nas Figuras 5.7 e 5.8. Nota-se, em ambas amostras, xerogel e aerogel a formação de aglomerados expandidos, ligeiramente esféricos constituídos de pequenas partículas, em torno de 6µm. Não há modificação da morfologia com o aumento do teor de vanádio. Os resultados sugerem que o vanádio está disperso no suporte em forma de espécies amorfas, pois não se observa formação de cristais de V_2O_5 na forma de estacas como na amostra comercial da Figura 5.9. A amorficidade do óxido de vanádio nos catalisadores é confirmada pelos resultados de raios-X, Figuras 5.10 e 5.11, onde as linhas correspondentes ao V_2O_5 são pouco intensas.

5.3 Difratometria de Raios-X

As figuras 5.10, 5.11 e 5.12 mostram os de raios-X obtidos para as amostras estudadas.

Observa-se, na Figura 5.12, que tanto o suporte obtido pelo método aerogel quanto pelo xerogel são formados por TiO_2 anatásio e rutilo em proporções equivalentes. Nos catalisadores suportados, Figura 5.10 e 5.11, verifica-se a presença de cristalitos de vanádio na forma V_2O_5 . O teor de vanádio não modifica, de forma significativa, as características cristalinas do suporte nos xerogéis, porém nos aerogéis a estrutura cristalina do suporte é alterada observando-se somente TiO_2 na forma anatásio. Uma exceção é notada para a amostra aerogel contendo 6% de vanádio, seu caráter cristalográfico é semelhante ao dos catalisadores xerogéis.

Vários trabalhos [2,9,10], realizados com sistemas V_2O_5/TiO_2 concluem que uma maior dispersão de óxido de vanádio é obtida quando se trabalha com TiO_2 na forma anatásio. Nestes suportes, o vanádio dispersa na superfície levando a formação de uma camada amorfa.

Figura 5.7 : Micrografias obtidas para os catalisadores xerogéis: a) 3% V_2O_5/TiO_2 , b) 6% V_2O_5/TiO_2 e c) 9% V_2O_5/TiO_2 com aumento de 1000 e 5000 vezes na parte superior e inferior, respectivamente.

Figura 5.8: Micrografias obtidas para os catalisadores aerogéis: a) 3%V₂O₅/TiO₂, b) 6%V₂O₅/TiO₂ e c) 9%V₂O₅/TiO₂ com aumento de 1000 e 5000 vezes na parte superior e inferior, respectivamente.

Figura 5.9: Micrografias do TiO_2 : a) xerogel, b) aerogel com aumento de 1000 e 5000 vezes, na parte superior e inferior, respectivamente e c) V_2O_5 comercial com aumento de 1000 vezes.

Figura 5.10: Difractogramas de raios-X dos catalisadores suportados xerogéis.

Figura 5.11: Difratoogramas de raios-X dos catalisadores suportados aerogéis.

Figura 5.12: Difrátogramas de raios-X dos suportes xerogel e aerogel.

5.4 Espectroscopia de Infravermelho

A seguir estão mostrados os espectros de infravermelho para as amostras contendo vanádio obtidos pelos métodos xerogel e aerogel, respectivamente.

Os espectros dos catalisadores xerogéis Figura 5.13 apresentam duas bandas características de vanádio. Uma relativamente estreita por volta de 988 cm^{-1} correspondente ao modo fundamental de vibração V=O característico de estiramento de grupos vanadis monoméricos superficiais. Quando o material está completamente livre de água, a frequência de vibração deste grupo, atribuída pela literatura, em 1030 cm^{-1} , deslocando-se para regiões de 900 a 1000 cm^{-1} quando na presença de umidade [13,16,33]. Uma outra ampla banda na região de 770 a 940 cm^{-1} foi verificado, sugerindo a presença de grupos vanadatos poliméricos. Nessas espécies os modos vibracionais angulares das ligações V-O-V são identificados no intervalo de 830 a 850 cm^{-1} , de grupos V=O terminal entre 915 e 955 cm^{-1} e grupos vanadis internos (V=O) em 960 cm^{-1} [15,16]. Estudos espectroscópicos de infravermelho das espécies polivanadatos em sistemas $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, sugerem que a posição destas bandas independe do teor de hidratação do material [13,15,16,33].

As espécies vanadis monoméricas são grupos V=O isolados. Uma maior intensidade das bandas referentes a estes grupos caracterizam uma maior dispersão do vanádio sobre o suporte. Por outro lado, uma maior intensidade das bandas correspondentes aos grupos polivanadatos sugere maior sinterização do vanádio.

Os espectros de FTIR dos xerogéis, Figura 5.13, não mostram modificações na intensidade ou alargamento das bandas referentes as espécies vanadis e vanadatos com o aumento da composição de V_2O_5 no catalisador. A razão vanadil/vanadato permanece próxima de **um** mesmo para teores elevados de vanádio. Isto significa que as duas espécies estão dispersas em quantidades equivalentes sobre o suporte e que a dispersão do V_2O_5 não se altera com o aumento do teor do vanádio no catalisador.

Nos aerogéis, Figura 5.14, esta razão é próxima de 2 para o composição 3% e diminui ligeiramente com o aumento da proporção de vanádio, ou seja, a dispersão

Figura 5.13: Espectro de infravermelho dos catalisadores xerogéis nas diferentes proporções de vanádio sobre titânia.

Figura 5.14: Espectro de infravermelho dos catalisadores aerogéis nas diferentes proporções de vanádio sobre titânia.

dos grupos superficiais modificam-se, favorecendo a polimerização do vanádio, porém nas três composições a intensidade relativa das bandas caracteriza sempre um predomínio de grupos vanadis monoméricos.

Estudos espectroscópicos no infravermelho, em catalisadores V_2O_5/TiO_2 com diferentes proporções de vanádio (de 1,3% a 9,8%), obtidos pelos métodos convencionais de preparação, mostram um forte aumento das espécies polivanadatos e drástica diminuição de grupos vanadis com o aumento da proporção de vanádio no catalisador [13,15,32,33], o que não foi observado neste estudo.

As características físico-químicas analisadas mostram a eficácia da utilização do processo sol-gel na preparação de catalisadores destinados à catálise de oxidação. Isto fica claro quando se analisa os resultados das características texturais, onde se obteve, áreas superficiais até três vezes superior a média dos resultados da literatura [4,10,13,16,33]. Áreas elevadas, em princípio, permitem multiplicar o número de sítios da superfície. Outro aspecto interessante é a regularidade e o formato dos poros, que por possuírem extremidades abertas (nos aerogéis), Figura 5.13, facilitam a difusão dos reagentes e produtos.

No que concerne à dispersão do vanádio, os resultados não são menos importantes, haja vista que mesmo para teores elevados de vanádio uma boa dispersão foi observada. Isto é fácil de observar quando se faz a razão das intensidades das bandas de infravermelho correspondentes aos grupos vanadis/vanadatos, em função do teor de vanádio. Ao contrário dos resultados apresentados na literatura [4,13,16,33], em que a polimerização do vanádio se dá a partir de 2,5%, este método permite dispersar até 9% de vanádio sem que haja sinterização. Obviamente o número de espécies V^{4+} e V^{5+} no catalisador será maior, implicando num aumento do número de sítios ativos para a oxidação.

5.5 Testes Catalíticos Preliminares

A importância das características texturais e da dispersão do vanádio sobre o suporte fica clara quando se compara os resultados obtidos para a conversão do

etanol em aldeído acético sobre aerogéis contendo 3 e 6% de vanádio com os de um catalisador convencional de alumina com 3% de vanádio, Figura 5.15. Estes são resultados preliminares da atividade catalítica em função da temperatura, determinados no laboratório do Grupo de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid. Nota-se que os catalisadores obtidos pelo processo Sol-Gel, apresentam atividades catalíticas a partir de 150 °C e que em temperaturas próximas de 200 °C a atividade intrínseca do catalisador 3%V₂O₅/TiO₂ é próxima de 150, enquanto que o 3%V₂O₅/Al₂O₃ é próxima de zero. Outro aspecto importante observado é que a atividade do catalisador aerogel contendo 6% de vanádio é quase duas vezes superior à atividade do catalisador contendo 3%, no mesmo intervalo de temperatura. Isso sugere que o número de sítios ativos aumenta com o teor de vanádio, como esperado. Embora o suporte seja diferente, os resultados são muito importantes, pois o catalisador V₂O₅/Al₂O₃ é considerado um bom catalisador e é freqüentemente utilizado como referência. A área do suporte (Al₂O₃) neste catalisador é de aproximadamente 270 m²g⁻¹ e o vanádio foi disperso por impregnação aquosa.

Os testes foram realizados em um reator de leito fixo à pressão atmosférica, frente a reação de oxidação do etanol para aldeído acético.

Atividade intrínseca do catalisador foi definida por:

$$\text{Atividade Intrínseca} = \frac{F}{W S_{\text{BET}}} \frac{C}{100}$$

onde F é a soma dos fluxos dos gases, etanol, O₂ e He em g mols h⁻¹, S_{BET} é área superficial do catalisador, W é a massa de catalisador e C é a porcentagem de reagente convertido em produto.

As quantidades dos reagentes (etanol e O₂), catalisadores e gás de arraste (hélio) foram: massa do catalisador (W) de 0,25g, fluxo de etanol de 0,0172 g mol h⁻¹, fluxo de O₂ de 0,0853 g mol h⁻¹ e fluxo de He de 0,1776 g mol h⁻¹.

Figura 5.15: Atividade catalítica em função da temperatura de reação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

A utilização do processo Sol-Gel para a preparação de sistemas V_2O_5/TiO_2 foi eficaz para a ampliar as características físico-químicas do material que são interessantes à catálise.

O método de secagem dos géis também contribuiu de forma significativa nas propriedades dos materiais estudados. A aplicação do método aerogel garantiu melhores propriedades texturais, sendo estas pouco dependentes do teor de vanádio no catalisador, também assegurou uma melhor dispersão do vanádio sobre o suporte mesmo nas proporções mais elevadas.

A aplicação do método convencional de secagem não foi tão eficiente para a maximização das características texturais. Nos xerogéis a textura é bastante dependente do teor de vanádio, porém uma boa dispersão foi obtida e mantida nas três composições estudadas.

6.2 Trabalhos Futuros

Uma vez que os catalisadores obtidos apresentam propriedades que, em princípio, são eficazes para a catálise de oxidação, propõe-se como trabalhos futuros:

- Verificar a atividade destes catalisadores frente à reação de oxidação do etanol para aldeído acético.

- Fazer um estudo, relacionando as propriedades semi-condutivas com a atividade catalítica.

- Verificar através da espectroscopia paramagnética eletrônica (EPR) e da espectroscopia de infravermelho a razão vanadil/vanadato ótima para maximizar a atividade catalítica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cougui, M. A. and Rodríguez-Isquierdo, J. M., *Journal Non-Crystalline Solids*, **147 e 148**, 724-738 (1992).
- [2] Kantcheva, M. M.; Hadjiivanov, K. I. and Klissurski, D. G., *Journal of Catalysis*, **134**, 299-310 (1992).
- [3] Mori, K.; Miyamoto, A. and Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, **88**, 2741-2744 (1984).
- [4] Dias, C. R.; Portela, M. F. and Bond, G. C., *Journal of Catalysis* **157**, 344-352 (1995).
- [5] Nobbenhuis, M. G.; Hug, P.; Mallat, T. and Baiker, A., *Appl. Catal.*, **108**, 163 (1984).
- [6] Wachs, I. E.; Deo, G.; Weckhuysen, B. M.; Andreini, A.; Vuurman, M. A.; Boer, M. and Amiridis, M. D., *Journal of Catalysis* **161**, 211-221 (1996).
- [7] Alemany, L. J.; Lietti, L.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Busca, G.; Giamello, E. and Bregani, F., *Journal of Catalysis* **155**, 117-130 (1995).
- [8] Ramirez, J.; Ramirez, L. R.; Cedeno, L.; and Harle, V., *Appl. Catal.*, **93**, 163 (1993).
- [9] Burch, R. and Swarnakar, R., *Appl. Catal.*, **70**, 129 (1991).
- [10] Mori, K.; Miura, M.; Miyamoto, A. and Murakami, Y., *J. Phys. Chem.*, **88**, 5332-5235 (1984).
- [11] Matralis, H. K.; Papadopoulou, C.; Kordulis, C.; Elguezabal, A. A. and Corberan, V. C., *Appl. Catal. A: General*, **126**, 365-380 (1995).
- [12] Genti, G.; Giamello, E.; Pinelli, D. and Trifiró, F., *Journal of Catalysis*, **130**, 220-237 (1991).
- [13] Went, G. T.; Oyama, S. T. and Bell, A. T., *J. Phys. Chem.*, **94**, 4240-4246 (1990).
- [14] Efstathiou, A. M. and Fliatura, K., *Appl. Catal. B: Environmental*, **6**, 35-59 (1995).
- [15] Went, G. T.; Leu, L. J. and Bell, A., *Journal of Catalysis*, **134**, 479-491 (1992).
- [16] Forzatti, C. C. P. and Busca, G., *Journal of Catalysis*, **116**, 586-589 (1989).

- [17] Schneider, M.; Duff, T. M.; Wildberger, M. and Baiker, A., *Journal of Catalysis*, **147**, 500-514 (1994).
- [18] Brinker, C. J. and Scherer, G. W., "*Sol-gel Science: the Physics of Chemistry of Sol-Gel Processing*", Academic Press Limited, 1993.
- [19] Menon, P. G., *Chemical Reviews*, **vol. 94**, N^o. 4, 1021-1046 (1994).
- [20] Pajonk, G. M., *Applied Catalysis*, **72**, 217-266 (1991).
- [21] Vayenas, C. G., *Solid State Ionics*, **28-3**, 1521 (1988).
- [22] Lee, A. L.; Zahansky, R. F. and Huber, W. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 766 (1990).
- [23] Gavrilov, V. Yu. and Zenkovets, G. A., *Kinetics and Catalysis*, **vol. 34**, No. 2 (1993).
- [24] Bond, G. C., "*Catalysis by Metal*", Academic Press Inc., 1962.
- [25] Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V. e Pulcinelli, S. H., *Química Nova*, **18**, 2 (1995).
- [26] Iler, R. K., "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry", John Wiley & Sons.
- [27] Bozano, D. F., "Preparação e Caracterização de Cerâmica Tipo Mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) Pelo Processo Sol-Gel" - dissertação de mestrado - IFSC-USP.
- [28] Flory, P. J., "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953, Chapter IX.
- [29] Strozier, J. A. Jr.; Jepsen, D. W. e Jona, F., "*Surface Physics of Materials*", Vol. I, ed. J. M. Blakely (Academic Press, New York, 1975).
- [30] Shepherd, W. B. and Peria, W. T., *Surface Sci.* **49**, 461 (1973).
- [31] Schlier, R. E. and Farnsworth, H. E., "*Semiconductor Surface Physics*", p. 3 ed. R. H. Kingston (U. Pennsylvania Press, Philadelphia, 1957).
- [32] Morrison, S. R., "*The Chemical Physics of Surfaces*", Plenum Press, New York 1977.
- [33] Lietti, Luca; Forzatti, P.; Ramis, G.; Busca, G. and Bregani, F., *Applied Catalysis B: Environmental*, **3**, 13-35 (1993).
- [34] Cristiani, C; Forzatti, P. and Busca, G., *Journal of Catalysis*, **116**, 586 (1989).
- [35] Fierro, J. L. G. "*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts - Part A: Methods of Surface Analysis*", Elsevier Science Publishers B. V., 1990.

- [36] Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., "*Adsorption, Surface Area and Porosity*", 2nd Edition, Academic Press, London, 1982.
- [37] Santilli, C. V. e Pulcinelli, S. H., *Cerâmica*, **39**,259 (1993).
- [38] Lowell, S. and Schields, J. E., "*Powder Surface Area and Porosity*", 2nd. ed., Champion and Haal, London, 1984.
- [39] Bruauner, S.; Demis, L. S.; Deming, W. S. and Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- [40] Sing, K. S. W., *Pure and Appl. Chem.* **54**(11), 2201-2218.
- [41] Lowell, S., "*Introduction to Power Surface Area and Porosity*", 2nd ed., Champion and Haal, London, 1982.
- [42] Langmuir, I., *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1918 (1968).
- [43] Goldstein, I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Romig Jr., A. D.; Lyman, C. E.; Fiori, C. and Lifshin, E., "*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: a text for Biologist, Material Scientists and Geologist*", 2nd ed., Plenum Press, New York e London, 1994
- [44] Goodhew, F. J. H., "*Electron Microscopy and Analysis*", 2 ed., 1988.
- [45] Skoog, D. A. e Leary, J. J., "*Principles of Instrumental Analysis*", 4th. ed., Saunders College Publishing, 1992.
- [46] Kittel, C., "*Introduction to State Solid Physics*", 5th ed., John Wiley & Sons, Inc.
- [47] Niemantsverdriet, J. W.; "*Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*", VCH, Weinhein, 1995.