UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados em TiO_2

Cristiane Barbieri Rodella

Tese apresentada à Área
Interunidades como parte dos
requisitos para a obtenção do
grau de “Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais”

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo O. Florentino

**São Carlos
maio/2001**

Rodella, Cristiane Barbieri

Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5
Suportados por TiO_2 . – São Carlos, 2001.

134 p.

Tese (Doutorado) – Ciência e Engenharia de Materiais, 2

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo O. Florentino

1. Sistema V_2O_5/TiO_2 . 2. Preparação e Caracterização

Textural e Estrutural

I. Título

Science-Fiction I

Talvez o nosso mundo se convexe
Na matriz positiva doutra esfera.

Talvez no interespço que medeia
Se permutem secretas migrações.

Talvez a cotovia, quando sobe,
Outros ninhos procure, ou outro sol.

Talvez a cerva branca do meu sonho
Do côncavo rebanho se perdesse.

Talvez do eco dum distante canto
Nascesse a poesia que fazemos.

Talvez só amor seja o que temos,
Talvez nossa coroa, o nosso manto.

José Saramago

À minha mãe, Cleonice

Ao meu pai, Pedro (em memória)

Aos meus irmãos, Priscila, Renato e Fabiana

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ariovaldo O. Florentino,
pela orientação deste trabalho e amizade.

Ao Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro,
pela infraestrutura, sua disposição e interesse em colaborar com este trabalho, pelas discussões e principalmente pelo incentivo e amizade.

À amiga Prof. Margarida J. Saeki,
pelo incentivo, atenção, discussões e pela amizade.

Ao Dr. Roberto W. A. Franco, ao Prof. Dr. Cláudio J. Magon e ao Prof. Dr. Otaciro R. Nascimento,
pelas análises e discussões de EPR que contribuíram muito para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Pedro A. P. Nascente,
pelas análises de XPS e o incentivo através das apresentações deste trabalho em diversos eventos científicos.

Ao Dr. Evaldo Ribeiro e ao Prof. Dr. Fernando IiKawa,
por disponibilizar o equipamento de espectroscopia Raman, pela atenção e a gentileza.

Ao Laboratório Nacional Luz Síncroton,
pelas análises de XAS.

À amiga Suzana,

pelas discussões, incentivo, apoio nos momentos difíceis e pela amizade.

Aos técnicos e amigos: Geraldo Frigo (Ge) e Manoel (multi-usuários), Pérsón, Augusto (cristalografia), Diva (cromatografia), pelo suporte técnico e amizade. Em especial ao Gê, pela grande amizade, as conversas e ajuda técnica dentro e fora do laboratório.

Às secretárias: Isabel Rosane, Érica e Wladerez,
pela gentileza e atenção.

Às meninas da biblioteca: Neusa, Betânia e Mara,
pela presteza e gentileza.

Aos grandes amigos: Maria do Rosário, Ednalva, Henrique, Cláudia Bonardi, Lígia, Cláudia Pio, Bruninho, João Vitor, Nazareno, Ana Tereza, Sandra Helena, Rosana, Cleber, Cristina, Dione, Caio, Rodrigo, Victor (teacher), Adriana (Pomerode), Elisa, Júlio, Iná e René,
pela amizade, incentivo, por tê-los encontrado e por toda felicidade que me proporcionam.

Ao Rodrigo A. Siqueira ,
pela alegria, as longas conversas, a ajuda emocional e a grande amizade

A toda a minha família, especialmente minha mãe, Cleonice e meus irmãos, Priscila, Renato e Fabiana, pelo apoio em todos os momentos, pela compreensão, incentivo e carinho.

Ao CNPq, FAPESP e FUNDUNESP pelo suporte financeiro.

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas.....	x
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiv
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Estrutura, Propriedades e Métodos de preparação dos Catalisadores de Vanádio.....	4
1.1.1 Estrutura e Propriedades do Pentóxido de Vanádio.....	5
1.1.2 Estrutura e Propriedades do V_2O_5 na Forma Suportada.....	6
1.1.3 Estrutura e Propriedades do V_2O_5 Suportado Sobre TiO_2	7
1.2 Oxidação Catalítica do Metanol.....	9
1.3 Métodos de Preparação.....	13
1.3.1 Processo Sol-Gel.....	14
Capítulo 2 – Técnicas e Fundamentos.....	19
2.1 Método de Adsorção de N_2 a 77 K.....	19
2.1.1 Isotermas de Adsorção.....	19
2.1.2 Área Superficial BET.....	22

2.1.3 Distribuição do Tamanho de Poros.....	24
2.2 Difração de Raios-X (DRX).....	26
2.2.1 Tamanho de Partícula.....	28
2.3 Espectroscopia Raman.....	30
2.3.1 Aspectos Fundamentais do Efeito Raman.....	31
2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR: Electron Paramagnetic Resonance).....	35
2.4.1 Princípios da Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	35
2.4.2 Interações Entre o Elétron e sua Vizinhança.....	39
2.4.3 A Estrutura Hiperfina.....	42
2.4.4 Interação Dipolar Magnética.....	45
2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Espalhados por Raios-X (XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy).....	46
2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS: X-Ray Absorption Spectroscopy).....	49
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	51
3. 1 Síntese dos Catalisadores.....	51
3.1.1 Processo Sol-Gel.....	51
3.1.2 Método de Impregnação.....	52
3.2 Caracterização Textural, Estrutural e Testes Catalíticos.....	52
3.2.1 Adsorção de N ₂ a 77 K.....	52
3.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX).....	53
3.2.3 Espectroscopia Raman.....	53
3.2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	53

3.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Espalhados por Raios-X (XPS).....	54
3.2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)	54
3.2.7 Testes Catalíticos.....	55
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	56
4.1 Adsorção de N ₂ a 77 K.....	56
4.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção.....	56
4.1.2 Área Superficial BET e Tamanho de Poros.....	61
4.2 Difractometria de Raios-X (DRX).....	66
4.3 Espectroscopia Raman.....	76
4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	82
4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)...	95
4.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).....	101
4.6.1 Borda K do Titânio.....	101
4.6.1 Borda K do Vanádio.....	106
4.7 Conversão do Metanol.....	112
4.8 Considerações Gerais.....	120
Capítulo 5 – Conclusões	122
Capítulo 6 – Referências Bibliográficas.....	123
Anexo.....	129

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: a) grupo vanadilo monomérico; b) grupos vanadatos poliméricos e c) V_2O_5 na forma cristalina....	7
Figura 2 - Etapas da oxidação do metanol [53].....	11
Figura 3 - Representação esquemática dos principais produtos da reação de oxidação catalítica do metanol em função do caráter ácido-base dos sítios do catalisador [53].....	12
Figura 4 - Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel [63].....	15
Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT: V é o volume de gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e P/P_0 é a pressão relativa.....	20
Figura 6 - Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio.....	21
Figura 7 - 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 [75].....	27
Figura 8 - Representação esquemática do tamanho de partícula nas curvas de difração, a) partícula menor e b) partícula maior.....	29

Figura 9 - Efeito Raman: radiação eletromagnética com frequência ν_0 é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda anti-Stokes).....	32
Figura 10 - Níveis de Zeeman de um elétron livre em um campo magnético externo aplicado [80].....	38
Figura 11 - Formas de linhas Gaussianas e Lorentzianas: (a) absorção e (b) primeira derivada [80].....	38
Figura 12 - Definição dos ângulos característicos θ e ϕ para descrever a orientação do campo magnético B_0 com respeito ao elipsóide g no sistema de eixos x, y e z [80].....	40
Figura 13 - Absorção e primeira derivada do espectro de EPR de uma amostra na forma de pó com simetria axial e ortorrômbica. As linhas sólidas são teóricas, assumindo uma largura igual a zero para cada linha individual, correspondendo a cada microcristal. Já as linhas pontilhadas são aquelas obtidas por uma infinidade de larguras de linhas individuais [80].....	42
Figura 14 - Desdobramento hiperfino dos níveis de energia do átomo de Hidrogênio em presença de um campo magnético aplicado [82].	43
Figura 15 - Diagrama do processo de fotoemissão. Um fóton de raios-X incidente é absorvido e um fotoelétron emitido. A medida da energia cinética do fotoelétron permite o cálculo de sua energia de ligação [75].....	47
Figura 16 - Representação esquemática do aparato montado para a realização dos testes catalíticos. 1: controlador de fluxo; 2: banho térmico com frasco contendo metanol; 3: forno com reator catalítico em seu interior; 4: placa de válvulas; TCD: detector de condutividade térmica e FID: detector de ionização de chama.	55

Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K do sistema V ₂ O ₅ /TiO ₂ , com diferentes teores de vanadia, obtidos pelo método sol-gel e calcinados a 250 ⁰ C.	58
Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K do sistema V ₂ O ₅ /TiO ₂ , com diferentes teores e vanadia, obtidos pelo processo sol-gel e calcinados a 450 ⁰ C.	58
Figura 19 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K dos sistemas catalíticos 6%V ₂ O ₅ /TiO ₂ , obtidos pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas..	59
Figura 20 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a 77K dos sistemas catalíticos V ₂ O ₅ /TiO ₂ , com diferentes teores e vanadia, obtidos pelo método de impregnação e calcinados a 450 ⁰ C.....	60
Figura 21 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função do teor de vanádio, dos catalisadores V ₂ O ₅ /TiO ₂ , preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 250 ⁰ C.....	67
Figura 22 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função do teor de vanádio, dos catalisadores V ₂ O ₅ /TiO ₂ , preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 450 ⁰ C.	68
Figura 23 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função da temperatura de calcinação, dos catalisadores 6% V ₂ O ₅ /TiO ₂ e preparados pelo processo sol-gel.	72
Figura 24 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função do teor de vanádio, dos catalisadores V ₂ O ₅ /TiO ₂ , preparados pelo método de impregnação e calcinados a 450 ⁰ C.	74
Figura 25 - Espectro Raman dos catalisadores V ₂ O ₅ /TiO ₂ obtidos pelo método sol-gel, calcinados a 250 ⁰ C.	77

Figura 26 - Espectro Raman dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 obtidos pelo método sol-gel, calcinados a 450^0C	77
Figura 27 - Espectro Raman dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , contendo 6% em massa de V_2O_5 , obtidos pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.	79
Figura 28 - Espectro Raman dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , obtidos pelo método de impregnação, calcinados a 450^0C	80
Figura 29 - Espectros de EPR em banda Q, experimental e simulado, do catalisador 1% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo processo sol-gel e calcinado a 450^0C	83
Figura 30 - Espectros de EPR em banda X do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel, calcinados a 250^0C com diferentes teores de vanadia, 3,6 e 9%.	86
Figura 31 - Espectros de EPR em banda X do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel, calcinados a 450^0C com diferentes teores de vanadia, 3, 6 e 9%.	87
Figura 32 - Evolução da intensidade dos sinais de EPR dos íons V^{4+} em função do teor de vanádio dos catalisadores calcinados a 250^0C	89
Figura 33 - Evolução da intensidade dos sinais de EPR dos íons V^{4+} em função do teor de vanádio dos catalisadores calcinados a 450^0C	89
Figura 34 - Espectros de EPR em banda X do sistema 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.	90
Figura 35 - Evolução da intensidade dos sinais de EPR obtidos em banda X dos íons V^{4+} em função do teor de vanádio dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.	91

Figura 36- Espectros de EPR em banda X do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método de impregnação, calcinados a 450^0C com diferentes teores de vanadia, 3, 6 e 9%.	93
Figura 37 - Espectros de EPR em banda-X dos sistemas 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método de impregnação e pelo processo sol-gel.	94
Figura 38 - Espectro XANES na borda K do Ti das fases anatásio e rutilo utilizadas como referências e dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel com diferentes teores de vanádio.	102
Figura 39 - Espectro XANES na borda K do Ti das fases anatásio e rutilo utilizadas como referência e dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel com diferentes temperaturas de calcinação.	104
Figura 40 - Espectro XANES na borda K do Ti da fase anatásio utilizada como referência e do catalisador 9% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método de impregnação. ...	105
Figura 41 - Espectro XANES na borda K do átomo de V dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes teores de vanádio e da fase V_2O_5 cristalina utilizada como referência.	106
Figura 42 - Espectro XANES na borda K do átomo de V dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 obtidos pelo método sol-gel calcinados em diferentes temperaturas e da fase V_2O_5 cristalina utilizada como referência.	108
Figura 43 - Espectro XANES na borda K do átomo de V do catalisador 9% V_2O_5/TiO_2 obtido pelo método de impregnação e da fase V_2O_5 cristalina utilizada como referência.	110

Figura 44 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação, após 15 minutos de reação, com uso dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , preparados pelo método sol-gel e calcinados a 250^0C	113
Figura 45 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação, após 15 minutos de reação, com uso dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel e calcinados a 450^0C	113
Figura 46 - Produtos da conversão do metanol com uso do catalisador 9% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método sol-gel e calcinado a 450^0C	113
Figura 47 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação com uso de catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.	115
Figura 48 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação, com uso de catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método impregnação e calcinados a 450^0C . ..	116
Figura 49 - Produtos da conversão do metanol com uso do catalisador 9% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método de impregnação e calcinado a 450^0C	118
Figura 50 - Conversão do metanol em função do tempo de reação, realizado a 300^0C , com o uso de catalisadores 9% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método de impregnação e sol-gel.	119

Índice de Tabelas

Tabela I - Principais produtos formados na oxidação do metanol empregando catalisadores de vanádio [53].	10
Tabela II - Área superficial BET e raio médio dos poros dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 com diferentes teores de vanádio, preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 250^0C e 450^0C	62
Tabela III - Área superficial BET e raio médio dos poros dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.	63
Tabela IV - Área superficial BET dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 com diferentes teores de vanádio, preparados pelo método de impregnação e calcinados a 450^0C	65
Tabela V - Composição, em % em massa, das fases do TiO_2 preparado em pH 3, como função de temperatura de calcinação [66].	69
Tabela VI - Tamanho de cristalitos do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel com diferentes teores de vanadia e calcinados a 250^0C e 450^0C	70
Tabela VII - Tamanho de partículas dos sistemas 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel em diferentes temperaturas de calcinação.	73

Tabela VIII - Tamanho de cristalitos do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método de impregnação com diferentes teores de vanadia e calcinados a 450^0C	75
Tabela IX - Parâmetros da Hamiltoniana de Spin dos íons V^{4+} que produziram o melhor ajuste dos espectros de EPR dos catalisadores com 1% de V_2O_5 , preparado pelo método sol-gel e calcinados a 450^0C	84
Tabela X - Valores de g_{iso} e A_{iso} determinados a partir dos parâmetros da Hamiltoniana de spin dos íons V^{4+} dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel e calcinados a 450^0C	85
Tabela XI - Resultados de XPS dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 250 e 450^0C	95
Tabela XII - Resultados de XPS dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.	98
Tabela XIII - Resultados de XPS dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método de impregnação e calcinados a 450^0C	99
Tabela XIV - Porcentagem das fases rutilo e anatásio determinadas a partir da análise dos espectros de absorção de raios-X, dos sistemas V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel com diferentes teores de vanádio.	103
Tabela XV - Porcentagem da fase rutilo e anatásio presente nos sistemas 6% V_2O_5/TiO_2 , determinadas a partir da análise dos espectros de absorção de raios-X.	105
Tabela XVI - Análise do pré-pico referente à transição 1s-3d dos espectros XANES dos catalisadores preparados pelo método sol-gel.	108
Tabela XVII - Análise do pré-pico referente à transição 1s-3d dos espectros XANES dos catalisadores preparados pelo método sol-gel calcinados em diferentes temperaturas.	109

Resumo

Uma série de amostras do sistema catalítico V_2O_5/TiO_2 foi preparada pelo método sol-gel com diferentes teores da fase ativa (de 0 a 9% em massa de V_2O_5) e calcinada em diferentes temperaturas (de 250 a 600°C). Sistema similar foi obtido pelo método de impregnação para a comparação. Os catalisadores foram caracterizados quanto suas propriedades texturais e estruturais pelas técnicas de Adsorção de N_2 a 77K, Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS). Testes catalíticos para a verificação da atividade e seletividade foram realizados frente à reação de conversão do metanol. O sistema obtido pelo método sol-gel apresentou elevada área superficial e porosidade, as quais foram ampliadas com o aumento do teor de vanádio e reduzidos com o aumento da temperatura de calcinação. O sistema preparado por impregnação apresentou as mesmas propriedades texturais do suporte comercial. A análise de DRX identificou a existência de TiO_2 nas formas cristalográficas anatásio e rutilo, não foi identificada a presença de V_2O_5 na forma cristalina. No sistema preparado por impregnação a estrutura cristalográfica do suporte se mantém, independente do teor de vanádio, porém a partir de 6% de V_2O_5 foi identificado a presença de V_2O_5 cristalino. Os espectros de Raman mostraram a presença de dois grupos superficiais de vanádio, os vanádilos monoméricos e os vanadatos poliméricos mesmo em elevados teores de vanádio, nos sistemas preparados pelo processo sol-gel. Nos catalisadores obtidos por impregnação foram identificados modos vibracionais referentes ao V_2O_5 cristalino. Os resultados obtidos por XAS confirmaram os obtidos por DRX e indicaram a presença de vanádio V^{4+} e V^{5+} , porém com simetria diferente da forma cristalina V_2O_5 . A determinação da razão entre os átomos V/Ti superficiais feita por XPS mostrou ser crescente com o aumento do teor

de vanádio. Os espectros de EPR indicaram a presença de pelo menos três famílias de íons V^{4+} em diferentes simetrias, duas delas inseridas na matriz da titânia na fase rutilo e a outra dispersa na superfície. O sistema obtido por impregnação apresentou poucos íons V^{4+} . Os testes catalíticos revelaram que a atividade e seletividade catalítica foram praticamente as mesmas para os sistemas preparados pelos dois métodos. Entretanto, a estabilidade catalítica do sistema obtido via sol-gel foi superior ao sistema preparado por impregnação.

Abstract

A series of samples of the catalytic system V_2O_5/TiO_2 was prepared by the sol-gel method with different proportions of the active phase (from 0 to 9% in mass of V_2O_5) and calcined in different temperatures (from 250 to 600°C). A similar system was obtained by the impregnation method for comparison. The catalyst were characterized by their textural and structural properties by Adsorption of N_2 at 77K, X-Ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS). Catalytic tests for the verification of the activity and selectivity were performed by the conversion reaction of the methanol.

The system obtained by the sol-gel method presented a high superficial area and porosity, which were enlarged by the increase of vanadium proportion and reduced with increase of the calcinations temperature. The system prepared by impregnation presented the same textural proprieties of the commercial support. XRD analysis identified the existence of TiO_2 in two crystallographic forms, anatase and rutile. It was not identified the presence of V_2O_5 in the crystalline form. In the system prepared by impregnation the crystallographic structure of the support keeps, independent of the vanadium content, however starting from 6% of the vanadia was identified crystalline V_2O_5 . Raman spectra showed the presence of two superficial groups of vanadium, the monomeric vanadyls and the polymeric vanadates even for elevated contents of vanadium, in the system prepared by the impregnation method vibrational modes were identified referring to V_2O_5 crystalline. The results obtained by XAS confirmed the obtained by XRD and indicated the presence of V^{4+} and V^{5+} , however with different symmetry from the V_2O_5 in a crystalline form. The determination of the proportion between the surface V/Ti atoms determined by XPS showed to be increased with the increase of the vanadium

content. EPR spectra indicated the presence of at least three V^{4+} ion families in different symmetries; two of them inserted in the matrix of titania in the rutile phase and to other dispersed on the surface. The system obtained by impregnation presented few V^{4+} ions. The catalytic tests reveled that the catalytic activity and selectivity were practically the same for the systems prepared by both methods. However, the catalytic stability of the system obtained via sol-gel was superior to the system prepared by impregnation.

Capítulo 1 – Introdução

A necessidade de aprimorar os processos de produção industrial, de racionalizar as formas de utilização de energia e de desenvolver métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente, tem levado a inovações tecnológicas que passam obrigatoriamente pelo desenvolvimento de novos catalisadores [1]. Esta obrigatoriedade se justifica pelo fato de que 90% dos produtos de transformação da indústria química utilizam catalisadores em alguma etapa de sua produção. Sendo este emprego superior quando se consideram as reações para controle da poluição ambiental [1,2].

O uso de catalisadores em veículos automotores é um exemplo importante da utilização dos processos catalíticos no controle da emissão de poluentes, assim como a substituição dos catalisadores líquidos por catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento de petróleo é outro exemplo da inovação tecnológica em que o catalisador é o principal agente [3]. Exemplos como esses serão mais frequentes à medida que a diminuição dos custos de produção se der via novos processos, ao invés da aplicação dos princípios da economia de escala, e à medida que a legislação de controle ambiental se tornar mais rigorosa.

Em vista disso, a catálise heterogênea, mais especificamente a catálise de oxidação, tem-se mostrado uma ferramenta promissora na conversão de biomassa em energia (células a combustível a base de metano) e na transformação de moléculas de baixo valor agregado (metano, metanol, etanol, hidrocarbonetos leves e etc.) em intermediários de grande interesse industrial (ésteres, aldeídos e ácidos carboxílico) [1]. Nesta última classe se enquadram os catalisadores de óxido de vanádio estudados neste trabalho.

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 de oxidação seletiva de hidrocarbonetos [3-6], incluindo a oxidação parcial de alquil-aromáticos como o-xileno para anidrido ftálico [7], ou a oxidação de naftaleno também, para o mesmo produto, e mais recentemente, a conversão de tolueno para benzaldeído e ácido benzóico [8-11]. Estes catalisadores têm sido testados também para oxidação de metano e metanol a formiato de metila e na oxidação de álcoois alifáticos para seus aldeídos correspondentes [3].

O melhor desempenho catalítico do óxido de vanádio é observado quando se utiliza a titânia como suporte. A elevada atividade e seletividade do sistema V_2O_5/TiO_2 em comparação aos suportados em outros óxidos como SiO_2 e Al_2O_3 é atribuída uma forte e específica interação entre vanádio e o suporte TiO_2 [12-19]. Bond [15] considerou a alta dispersão do vanádio como a principal razão para o melhor desempenho do sistema V_2O_5/TiO_2 e a descreveu em termos de uma monocamada de VO_x estável no suporte TiO_2 na forma cristalográfica anatásio. Vejux et al. [20], por outro lado, atribuíram o bom desempenho catalítico do sistema V_2O_5/TiO_2 a um ajuste cristalográfico entre os planos (001) e (010) do TiO_2 anatásio e o plano (010) do V_2O_5 que conduz à exposição preferencial do plano cristalográfico (010) do V_2O_5 .

Embora vários estudos tenham confirmado que atividade catalítica da vanadia suportada sobre TiO_2 anatásio é superior à da vanadia suportada sobre TiO_2 rutilo, alguns autores mostraram que não existe diferença de atividade, entre as duas formas, para reações oxidação de o-xileno em determinadas condições [7,12,21]. Outros autores mostraram ainda que para a reação de oxidação de buteno a ácido acético e de butadieno para anidrido maléico, o V_2O_5 suportado em rutilo apresentou um melhor desempenho [7,22].

Existem várias controvérsias sobre a natureza e funcionalidade dos sítios ativos destes catalisadores. No entanto, os mecanismos reacionais envolvendo par redox V^{4+}/V^{5+} superficial têm sido cada vez mais aceito para explicar o melhor desempenho do sistema V_2O_5/TiO_2 [12,23-25].

A forte interação vanádio-titânio confere ao vanádio superficial os dois estados de oxidação, IV e V, os quais são fortemente influenciados pela natureza cristalográfica

do suporte e pelo método de preparação. A titânia na fase anatásio estabiliza os íons V^{4+} superficiais; na fase rutilo, parte dos íons V^{4+} são oxidados a V^{5+} e parte são inseridos na matriz da titânia [26-28]. Assim sendo, a presença do TiO_2 nas duas formas cristalográficas, anatásio e rutilo, é necessária para promover um aumento das propriedades redox através do par V^{4+}/V^{5+} . Desta forma, grandes esforços têm sido destinados para desenvolver métodos de preparação que maximizem a dispersão da fase ativa e proporcionem a formação do par redox V^{4+}/V^{5+} .

Vários métodos de síntese do sistema V_2O_5/TiO_2 têm sido propostos na literatura, destacando-se aqueles em que a fase ativa é dispersa por impregnação aquosa de sais solúveis ou por impregnação não aquosa de alcóxidos ou oxalatos em suporte na forma de óxidos, ou ainda pela troca iônica em sólidos que contenham contra íons como alumino-silicatos [7,29,30]. Existem outros métodos onde o vanádio é suportado por coprecipitação de $VOCl_3$ e $TiCl_4$ [31] ou ainda aqueles em que se faz apenas a mistura mecânica dos óxidos [7]. O principal objetivo destes métodos é maximizar a região efetiva do catalisador, constituída pela interface reagente/fase ativa/suporte [32]. Porém, nos métodos de síntese mais utilizados, como os de impregnação, a dispersão, a concentração da fase ativa, as propriedades texturais e estruturais do catalisador ficam limitadas pelas características do suporte.

O processo Sol-Gel apresenta-se como uma alternativa para aumentar a extensão da dispersão e ao mesmo tempo modificar as propriedades do conjunto fase ativa/suporte [33-35]. O fato de se trabalhar com precursores líquidos ou organosolúveis permite um melhor controle da morfologia, homogeneidade (dispersão) e das propriedades texturais e estruturais do conjunto fase ativa e suporte.

Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo a realização de um estudo das propriedades físico-químicas, interessantes à catálise de oxidação, de catalisadores heterogêneos de vanádio, suportados sobre titânia, preparados pelo método sol-gel. Este estudo mostrou como a utilização do método sol-gel, associado a diferentes teores de vanádio e temperaturas de calcinação, permitiu um maior controle das propriedades texturais e estruturais do sistema V_2O_5/TiO_2 , a obtenção do suporte (TiO_2) misto nas fases anatásio e rutilo e a formação do par redox V^{4+}/V^{5+} superficial.

O mesmo sistema foi preparado pelo método de impregnação para a comparação entre as propriedades texturais, estruturais e catalíticas.

A caracterização física dos catalisadores foi feita por Adsorção de N₂ a 77K, Difractometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).

A verificação da atividade e seletividade catalítica foi realizada frente à reação de conversão do metanol.

1.1 Estrutura, Propriedades e Métodos de Preparação dos Catalisadores de Vanádio

Os catalisadores à base de vanádio têm recebido muita atenção nos últimos anos devida sua elevada atividade e seletividade em reações de grande importância industrial. Embora o comportamento catalítico destes catalisadores seja bem conhecido pelos pesquisadores, muito se tem discutido sobre a natureza de seus sítios ativos, sua interação com o suporte e com as espécies químicas a serem catalisadas. Diversos estudos físico-químicos têm sido realizados para a caracterização do sistema com o objetivo de esclarecer estas questões e ao mesmo tempo direcionar pesquisas que levem à maximização de suas propriedades catalíticas.

Em vista disto, serão apresentadas as características e propriedades dos catalisadores mássicos de vanádio e na forma suportada, bem como as diversas hipóteses sobre a natureza de seus sítios ativos e das interações com o suporte. Além disto, será mostrado em linhas gerais, como a oxidação catalítica do metanol é uma reação apropriada para a investigação dos sítios ativos de catalisadores, principalmente quanto

ao seu caráter ácido e básico. No entanto, esta reação foi empregada no presente trabalho apenas com o intuito de avaliar a atividade, seletividade e estabilidade do sistema V_2O_5/TiO_2 , pois o principal objetivo do estudo era a caracterização textural e estrutural dos catalisadores. Por último, serão comentados os métodos mais utilizados para a preparação dos catalisadores à base de vanádio, dando uma atenção especial às características e propriedades do processo sol-gel.

1.1.1 Estrutura e Propriedades do Pentóxido de Vanádio

As propriedades catalíticas apresentadas pelo óxido de vanádio resultam de diversos fatores eletrônicos e estruturais. Primeiramente, a vanadia tem os orbitais d parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas [36].

O vanádio se apresenta em estados de oxidação que podem variar de +2 a +5. Esta habilidade em possuir múltiplos estados de oxidação facilita a conversão, para óxidos de diferentes estequiometrias, devido aos processos de oxidação e redução. Acredita-se que este é o fator fundamental para sua atividade e seletividade [36].

A estrutura cristalina do pentóxido de vanádio consiste de unidades VO_4 que podem estar presentes na forma de cadeias isoladas, dimerizadas ou polimerizadas, como ortovanadatos, pirovanadatos ou metavanadatos, respectivamente. Também pode estar na forma de unidades VO_6 altamente distorcidas e isoladas, como “clusters” ou camadas [37].

Os íons oxigênio são facilmente removidos da rede cristalina do V_2O_5 , levando à formação de vacâncias na estrutura do cristal e a um rearranjo na esfera de coordenação do metal. Acredita-se ser este o fator que permite a inserção de oxigênio nas moléculas orgânicas durante o processo de oxidação seletiva de hidrocarbonetos [36].

1.1.2 Estrutura e Propriedades do V_2O_5 na Forma Suportada

As propriedades catalíticas do V_2O_5 podem ser realçadas e modificadas quando utilizado na forma suportada. O emprego do suporte, além de promover uma maior dispersão da fase ativa, e controle das propriedades texturais, causam um efeito sinérgico que modifica as propriedades físico-químicas do sistema levando a um melhor desempenho catalíticos [15].

Informações sobre a estrutura molecular do V_2O_5 na forma suportada têm sido obtidas por espectroscopia Raman, Infravermelho, EXAFS/XANES e EPR entre outras técnicas de caracterização estrutural [4,27,28,39-41]. Estas técnicas têm demonstrado que o vanádio superficial possui ligações terminais $V=O$ e três pontes $V-O-M$, onde M pode ser outro átomo de vanádio ou o cátion do suporte. A Figura 1 mostra uma representação esquemática das espécies superficiais de vanádio [30]. Em baixas concentrações da fase ativa, as espécies superficiais estão na forma isolada como grupos vanadilos monoméricos, possuindo uma única ligação terminal $V=O$ e três pontes $V-O-M$ (Figura 1a). Nestas espécies o vanádio se encontra no estado de oxidação IV e numa coordenação tetraédrica distorcida. Com o aumento do teor de vanádio, os grupos vanadilos tornam-se cada vez mais próximas e tentem a formar espécies poliméricas, os chamados grupos vanadatos poliméricos, os quais possuem ligações terminais e internas $V=O$, pontes $V-O-M$ e $V-O-V$ (Figura 1b). O vanádio se encontra no estado de oxidação V numa coordenação piramidal de base quadrada distorcida. O aumento da concentração de vanádio leva a uma menor dispersão destas espécies superficiais, ocorrendo a formação de “clusters” e de V_2O_5 na forma cristalina em coordenação octaédrica (Figura 1c).

O tipo de suporte empregado contribui de forma marcante para a dispersão da fase ativa. Além disso, através da interação fase ativa/suporte pode promover um realce da atividade catalítica e tornar o catalisador mais seletivo.

Figura 1 - Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: a) grupo vanadilo monomérico; b) grupos vanadatos poliméricos e c) V_2O_5 na forma cristalina [30].

1.1.3 Estrutura e Propriedades do V_2O_5 Suportado Sobre TiO_2

Os tipos de suporte mais utilizados nos catalisadores à base de vanádio são a sílica, a alumina e a titânia, sendo que o último apresenta os melhores resultados. O melhor desempenho catalítico do óxido de vanádio suportado sobre óxido de titânio para reações de oxidação, em comparação aos suportados em outros óxidos é atribuído a uma forte e específica interação entre vanádio e o suporte TiO_2 [15,19,30,31, 33-34]. No caso da alumina, o V_2O_5 se dissolve no suporte formando uma solução sólida, enquanto que no SiO_2 , a energia de interação é tão baixa que são formados microcristais de V_2O_5 , impedindo a boa dispersão e minimizando a interação fase-ativa suporte [8, 42]. O TiO_2 anatásio, neste caso, teria um comportamento entre estes dois extremos, alumina e sílica, enquanto que o TiO_2 rutilo se comporta como o SiO_2 .

Vários estudos [20, 26-28,35] confirmam que a boa dispersão é fundamental para o bom desempenho catalítico. Embora várias pesquisas tenham mostrado que atividade catalítica da vanadia suportada sobre TiO_2 na fase anatásio é superior quando suportado sobre TiO_2 na fase rutilo, alguns autores mostraram que não existe diferença de atividade entre as duas para reações de oxidação de o-xileno em determinadas condições [12-21]. Outros autores [12,22] mostraram ainda que para a reação de

oxidação de buteno a ácido acético e de butadieno para anidrido maléico, o V_2O_5 suportado em rutilo apresentou um melhor desempenho.

Apesar das controvérsias sobre desempenho destes catalisadores, há grande aceitação sobre a atuação das espécies superficiais em que os mecanismos reacionais envolvem o par redox V^{4+}/V^{5+} [23,31,43-45].

Centi et al. [12] observaram boa atividade e seletividade na oxidação de o-xylene para anidrido ftálico quando a superfície do TiO_2 é coberta também por V^{5+} . Eles sugeriram um mecanismo em que os sítios V^{4+} atuam na ativação do o-xileno, enquanto que os sítios V^{5+} são responsáveis pela etapa de inserção do oxigênio no hidrocarboneto. Estes autores reportaram, ainda, que no anatásio, os íons V^{4+} podem ser reduzidos a V^{3+} mas não oxidados a V^{5+} devido à forte interação com a superfície de titânia. No rutilo, parte dos íons V^{4+} foi reduzida a V^{3+} e parte oxidados a V^{5+} . Desta forma, a presença de TiO_2 rutilo no suporte é necessária para promover um aumento das propriedades redox através do par V^{4+}/V^{5+} . Anderson [24], estudando a influência das propriedades de ácido base de catalisadores tipo V-Ti-O, concluiu que a presença de propriedades oxidativas e redutivas no sistema V_2O_5/TiO_2 é uma condição necessária para a oxidação da 3-picolina. De acordo com ele, o hidrocarboneto consome o oxigênio do catalisador que é em seguida re-oxidado, deixando claro que a presença do par redox V^{4+}/V^{5+} é necessária para restabelecer os sítios ativos.

A forte interação vanádio-titânio confere ao vanádio superficial, dois estados de oxidação, IV e V. A formação de espécies superficiais de vanádio, nestes dois estados de oxidação, e a razão entre elas são fortemente influenciadas pela natureza cristalográfica da titânia e pelo método de preparação [26-28].

O óxido de titânio se apresenta em três formas cristalográficas, anatásio, rutilo e bruquita. As duas primeiras são as mais comuns na catálise e apresentam simetria tetragonal, com os átomos de titânio em sítios de coordenação octaédrica, sendo que a fase rutilo apresenta uma maior distorção da simetria octaédrica perfeita do que a anatásio. Já a bruquita possui simetria ortorrômbica [46]. A fase rutilo é obtida a partir da transformação do TiO_2 anatásio que ocorre por volta de $750^{\circ}C$ e completa-se em $950^{\circ}C$ [47,48] e a partir da bruquita por volta de $600^{\circ}C$ [53]. A titânia na forma anatásio estabiliza os grupos vanadilos monoméricos superficiais (V^{4+}) [27]. Como dito, a

transição de anatásio para rutilo é um processo que se inicia a 750⁰C [47], porém com a presença de vanádio no material, esta temperatura é reduzida para 400⁰C [18,48,49]. Durante a transformação de fase, o V⁴⁺ é facilmente incorporado à estrutura da do TiO₂ rutilo formando uma solução V_xTi_(1-x)O₂ [18,26].

O processo de inserção do vanádio na estrutura do TiO₂ na fase rutilo ocorre devido à existência de defeitos intrínsecos, tipo Frenkell ou Schotty, em sua estrutura cristalina e também ao processo de redução do Ti⁴⁺ para Ti³⁺ com o aumento da temperatura. Os íons Ti³⁺ passam a assumir sítios intersticiais na estrutura da titânia, com isso surgem vacâncias catiônicas. Os íons V⁴⁺ migram da superfície para preencher estas vacâncias, uma vez que são da mesma dimensão do Ti⁴⁺ (raios iônicos, V⁴⁺=0,59Å e Ti⁴⁺=0,60Å) [41].

Apesar de ocorrer à incorporação dos íons V⁴⁺ com a transformação de fase, o vanádio tende a oxidar para V⁵⁺ com aquecimento, formando as espécies superficiais poliméricas (vanadatos poliméricos). Deste modo tem-se a estabilização do V⁵⁺ no TiO₂ na fase rutilo.

Uma maneira de se obter o par redox superficial V⁴⁺/V⁵⁺, sem a necessidade de se utilizar grandes quantidades de vanádio para a formação das espécies poliméricas, é o emprego de um método de preparação que permita um maior controle da estrutura cristalográfica do suporte, ou seja, que possibilite a formação de titânia nas duas formas cristalográfica, anatásio e rutilo, para a estabilização do V⁴⁺ e V⁵⁺, respectivamente [42-44].

1.2 Oxidação Catalítica do Metanol

O metanol é um dos mais importantes intermediários químicos usados na indústria química. É o reagente de partida para a síntese de diversos hidrocarbonetos e para a produção de formaldeído empregado na síntese de resinas fenólicas [50].

A oxidação do metanol pode levar a diferentes produtos dependendo do tipo de catalisador, do suporte empregado, da estrutura de seus sítios ativos e das condições de reação [51,52]. Estas características podem ser usadas para investigar a superfície dos catalisadores.

A Tabela I mostra os principais produtos formados na oxidação do metanol quando diferentes tipos de catalisadores de vanádio são utilizados na reação.

Tabela I - Principais produtos formados na oxidação do metanol empregando catalisadores de vanádio [53].

Catalisador	Principais Produtos
V ₂ O ₅ (pó)	(CH ₃ O) ₂ CH ₂ baixa conversão CH ₂ O 50% de conversão HCOOCH ₃ alta conversão CO, CO ₂ conversão total
V ₂ O ₅ (mono cristal) face (001)	(CH ₃ O) ₂ CH ₂
V/TiO ₂ (anatásio)	CH ₂ O, HCOOCH ₃
V/TiO ₂ (rutilo)	CH ₂ O, (CH ₃ O) ₂ CH ₂

O principal produto de reação, citado pela literatura, é o fomaldeído (CH₂O) devido ao seu interesse industrial. Entretanto, importantes quantidades de dimetil éter (CH₃OCH₃), formiato de metila (HCOOCH₃), dimetoxi metano ((CH₃O)₂CH₂) e óxidos de carbono (CO e CO₂) podem ser formados durante a oxidação. A formação de ácido fórmico (HCOOH) é raramente observada. Esta substância é considerada um intermediário na formação do formiato de metila e óxidos de carbono [53].

De acordo com a Figura 2, para a formação de todos os produtos, com exceção do dimetil éter que é obtido diretamente pela desidratação bimolecular, necessita-se de pelo menos de uma reação de oxidação.

O processo de oxidação do metanol ocorre a partir de um conjunto de reações que estão representadas na Figura 2. Este processo pode ser dividido em dois caminhos: as reações de oxidação, que necessitam de oxigênio molecular ou cedido pelo catalisador e as reações de desidratação.

Figura 2 - Etapas da oxidação do metanol [53].

O mecanismo da oxidação catalítica do metanol foi investigado em sistemas MO_3 mássico e V-Ti-O [54-56]. O primeiro passo da reação foi encontrado como sendo a formação de grupos metoxi [56,57], através da adsorção dissociativa do metanol em um sítio ácido-básico [53]. Este sítio é formado por um cátion que esteja acessível e um íon oxigênio superficial. A posterior transformação do grupo metoxi dependerá da força ácida do sítio no qual está adsorvido e da natureza dos centros ativos próximos ao sítio. A quebra da ligação C-H do grupo metoxi adsorvido [53,58], a qual representa a etapa determinante para formação do folmaldeído, dependerá do caráter básico ou nucleofílico dos oxigênios próximos ao grupo metoxi. Por outro lado, a dessorção dos produtos será favorecida por um sítio ácido fraco do que um forte [53]. De acordo com estas análises, a formação seletiva de formaldeído requer ambos sítios básico e ácido fraco, o primeiro para a extração de H e o segundo para impedir a forte adsorção do formaldeído.

Em caso de sítios ácidos fortes o tempo de residência do formaldeído adsorvido começa a ser longo o suficiente para a formação de espécies dioximetileno, como foi proposto por Busca et al. [54-56], podendo reagir com os grupos metoxi vizinhos ou com o metanol absorvido para a formação de dimetoxi metano [57]. Porém, se ambos os sítios ácidos e básicos são mais fortes do que aqueles necessários para a formação do dimetoxi metano, as espécies dioximetileno são oxidadas para espécies formiato, as quais reagem rapidamente com o metanol para formar formiato de metila ou são posteriormente oxidadas para óxidos de carbono [55,56].

Caso os sítios sejam ácidos fortes e base muito fraca, somente éter dimetílico é formado [59].

As formações destes diferentes produtos estão sumarizadas em um diagrama força ácido-base, Figura 3. Três zonas principais podem ser distinguidas, as quais correspondem as formações de éter dimetílico (elevado caráter ácido), óxidos de carbono (elevado caráter básico) e produtos de oxidação (bifuncional caráter ácido-básico).

Figura 3 - Representação esquemática dos principais produtos de reação de oxidação catalítica do metanol em função do caráter ácido-base dos sítios ativos do catalisador [53].

A seletividade destes produtos na reação de oxidação catalítica do metanol, pode ser utilizada para a caracterização das propriedades ácido-base do catalisador.

1.3 Métodos de Preparação

A conversão de um determinado reagente ocorre em lugares específicos da superfície dos catalisadores heterogêneos, chamados sítios ativos. Deste modo, a atividade e seletividade do sistema catalítico estão diretamente relacionadas com o número destes sítios, suas características físico-químicas, bem como a acessibilidade do reagente a eles e a saída do produto.

As características texturais e estruturais dos catalisadores são bastante sensíveis ao método de síntese empregado [42,60,61].

Os métodos convencionais de preparação, especificamente aqueles para a obtenção óxidos metálicos suportados, como o sistema V_2O_5/TiO_2 , procuram maximizar suas propriedades texturais e estruturais com a otimização da região efetiva do catalisador. Isto é feito através da ampliação da interface reagente/fase ativa/suporte, a partir da melhor dispersão da fase ativa [34].

Os métodos mais comuns para a obtenção dos catalisadores à base de vanádio são:

- **Impregnação:** consiste na impregnação da fase ativa (V_2O_5) sobre um suporte sólido, geralmente um óxido (sílica, alumina, titânia, etc.), a partir de uma solução que contenha o precursor da fase ativa, geralmente um sal de vanádio (NH_4VO_3) dissolvido em água e ácido. Este método envolve três etapas. Primeiro, o contato do suporte com a solução por um certo período de tempo, para uma completa homogeneização. Segundo, a secagem do sistema para a remoção dos solventes e por último, a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro processo de tratamento apropriado [60,61]. A preparação pode ser feita com excesso de solução usada para a impregnação ou com uma quantidade que corresponde exatamente ao volume poroso do suporte, neste caso é chamada de impregnação seca. Quando a solução é um sal organosolúvel ou alcóxido, dissolvido normalmente em álcool, é chamada de impregnação não aquosa [60].

- **Método de co-precipitação:** realizado através da precipitação simultânea da fase ativa, geralmente VOCl_3 , e o suporte, TiCl_4 , com a adição de hidróxidos ou carbonatos.

- **Método cerâmico:** baseia-se na obtenção de uma mistura sólida feita mecanicamente entre o V_2O_5 e o óxido usado como suporte. Posteriormente é feito um tratamento térmico.

Embora estes métodos sejam eficientes para a dispersão da vanadia no suporte, as propriedades texturais e estruturais, bem como a concentração máxima da fase ativa que pode ser dispersa, ficam limitadas pelas características do suporte [15,26,30].

Uma alternativa interessante para aumentar a extensão da região efetiva e ao mesmo tempo modificar as propriedades do conjunto fase ativa/ suporte é a utilização do processo sol-gel [33,34,42]. A preparação de materiais catalíticos por este método, especificamente a preparação de suportes a partir de alcóxidos metálicos e a co-gelatinização com o precursor que contenha a fase ativa, seja ela metálica ou óxido, tem demonstrado ser uma metodologia útil para obtenção de sistemas catalíticos de boa atividade e seletividade [34,42,62]. A vantagem deste método, em relação aos convencionais, reside no fato de possibilitar um maior controle de fatores envolvidos na síntese de sólidos, os quais podem ser extremamente interessantes para a preparação de catalisadores [42]. Estes fatores incluem: a) elevadas áreas superficiais; b) controle do tamanho de poros; c) estabilidade textural e estrutural sob as condições de uso; d) distribuição da fase ativa distribuída superficialmente e não inserida na matriz do suporte; e) dispersão homogênea, pois parte de precursores líquidos; f) controle de propriedades estruturais para a obtenção de formas cristalinas ou amorfas; g) pureza do sistema; h) controle da composição e i) propriedades mecânicas que os ajuste as condições operacionais [42].

1.3.1 Processo Sol-Gel

O método 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 à formação de uma rede sólida tridimensional. Após a transição, a estrutura sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida [63,64]. A Figura 4 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel, segundo a abordagem de Iler [65]. Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 4a), resultantes da polimerização do monômero. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo) estas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figuras 4b e 4c) denominadas microgel. Estas regiões crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (Figura 4d). Nesta situação a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 4e), culminando na formação de uma rede contínua por todo sistema (Figura 4f).

Figura 4 - Evolução da gelatinização com o aumento da fração de microgel [64].

As reações químicas envolvidas no processo podem ser descritas da seguinte maneira [34,64]:

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 é realizada pela adição de água:

2. Reações de condensação

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

A condensação via olação envolve a reação de hidroxos ou aquo íons $[\text{M}(\text{OH})_x(\text{OH}_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$, correspondendo 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 é geralmente lenta.

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal envolvendo, freqüentemente, a reação oxo-hidroxo íons $[\text{MO}_x(\text{OH})_{n-x}]^{(n+x+z)}$. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso os grupos ligantes não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente. No caso onde a esfera de coordenação do metal está completamente saturada pode ocorrer a substituição nucleofílica que compreende, numa primeira etapa, a adição com formação de pontes OH instáveis, seguida da eliminação do grupo de saída (H_2O). Estas etapas podem ser catalisadas por bases e ácidos, de modo que a cinética de oxolação é fortemente dependente do pH [61,63-65].

Embora tanto a reação de hidrólise quanto à de condensação ocorram simultaneamente, é possível favorecer uma em detrimento da outra, selecionando-se condições de síntese como a razão água/alcóxido, diluição, temperatura e utilizando-se catalisadores apropriados (ácidos ou básicos). No caso do alcóxido de titânio, em condições ácidas e com uma elevada razão água/alcóxido, o processo de hidrólise (nucleação) é mais rápido que o de condensação, o qual produz um gel com muitos grupos hidroxilas. O tratamento térmico do gel produz a desidroxilação e a formação de defeitos na forma de vacâncias aniônicas $\text{Vac}^+\text{O}^{2-}$ na estrutura da titânia. Em condições básicas de preparação, a hidrólise é mais lenta resultando na pequena formação de hidroxilas e na redução de vacâncias aniônicas na estrutura do TiO_2 [66].

Outro efeito da razão água/alcóxido está na extensão da polimerização para formação do gel e na porosidade do sistema. No caso de quantidades de água sub-estequiométricas, ou exatamente estequiométricas, a hidrólise do alcóxido não é completa. Isto foi observado nos géis de silício [61]. Com excesso de água a hidrólise é completa e observa-se o aumento da área BET e a diminuição do tamanho de poros porém, o tempo de formação do gel eleva-se [61].

Muitos sistemas catalíticos utilizam o processo sol-gel somente para a obtenção do suporte. A deposição da fase ativa é realizada através do método de impregnação. Porém, o óxido depositado na superfície facilmente se aglomera durante a preparação e sob as condições de reação. Um exemplo clássico é do V_2O_5 depositado sobre SiO_2 , as

forças de interação superficiais são tão fracas que a dispersão da fase ativa é ruim e facilmente ocorre a formação de cristalitos de V_2O_5 [35,42]. A melhor dispersão do sistema e conseqüentemente da atividade catalítica, foi realizada por Baiker et al. [67,68], onde uma solução precursora do vanádio foi misturada ao sol da sílica, antes da gelatinização. Este método garantiu uma maior homogeneidade entre os óxidos. A partir daí, uma série de catalisadores óxidos ou metálicos suportados [33, 42,62] foi feita utilizando-se o método da co-gelatinização.

As propriedades texturais dos catalisadores obtidos pelo processo sol-gel são profundamente afetadas pelo processo de secagem. Tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura podem quebrar devido às forças capilares e interfaciais entre a parte sólida e a fase líquida. Este colapso irreversível da rede leva a uma grande variação das propriedades mecânicas do material, a diminuição da área superficial, do volume poroso, e compromete a boa dispersão superficial da fase ativa [34, 42,65].

Capítulo 2 – Técnicas e Fundamentos

2.1 Método de Adsorção de N₂ a 77 K

A textura do sólido catalisador é extremamente importante para a atividade e seletividade catalítica. A área superficial determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, bem como a quantidade destes. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e governam a seletividade numa reação catalítica [69].

A adsorção gasosa de N₂ a 77 K é rotineiramente usada na catálise heterogênea para caracterizar materiais porosos com diâmetros entre 2-50 nm, classificados como mesoporos, e com diâmetros inferiores a 2 nm, denominados microporosos [63].

A técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações como a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros [70].

2.1.1 Isotermas de Adsorção

Quando um sólido finamente dividido é colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre a diminuição progressiva da pressão parcial deste 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

ligam-se moléculas gasosas ou líquidas. Este é o fenômeno denominado de adsorção [70].

No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume (V) adsorvido a uma temperatura (T) depende somente da pressão de equilíbrio (P), de tal forma:

$$V = f(P/P_0)_T \quad (1)$$

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 saturação ($P/P_0 \approx 1$). Fazendo-se o caminho inverso, a partir de P_0 , obtém-se a isoterma de dessorção. Na maioria dos casos as curvas não são coincidentes, resultando numa histerese. O perfil das isotermas de adsorção e a histerese fornecem informações a respeito da textura do sólido [71].

Braunauer, Deming, Deming e Teller propuseram uma classificação BDDT, ilustrada na Figura 5, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido [70,72].

Figura 5 - Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT: V é o volume de gás adsorvido, P_0 é a pressão de saturação e P/P_0 é a pressão relativa.

Isoterma tipo I: ocorre quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente.

Isotermas tipos II e IV: são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de P/P_0 , na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados a mesoporos [73].

Isotermas tipos III e V: ocorrem quando o calor de adsorção entre as moléculas adsorventes é menor do que o calor de liquefação. Deste modo, as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com a superfície do sólido, prejudicando a análise de área superficial e da porosidade.

Figura 6 - Tipos mais freqüentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com o formato dos poros: P_0 é a pressão de saturação e P é 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 [70].

Os tipos mais freqüentes de histereses observadas nos sólidos podem ser classificados, segundo a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), em quatro tipos [70,71] representados na Figura 6.

A histerese do tipo H 1 é encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas. O tipo H 2 é formado pela composição de poros cilíndricos e abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo “garrafa”. Na histerese H 3 os poros apresentam formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas. O tipo H 4 ocorre em sólidos cujo raio do poro r_p é menor do que 1,3 nm, ou seja, com as dimensões da molécula do adsorbato, a morfologia dos poros não é definida.

2.1.2 Área Superficial BET

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

Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta única camada pode ser calculado através do volume de gás (V_m) requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido [74].

Conhecendo-se a área S ocupada por molécula do gás adsorvente, a área superficial (S_w) do material estudado pode ser determinada pela equação (2):

$$S_w = \frac{V_m S N}{M} \quad (2)$$

onde N é o número de Avogrado e M o volume molecular do gás.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, afim de se determinar volume de gás adsorvido (V_m) em função da pressão relativa, como descrito pela equação (1). O de maior destaque é o tratamento considerado por Braunauer, Emmet e Teller (BET) para a determinação da área específica de sólidos a partir das isotermas de adsorção.

Segundo o modelo BET a equação (1) pode ser descrita por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C-1)}{V_m C P_0} \quad (3)$$

onde V é o volume de gás adsorvido à pressão P , P_0 é a pressão de saturação do gás adsorvente e C é uma constante dada por:

$$C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}} \quad (4)$$

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 [71].

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. Isto torna a equação (3) válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Neste domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0 - P)]$ em função de (P/P_0) permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta resultante:

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad \text{e} \quad C = \frac{a}{b} + 1 \quad (5)$$

A área específica S_{BET} é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (760 mmHg) e considerando-se a adsorção do nitrogênio a 77 K, tem-se:

$$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 \cdot V_m \quad (6)$$

Para pressões relativas entre 0,05 e 0,35 a equação de BET descreve satisfatoriamente os cinco tipos de isotermas representados na Figura 5. 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 apresentam isotermas dos tipos I, III e V. Isotermas do tipo I caracterizam sólidos microporosos, com dimensões próximas a do gás adsorvente e as isotermas do tipo III e IV são características de sistemas com calor de adsorção quase nulo, envolvendo pequenos volumes de gás, sendo freqüentemente observadas em corpos sinterizados com área inferior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.1.3 Distribuição do Tamanho de Poros

As histereses do tipo H 1, H 2 e H 3 (Figura 6) são típicas de materiais contendo poros entre 2,5 a 100 nm, denominados mesoporos. Neste caso a condensação do gás adsorvente nas paredes dos poros (condensação capilar) ocorre para valores de pressão inferior a pressão de saturação (P_0), devido ao raio de curvatura (r) do poro (capilar). Este fenômeno é descrito pela equação de Kelvin [71]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{(2 \cdot f \cdot \gamma \cdot V_L \cdot \cos \Theta)}{r \cdot R \cdot T} \quad (7)$$

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

A condensação capilar ocorre após a adsorção de uma camada de gás de espessura t , a qual pode ser determinada pela equação proposta por De Boer [71]:

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{D}{t^n} + E e^{-Ft} \quad (8)$$

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

Assim, pode-se escrever a equação de Kelvin (7) de uma maneira modificada:

$$r = \frac{t + (2f \cdot V_L \cdot \gamma \cdot \cos \Theta)}{R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (9)$$

A partir dos valores de V e P/P_0 , obtidos experimentalmente e do diâmetro de poros, calculados pela equação acima (9), pode-se construir as curvas de distribuição de tamanho de poros. Inúmeros métodos foram propostos, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (método BJH) é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicadas tanto às isotermas de adsorção como à de dessorção [70].

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

É importante ressaltar que os cálculos baseados na equação de Kelvin são válidos somente para poros com dimensões entre 2,5 a 100 nm. Na prática o limite superior depende da confiabilidade do transdutor empregado, uma vez que pequenas variações de pressão causam grandes variações de raio, quando P/P_0 aproxima-se do valor unitário.

2.2 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, podem informar sobre as estruturas superficiais ou do “bulk” e do tamanho de partículas [75].

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 [76]. Outra maneira de gerar esta radiação é excitando os átomos do alvo. Este processo fornece linhas acentuadas no espectro [77].

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 raio-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 [76]. 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 7. 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 [77].

Figura 7 - 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 [75].

As condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal é dada pela Lei de Bragg (Figura 7):

$$n\lambda = 2 d \sin\theta; \quad n = 1,2,3 \quad (10)$$

onde λ é o comprimento de onda, d é a distância entre dois planos, θ é o ângulo entre o raios-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:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (11)$$

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 a 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 7. As linhas de difração ocorrem devido a 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.

2.2.1 Tamanho de Partícula

Uma das maneiras de se determinar o tamanho de partículas de dimensões nanométricas em uma amostra policristalina é através da fórmula de Scherrer. Esta fórmula relaciona o alargamento existente nas linhas de difração à espessura da partícula e é dada pela seguinte expressão [78]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta_B} \quad (12)$$

onde t é o tamanho da partícula, λ é o comprimento de onda do raios-X.

A largura B é o alargamento da linha de difração determinada a meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e descrita pela seguinte expressão:

$$B = \frac{1}{2}(2\Theta_1 - 2\Theta_2) = \Theta_1 - \Theta_2 \quad (13)$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\Theta_1 + \Theta_2 = \Theta_B \quad (14)$$

A Figura 8 representa o efeito do tamanho de partícula no alargamento da curva de difração. A largura da linha de difração aumenta com a diminuição do tamanho do cristal. Isto ocorre porque o intervalo angular ($2\theta_1 - 2\theta_2$) aumenta em função da diminuição de planos cristalográficos m [78].

No entanto, existe um outro alargamento na linha de difração que ocorre devido a problemas experimentais tais como, divergência do feixe incidente, largura da fonte de raios-X e ao fato de não ser realmente monocromática. Estes efeitos acrescentam um alargamento extra, B_M , ao provocado pelo tamanho da partícula.

Figura 8 - Representação esquemática do tamanho de partícula nas curvas de difração, a) partícula menor e b) partícula maior.

Uma maneira de se eliminar a contribuição destes efeitos é misturando à amostra estudada um padrão cristalino, cujo tamanho de partícula exceda $1000 \text{ \AA}$ e que pelo menos uma das linhas de difração, com $2\theta_B$ pequeno, não seja coincidente com a da amostra. Deste modo, o alargamento detectado na amostra padrão pode ser considerado provocado apenas por problemas experimentais. Uma vez que o valor de B deste padrão com $1000 \text{ \AA}$ de espessura e utilizando-se uma radiação de $\lambda = 0,15 \text{ nm}$ seria de $0,1^0$ ($1 \times 10^{-7} \text{ rad}$), dificilmente detectado. Assim o alargamento da amostra padrão é tomado como B_M e subtraído do valor de B da amostra analisada.

Considerando-se somente as linhas com os menores valores de $2\theta_B$, o efeito do feixe de raios-X não ser perfeitamente monocromático no alargamento da linha é diminuído. O efeito devido à “largura espectral” é proporcional a $\tan \theta$, sendo portanto maior com a aproximação de θ de 90^0 [78].

2.3 Espectroscopia Raman

Uma das mais importantes aplicações da espectroscopia Raman na caracterização de catalisadores está na identificação de grupos químicos presentes na superfície do catalisador, através da detecção de seus modos vibracionais característicos. Além disso, pode ser usada no estudo de espécies absorvidas (moléculas sonda) e sua interação com sítios de adsorção (ácidos ou básicos) [79]. O estado de oxidação, natureza ou disposição espacial destes grupos são, em princípio, responsáveis pela atividade e seletividade dos catalisadores [79,80]. No caso dos catalisadores de vanádio, a análise das espécies superficiais; vanadilos monoméricos, vanadatos poliméricos e vanadia na forma cristalina é fundamental para a determinação da dispersão do vanádio e da verificação dos sítios superficiais.

A espectroscopia Raman, bem como a espectroscopia no Infravermelho, informa sobre os modos rotacionais e vibracionais de uma molécula. A regra de seleção, para a observação do sinal produzido é distinta para as duas técnicas [80]. Deste modo, alguns modos (vibracionais ou rotacionais) podem ser apenas detectados por Raman (Raman ativo) e outros somente por Infravermelho (Infravermelho ativo). Sendo assim, as técnicas em diversos casos tornam-se complementares.

No sistema vanadia/titânia, os modos vibracionais dos grupos superficiais de vanádio são Raman e Infravermelho ativos, porém a primeira técnica apresenta vantagens por não detectar modos vibracionais da água (estes são Raman inativo) sobrepostos aos dos grupos vanadilos e vanadatos. Já na espectroscopia no Infravermelho estes modos são ativos e dificultam análise, uma vez que é preciso usar artifícios técnicos que evitem a adsorção de água pelo sistema catalítico [43,44].

As vibrações e rotações em moléculas ou redes sólidas são excitadas tanto pela absorção de fótons, no caso da espectroscopia no Infravermelho ou através do espalhamento de fótons, como na espectroscopia Raman. Este espalhamento é inelástico devido à perda de energia do fóton com a excitação de modos vibracionais na amostra [75]. A seguir será apresentado um resumo do processo físico envolvido.

2.3.1 Aspectos Fundamentais do Efeito Raman

Os fótons com frequência ν de uma radiação eletromagnética, podem ser absorvidos por uma molécula, caso apresentem energia $E_0=h\nu$ correspondente à diferença entre o estado fundamental e um nível excitado da molécula. Após a absorção, a molécula volta para o estado fundamental e os fótons são reemitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência, este processo é um espalhamento elástico, chamando de Efeito Rayleigh. Entretanto, em muitos casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento de frequência originado uma colisão inelástica entre a molécula e o fóton, através da perda de energia com a excitação de modos vibracionais na molécula, sendo este fenômeno chamado de Efeito Raman [75, 80].

Aspecto Quântico

De acordo com a primeira lei da Termodinâmica, quando um fóton cuja energia é $h\nu_0$, colide com uma molécula de energia E_0 , a energia total deve ser constante durante o processo. Se após a colisão, a molécula recupera sua energia E_0 , o fóton emergente deve também ter a energia inicial $h\nu_0$, porém sua direção ou seu momento angular pode ser modificado. Esta colisão ocorre elasticamente originando o efeito Rayleigh. Entretanto, se a energia da molécula é alterada para um valor E_i correspondendo a um novo estado quântico, a colisão ocorre inelasticamente e o fóton emergente apresentará uma frequência diferente ν_d :

$$h\nu_d = h\nu_0 - (E_i - E_0) = h\nu_0 - h\nu_i = h(\nu_0 - \nu_i) \quad (15)$$

Nesta expressão ν_i é a frequência vibracional ou rotacional de um nível de energia E_i . Este processo é chamado de espalhamento Raman Stokes e a molécula recebe energia extra do fóton, sendo portanto, a energia deste decrescida. Em alguns casos a molécula pode estar num estado excitado e durante a colisão, perde energia e retorna ao estado fundamental. O fóton emergente adquire uma energia maior:

$$h\nu_d = h\nu_0 + h\nu_i = h(\nu_0 + \nu_i) \quad (16)$$

Este processo é chamado de espalhamento Raman anti-Stokes. A diferença de energia entre o fóton que colide ($h\nu_0$) e o emergente ($h\nu_d$) independe da radiação e sim dos níveis de energia rotacional e vibracional da molécula.

O espectro Raman consiste de uma forte radiação espalhada onde a frequência é ν_0 (difusão Rayleigh) e a coleção de linhas fracas que aparecem simetricamente de ambos os lados, mas com diferentes intensidades, como pode ser visto na Figura 9. Isto porque o número de moléculas no estado excitado é muito menor do que as no estado fundamental. Assim, as linhas anti-Stokes são menos intensas em relação às linhas Stokes, mas de mesmo número.

Figura 9 - Efeito Raman: radiação eletromagnética com frequência ν_0 é espalhada por uma amostra: sem perda de energia (banda Rayleigh) ou inelasticamente, com a qual modos vibracionais são excitados (banda Stokes) ou modos vibracionais previamente excitados podem ser reprimidos (banda anti-Stokes).

Aspecto Clássico

O fóton que interage com a matéria consiste de um campo eletromagnético $\mathbf{E} + \mathbf{B}$. Será somente considerado o campo elétrico na análise do efeito. A radiação induz perturbações periódicas no campo local: $E = E_0 \cos 2\pi \nu t$. O campo elétrico $\mathbf{E}$ gera um momento de dipolo $\mathbf{m}$ na molécula. Deste modo ocorre um arranjo de cargas positivas e negativas. O momento de dipolo depende da intensidade de $\mathbf{E}$ e da constante α , sendo este o tensor de polarizabilidade da molécula, o qual está associado com sua geometria em relação orientação do campo elétrico aplicado. Embora a molécula seja neutra, a distribuição instantânea de cargas não é isotrópica, portanto, o momento de dipolo induzido $\mathbf{m}$ não está alinhado com $\mathbf{E}$ e sua amplitude depende da direção:

$$m_i = \sum a_{ij} E_j \quad i, j = x, y, z \quad (17)$$

A polarizabilidade α aparece como um tensor de segunda ordem, onde as componentes são coeficientes α_{ij} .

Caso a molécula passe por alterações, vibracionais ou rotacionais, sem modificar o α , o momento $\mathbf{m}$ oscila com a mesma frequência de $\mathbf{E}$. A radiação emitida, devido à modificação no dipolo, tem igual frequência ν_0 como o campo elétrico $\mathbf{E}$. Este é o processo de espalhamento Rayleigh e a intensidade de acordo com a teoria do campo eletromagnético é dada por:

$$I = \left(16\pi^4 / 3C^3 \right) n_0^4 m^2 = \left(16\pi^4 / 3C^3 \right) n_0^4 a^2 E^2 \quad (18)$$

Entretanto, se a molécula tem sua geometria modificada devido à vibração ou rotação, sua polarizabilidade varia periodicamente:

$$a(t) = a_0 + a \cos(2\pi \nu_i t + \Phi) \quad (19)$$

onde ν_i é a frequência de modificação periódica (vibracional ou rotacional) e Φ é uma fase arbitrária do ângulo associado com o movimento da molécula.

De acordo com a equação (19) o dipolo induzido pode ser modulado:

$$\mathbf{m} = a(t)\mathbf{E} = [a_0 + \Delta a \cdot \cos(2\pi \nu_i t + \Phi)] E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (20)$$

que pode ser arranjada como:

$$\mathbf{m} = \mathbf{a}_0 E_0 \cos 2\mathbf{p}\mathbf{n}_0 t + (\Delta\mathbf{a}/2) E_0 \cos[2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_i)t - \Phi] + (\mathbf{a}/2) E_0 \cos[2\mathbf{p}(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_i)t - \Phi] \quad (21)$$

A molécula excitada pode emitir três fótons diferentes: um de frequência ν_0 (efeito Rayleigh), o segundo de frequência $\nu_0 - \nu_i$ (espelhamento Raman Stokes) e um último de frequência $\nu_0 + \nu_i$ (espelhamento anti-Stokes). As radiações $\nu_0 - \nu_i$ e $\nu_0 + \nu_i$ são incoerentes devido à presença do fator de fase ϕ .

Regra de Seleção e Intensidade

De acordo com a teoria clássica do efeito Raman, a vibração pode somente ser observada no espectro apenas quando ocorre variação do tensor de polarizabilidade, ou seja, somente quando pelo menos um dos nove componentes do $\Delta\alpha_{ij}$ é diferente de zero. As componentes $\Delta\alpha_{ij}$ correspondem às operações de um grupo onde o produto binário x, y e z estão relacionados às operações de simetria da molécula. Deste modo, as vibrações fundamentais de uma molécula são Raman ativo quando esta muda sua forma

As intensidades das linhas Raman dependem da frequência de radiação, devido às leis de espalhamento do processo de difusão ser proporcional à quarta potência da frequência, ν^4 , ao quadrado da polarizabilidade, $\Delta\alpha^2$, e a população relativa de ambos níveis de energia E_i e E_0 . Deste modo é possível calcular a razão Stokes/anti-Stokes tendo como resultado

$$I_{AS}/I_S = [(\mathbf{n}_0 + \mathbf{n}_i)/(\mathbf{n}_0 - \mathbf{n}_i)] \exp[(E_j - E_{j_i})/kT] \quad (22)$$

onde $E\phi_0 = h(\nu_0 - \nu_i)$ e $E\phi_i = h(\nu_0 + \nu_i)$. Quando $\nu_0 \gg \nu_i$ a expressão pode ser simplificada para:

$$I_{AS}/I_S \approx \exp(eh\nu_i / kT) \quad (23)$$

Assim, as linhas anti-Stokes são muito mais fracas do que as Stokes, quando ν_i é muito grande, não podem ser observadas.

2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR: Electron Paramagnetic Resonance)

A técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica é bastante utilizada na catálise para investigar espécies paramagnéticas. Estas espécies podem ser os sítios ativos, intermediários ou mesmo fazer parte do “bulk”. As informações obtidas vão da simples confirmação de uma dada espécie paramagnética, até determinação de sua simetria, tipo de coordenação, vizinhança e estado de oxidação [80].

A extrema sensibilidade do EPR (da ordem de p.p.m.), quando comparada às outras técnicas espectroscópicas, é certamente sua maior vantagem e por isso tem sido usada para a investigação e caracterização de sítios ativos de baixa abundância [80].

A seguir será apresentada uma pequena introdução sobre os princípios da técnica de EPR que ajudarão no entendimento dos espectros obtidos do sistema V_2O_5/TiO_2 .

2.4.1 Princípios de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Momento Magnético Eletrônico

Um elétron livre tem momento angular intrínseco, conhecido simplesmente como spin, denotado pelo vetor S , o qual, em uma dada direção, pode somente assumir dois valores, $M_S = \pm 1/2\hbar$, em unidades de $\hbar = h/2\pi$ ($h = 6,62 \times 10^{-27}$ erg.sec). O momento magnético m_S de um elétron, está relacionado ao momento angular pela seguinte expressão:

$$\mathbf{m}_s = -g_e \mu_B \mathbf{S} \quad (24)$$

onde o fator g_e do elétron livre tem valor de $g_e=2,002319$; μ_B é o magnetón de Bohr, $\mu_B=eh/4\pi mc$, sendo e e m a carga e a massa do elétron, respectivamente e c a velocidade da luz. O valor do magnetón de Bohr é $\mu_B=9,27 \cdot 10^{-21} \text{ ergG}^{-1}$ [80,81].

Efeito Zeeman

A energia de interação do momento magnético do elétron com um campo magnético $\mathbf{B}$, aplicado externamente é dada por:

$$E = -\mathbf{m}_s \cdot \mathbf{B} \quad (25)$$

onde $\mathbf{B}$ é a densidade de fluxo magnético, medido em Tesla (T) ou Gauss ($1\text{T} = 10^4\text{G}$).

Na mecânica quântica o vetor $\mathbf{m}$ é substituído por um operador levando a seguinte Hamiltoniana, ou seja, operador de energia:

$$H = g_e \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (26)$$

Assumindo que $\mathbf{B}$ é aplicado apenas na direção z (B_x e B_y são zero e $\mathbf{B}=\mathbf{B}_z$), a Hamiltoniana corresponde simplesmente à:

$$H = g_e \mu_B B \cdot S_z \quad (27)$$

As energias correspondentes as duas orientações permitas do spin são:

$$E = \left(\pm \frac{1}{2} \right) g_e \mu_B B \quad (28)$$

Estes dois níveis de energia são freqüentemente referidos de níveis Zeeman. O menor nível de energia corresponde a $M_s=-1/2$, para caso de $\mathbf{B}$ e $\mathbf{m}_s$ serem paralelos. Os dois são antiparalelos quando $M_s=+1/2$, associado ao nível mais elevado. A diferença de energia entre estes dois níveis é:

$$\Delta E = g_e \mu_B B \quad (29)$$

No equilíbrio térmico, sob influência do campo magnético externo aplicado, a população de spin é dividida entre os dois níveis de acordo com a lei de Maxwell-

Boltzmann:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\Delta E/kT} \quad (30)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, n_1 e n_2 são as populações de spin caracterizadas pelos valores de M_S de $+1/2$ e $-1/2$, respectivamente. A 77 K, em um campo de 3000 G, n_1 e n_2 diferem menos do que 0,005 [80].

O Fenômeno de Ressonância

A transição entre os dois níveis Zeeman de um sistema paramagnético pode ser induzida pela irradiação de uma onda eletromagnética favorável, ou seja, sua frequência ν deve estabelecer a condição de ressonância:

$$h\nu = g_e\mu_B B \quad (31)$$

Através da equação acima pode-se deduzir que a frequência necessária para ocorrer à transição estar na região de microondas. Um esquema de energia dos níveis Zeeman e as correspondentes transições estão mostrados na Figura 10, bem como a absorção e sua primeira derivada, a qual por razões que serão explicadas a seguir, é a usual representação do espectro de EPR.

A absorção de energia necessária para promover elétrons do menor nível para o mais elevado representa o sinal de ressonância. Com este processo de absorção, a população dos dois níveis de energia n_1 e n_2 tende a se igualar. O elétron no nível mais elevado libera um quantum de energia $h\nu$ e retorna para o menor nível, satisfazendo a lei de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann. Esta energia deve ser dissipada dentro da rede como fónons, ou seja, energia vibracional, rotacional ou translacional. O mecanismo pelo qual a dissipação ocorre é chamado de relaxação spin-rede e é caracterizado por um decaimento exponencial de energia em função do tempo [80].

Figura 10 - Níveis de Zeeman de um elétron livre em um campo magnético externo aplicado [80].

As formas de linhas típicas dos sinais de EPR são Gaussianas e Lorentzianas. As expressões analíticas para as duas funções são:

$$y = a e^{-bx^2} \quad (\text{Gaussiana})$$

$$y = a/(1 - bx^2) \quad (\text{Lorentziana}) \quad (32)$$

A Figura 11 mostra as características dos dois tipos de linhas, em termos da (a) absorção normalizada e (b) da primeira derivada.

Figura 11 - Formas de linhas Gaussianas e Lorentzianas: (a) absorção e (b) primeira derivada[80].

2.4.2 Interações Entre o Elétron e sua Vizinhança

O Fator g

Nos sistemas químicos reais, o elétron não está livre, mas está associado a espécies paramagnéticas. A primeira interação ocorre entre o spin $\mathbf{S}$ e o momento angular orbital $\mathbf{L}$. O último está associado ao momento magnético da seguinte forma:

$$\mathbf{m}_L = -g_L \mu_B \mathbf{L} \quad (33)$$

onde g_L é o fator g orbital. O acoplamento entre estes dois momentos gera um momento angular resultante:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (34)$$

associado com o momento magnético:

$$\mathbf{m}_J = -g_J \mu_B \mathbf{J} \quad (35)$$

Considerando um sistema duplo ($S=1/2$) não degenerado, no estado fundamental e com momento magnético nuclear igual a zero ($\mathbf{m}_n=0$). Neste sistema a interação com um campo magnético externo pode ser expressa em termos de uma perturbação da Hamiltoniana pelos três termos seguintes:

$$H_{\text{pert}} = g_e \mu_B \mathbf{B} \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{B} \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (36)$$

O primeiro e segundo termo corresponde às energias do elétron Zeeman e orbital Zeeman, respectivamente. O terceiro termo representa a energia de acoplamento spin-órbita. A constante de acoplamento spin-órbita, λ , mistura as funções de onda do estado fundamental com as dos estados excitados.

Através do efeito de acoplamento spin-órbita, o elétron pode adquirir algum momento angular. Os valores padrões de λ para vários átomos têm sido obtidos dos espectros atômicos. A Hamiltoniana inicial, chamada de Hamiltoniana de Spin concebida somente com o spin e seu movimento dentro da órbita, podendo ser

expressa de uma maneira mais simples:

$$\mathbf{H} = \mu_B \mathbf{g} \mathbf{S} \quad (37)$$

$\mathbf{S}$ agora é um spin fictício e $\mathbf{g}$ é um tensor de segunda ordem (ou uma matriz simétrica 3x3) que representa a anisotropia de interação do elétron desemparelhado e o campo magnético externo. A eq. (37) também descreve o fato que a contribuição orbital do momento magnético pode ser diferente ao longo dos diferentes eixos moleculares. Em outras palavras, o momento magnético do elétron em um sistema paramagnético real não é exatamente anti-paralelo ao spin e sua magnitude não é a de um elétron livre, mas depende da orientação do sistema no campo magnético aplicado. Este conceito pode ser sumarizado:

$$\mathbf{m}_S = -\mu_B \mathbf{g} \mathbf{S} \quad (38)$$

a qual é análoga à equação (24).

O tensor $\mathbf{g}$ pode ser visualizado em um elipsóide, onde os valores de g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} dependem dos eixos de simetria do íon paramagnético com respeito ao campo magnético aplicado (Figura 12). Como consequência da anisotropia de $\mathbf{g}$ tem-se que o campo ressonante de uma espécie paramagnética depende da orientação dos centros paramagnéticos no campo magnético.

Figura 12 - Definição dos ângulos característicos θ e ϕ para descrever a orientação do campo magnético B_0 com respeito ao elipsóide $\mathbf{g}$ no sistema de eixos x , y e z [80].

O valor de g correspondente a estas três orientações (g_{xx} , g_{yy} e g_{zz}) são os elementos principais do tensor $\mathbf{g}$ (elementos da diagonal). Este é o caso de uma simetria ortorrômbica. Entretanto, no caso de simetria axial, o elipsóide é axialmente simétrico, tendo duas componentes iguais (por exemplo, $g_{xx} = g_{yy}$) e diferentes da terceira delas (g_{zz}). As componentes idênticas são usualmente denotadas de $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ e a outra componente $g_{\parallel} = g_{zz}$, se Oz é o eixo de simetria principal. Neste caso, dois valores particulares de campo ressonante são observados: $B_{\perp}$ para $\theta = \pi/2$ independente de ϕ e $B_{\parallel}$ para $\theta = 0$. No caso de simetria esférica, o elipsóide passa a ser uma esfera e todas as componentes principais são iguais (sistema isotrópico) e denotadas por $g_{\text{iso}} = g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$. O único campo ressonante é observado em B_{iso} independente de θ e ϕ .

Determinação Experimental do Valor de g no Espectro de Pó

Uma amostra na forma de pó é composta por inúmeros microcristais orientados de maneira randômica no espaço. O espectro de EPR é, portanto, o resultado de linhas de ressonância correspondendo às várias orientações assumidas pelos eixos de simetria dos microcristais em relação ao campo magnético aplicado. Alguns exemplos de simetria:

Simetria Axial – assumindo Oz como o eixo principal de simetria, θ é então o ângulo de seu eixo principal com relação ao campo magnético aplicado $\mathbf{B}$. Neste caso têm-se:

$$g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy} \quad \text{e} \quad g_{\parallel} = g_{zz} \quad (39)$$

A equação acima pode ser rescrita:

$$g = \left(g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \right)^{1/2} \quad (40)$$

independente do valor de ϕ .

A ressonância ocorrerá em um valor de campo dado por:

$$B_{\text{res}} = (h\nu / \mu_B) (g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)^{-1/2} \quad (42)$$

onde $g_{\perp}$ e $g_{\parallel}$ são medidos com os eixos perpendicular e paralelo, respectivamente das espécies paramagnéticas com relação ao campo magnético aplicado. Como os microcristais estão distribuídos randomicamente e as linhas apresentam, individualmente, forma de linha da função delta de Dirac, isto é, largura de linha igual a zero, pode-se mostrar que a intensidade da absorção é proporcional ao número de microcristais em ressonância para um dado valor de θ , sendo máximo quando $\theta = \pi/2$ ($B_{\perp}$) e mínimo quando $\theta = 0$ ($B_{\parallel}$). Isto permite a determinação dos valores de $g_{\perp}$ e $g_{\parallel}$.

A Figura 14 mostra uma representação esquemática das curvas de absorção e suas respectivas derivadas em função de B para uma amostra policristalina com espécies paramagnéticas numa simetria axial e ortorrômbica. Os valores de $B_{\perp}$ e $B_{\parallel}$ são determinados pelos extremos das curvas e $g_{\perp}$ e $g_{\parallel}$ são obtidos como está indicado na Figura 13, para o caso de $g_{\perp} < g_{\parallel}$.

Figura 13 - Absorção e primeira derivada do espectro de EPR de uma amostra na forma de pó com simetria axial e ortorrômbica. As linhas sólidas são teóricas, assumindo uma largura igual a zero para cada linha individual, correspondendo a cada microcristal. Já as linhas pontilhadas são aquelas obtidas por uma infinidade de larguras de linhas individuais [80].

Simetria Ortorrômica – Similarmente, a curva de absorção e sua primeira derivada exibem pontos singulares, os quais permitem a determinação de g_1 , g_2 e g_3 como indica a Figura 14. Para tal simetria são esperadas três componentes principais do tensor g . Os valores determinados devem identificados como as componentes g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} .

2.4.3 A Estrutura Hiperfina

Momento Magnético Nuclear e Efeito Zeeman Nuclear

Até agora foi considera apenas a interação entre o spin eletrônico e campo magnético externo. O que é mais interessante para a química é a interação entre o spin S e campo magnético interno, particularmente aquele devido ao magnetismo do núcleo da mesma molécula.

Figura 14 – Desdobramento hiperfino dos níveis de energia do átomo de Hidrogênio em presença de um campo magnético aplicado [82].

Vários núcleos possuem spin (momento angular nuclear) e correspondentes momentos magnéticos nuclear (μ_n) que estão associados através da seguinte expressão:

$$\mu_n = g_n \beta_n I \quad (44)$$

onde g_n é o fator g nuclear e β_n é o magnetón nuclear, o qual é menor que o magnetón de Bohr por um fator 1838, ou seja, a razão entre a massa do elétron e o próton.

Quando um centro paramagnético contém um ou mais núcleos com spin nuclear diferente de zero, a interação entre o elétron desemparelhado e o núcleo origina uma separação da energia Zeeman, e conseqüentemente, novas transições que são responsáveis pela chamada estrutura hiperfina do espectro de EPR.

Uma interação hiperfina típica é a observada para o átomo de hidrogênio e está mostrada na Figura 14. O spin eletrônico interage com o spin nuclear ($I=1/2$), sendo que este último pode assumir duas orientações $M=\pm 1/2$. Deste modo o momento magnético nuclear separa cada nível Zeeman em dois sub-níveis correspondendo a duas linhas de ressonância [82]. No caso de n núcleos equivalentes, isto é, igualmente interagentes com o elétron desemparelhado, possuindo spin I , o espectro de EPR consiste de $2nI+1$ linhas, as quais formam a estrutura hiperfina. Deste modo, o número de separações na estrutura hiperfina leva ao número e a natureza dos núcleos interagentes. O espaçamento entre duas linhas consecutivas é chamado de constante hiperfina. Em geral, quando um ou mais núcleos com $I \neq 0$ estão presentes num sistema a interação hiperfina é dependente da orientação e deve ser expressa por um tensor.

A Hamiltoniana de spin para um sistema com $S=1/2$ que contenha j núcleos com $I \neq 0$ pode ser escrito:

$$H = \mu_n b g S + \sum_j A S I \quad (45)$$

onde A é o tensor hiperfino.

As amostras investigadas pela técnica de EPR na catálise são geralmente

materiais policristalinos, composto de numerosos pequenos cristalitos randomicamente orientados no espaço. O espectro é um resultante de vários espectros correspondentes a todas as possíveis orientações das espécies paramagnéticas em relação ao campo magnético aplicado.

2.4.4 Interação Dipolar Magnética

Quando os sítios paramagnéticos fazem parte de sistemas concentrados, deve-se levar em conta, além das interações já descritas, o acoplamento entre os diversos spins dentro da rede cristalina. Tal acoplamento pode ser feito através da interação dipolar magnética e da interação de troca. As interações dipolares magnéticas produzem modificações nos espectros, alargando as linhas de ressonância. A forma de linha deve ser Gaussiana, resultando de uma soma de transições individuais muito estreitas.

2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons

Excitados por Raios-X (XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

Há um grande número de técnicas de análise superficiais que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com a superfície do material. Porém as que utilizam os elétrons de baixa energia ($E < 1,5$ eV) como a técnica de XPS, são de grande importância para a caracterização de catalisadores. Estes elétrons possuem livres caminhos médios nos sólidos de apenas algumas camadas atômicas (0,5-3,0 nm), o que torna a técnica específica para o estudo das superfícies. A técnica de XPS pode fornecer informações sobre a composição da superfície de um catalisador, o estado de valência dos elementos e a interação entre fase ativa e suporte [83].

Na análise de XPS uma fonte de raios-X é usada para ejetar elétrons de uma amostra. O princípio da ejeção baseia-se no efeito fotoelétrico, ou seja, um átomo absorve um fóton de energia $h\nu$ proveniente da fonte de raios-X. Próximo ao caroço, ou da camada de valência, um elétron com energia de ligação E_k é ejetado com energia cinética determinada por:

$$E_K = h\nu - E_b - \phi \quad (46)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton incidente; E_b é a energia de ligação do elétron ejetado, em relação ao vácuo e ϕ é a função trabalho. Porém os termos referentes à função trabalho podem ser compensados eletronicamente [83] e a energia cinética do fotoelétron é dada por:

$$E_K = h\nu - E_b \quad (47)$$

A Figura 15 mostra um diagrama do processo de fotoemissão. Como os níveis de energia são quantizados, os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética

que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos dos fotoelétrons de caroço. A intensidade (área integrada de pico fotoelétrico) é proporcional ao número de átomos no volume de amostra detectado, permitindo, portanto, obter-se informações sobre a composição da superfície [83].

Figura 15 - Diagrama do processo de fotoemissão. Um fóton de raios-X incidente é absorvido e um fotoelétron emitido. A medida da energia cinética do fotoelétron permite o cálculo de sua energia de ligação [75].

Os picos dos fotoelétrons são denotados de acordo com os números quânticos do nível do qual o elétron se origina.

Um elétron possui momento angular orbital L ($L=0, 1, 2, 3, \dots$ indicados, respectivamente, como s, p, d, f,...) e momento angular de spin S , que pode assumir dois valores $S=+1/2$ e $S=-1/2$. Deste modo os momentos podem combinar-se de várias maneiras e produzir novos estados que são caracterizados pelo momento angular total do elétron, J dado por:

$$J = |L \pm S| \quad (48)$$

Cada nível com $L \geq 1$ quando combinado com S apresenta dois valores para J , ocasionando o que é chamado de desdobramento spin-órbita. Deste modo, o pico de um

fotoelétron do nível do caroço aparece aos pares, dubletos, exceto para os níveis s. Por exemplo, o nível 4f apresenta dois picos de fotoemissão, $4f_{7/2}$ (com $L=3$ e $J=3+1/2$) e $4f_{5/2}$ ($L=3$ e $J=3-1/2$).

A razão entre a intensidade de dois picos de um dubleto spin-órbita é determinado pela multiplicidade do nível correspondente, igual a $2J+1$. Portanto, a razão entre as intensidades das componentes $J=7/2$ e $J=5/2$ do dubleto no nível 4f são: $[(2 \times 7/2) + 1] : [(2 \times 5/2) + 1]$ que resulta em 8:6.

A posição exata de um pico fotoelétrico além de ser específica a um elemento químico, também apresenta informações sobre o estado químico do átomo emissor. As energias de ligação dos níveis de caroço dos átomos são afetadas pelo seu ambiente químico, ou seja, estado de oxidação, sítios da rede cristalina, estrutura molecular, etc. que podem provocar um deslocamento de 0,1 a 10 eV nas energias dos fotoelétrons.

Os deslocamentos químicos devem-se às variações na blindagem eletrostática sofridas pelos elétrons de caroço quando os elétrons de valência, do átomo de interesse são repelidos ou atraídos.

Vários efeitos influenciam o deslocamento das energias dos fotoelétrons medidos, como o carregamento nas superfícies isolantes e as variações na função trabalho. Ainda não há uma teoria única que explique completamente os deslocamentos químicos, logo a interpretação destes é feita comparando-se as energias de ligação do material analisado com a energia de padrões.[83]

2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS: X-Rays Absorption Structure)

O uso da espectroscopia de absorção de raios-X para investigar estados químicos dos átomos de vanádio, titânio e outros, tem seu fundamento físico no processo de absorção de raios-X, que ocorre a partir da foto-excitação e foto-emissão dos elétrons dos níveis mais internos (nível de caroço) do átomo de metal analisado. A grande vantagem desta técnica quando compara a técnica de DRX está no fato de não necessitar de um ordenamento estrutural a longa distância [84]

A interação dos fótons de raios-X, que possuem energia próxima à energia de ligação dos elétrons dos níveis mais internos, provoca transições destes elétrons para estados ligados do átomo do metal, originando um espectro característico chamado de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) na vizinhança da borda de absorção do elemento analisado [85].

O espectro próximo à borda de absorção dos metais de transição fornece informações sobre sua valência e simetria [84-87]. Já a interação entre os fótons de raios-X, com energia acima da energia de ligação dos elétrons do átomo estudado, provoca a formação de fotoelétrons, que quando emitidos, são espalhados pelos átomos vizinhos. Os efeitos de interferência entre as ondas espalhadas e aquelas retroespalhadas pelos átomos vizinhos dão origem às oscilações do espectro EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) que fornece informações sobre a distância, número e tipo de vizinhos do átomo analisado [84,85].

O espectro XANES de metais de transição geralmente consiste da transição dos níveis de energia 1s para o 3d dos orbitais moleculares. Diferentes mecanismos contribuem para o espectro: as transições dipolares e quadrupolares para os orbitais moleculares vazios e transições dipolares para orbitais moleculares dos átomos

vizinhos [87,88].

A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger num intervalo de energias menores, onde as interações dos elétrons com os átomos são mais fortes. Estas interações começam a enfraquecer em maiores energias, quando começam a surgir o limite das interações de EXAFS. Do ponto de vista da teoria do espalhamento, pode-se dizer que apesar das energias serem maiores, no caso de EXAFS, o espalhamento dos elétrons excitados é tão fraco que a única contribuição significativa para o estado final da função de onda nas vizinhanças do átomo analisado, vem do caminho onde o elétron é espalhando somente uma vez (espalhamento único). Como a energia do fotoelétron é menor, na região XANES, os espalhamentos múltiplos começam a ser cada vez mais importantes [87,88].

O fenômeno EXAFS é determinado por um único espalhamento e sendo assim, contém informações puramente geométricas; relativamente simples de serem obtidas a partir da função das oscilações EXAFS. Entretanto o fenômeno XANES, devido aos múltiplos espalhamentos, informa detalhes sobre o arranjo espacial dos átomos vizinhos [87,88]. Porém, as funções que descrevem estas oscilações são complicadas. Assim as análises dos espectros XANES são apenas qualitativas e realizadas a partir da comparação do espectro de uma amostra padrão com a amostra estudada. O átomo de interesse na amostra padrão apresenta valência e coordenação conhecidas. Os picos característicos no espectro XANES desta amostra padrão podem ser comparados em função de sua existência, posição e intensidade aos obtidos da amostra pesquisada.

Os espectros EXAFS, como foi dito acima, podem ser simulados a partir da função EXAFS [75, 84, 86] que descreva as interações existentes entre os fotoelétrons, deste modo, os valores de distância interatômica e número de vizinhos podem ser determinados.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

3.1 Síntese dos Catalisadores

3.1.1 Processo Sol-Gel

Uma série de amostras V_2O_5/TiO_2 foi sintetizada utilizando uma modificação do método sol-gel [31,70]. A quantidade de água utilizada foi maior que a requerida para a hidrólise do alcóxido. Isto para que o processo de hidrólise fosse completo e para a obtenção de sólidos com áreas mais elevadas e poros menores [69]. Foi utilizada uma razão molar de 10:1 entre a água e o alcóxido. Diferente do método convencional, o sal precursor do vanádio NH_4VO_3 foi dissolvido em ácido nítrico; nos processos usuais utiliza-se ácido acético. As proporções, em massa, da fase ativa (V_2O_5) sobre o suporte (TiO_2) foram de 0, 1, 2, 3, 6 e 9 %. Inicialmente uma quantidade desejada de metavanadato de amônia (NH_4VO_3), marca Fluka, foi dissolvida em uma solução aquosa de ácido nítrico ($pH = 1$). A total solubilização do sal de vanádio foi obtida com aplicação de ultra-som (Sonicator model W 385), 75 W por um minuto. Esta solução foi adicionada sob agitação a uma segunda que consistia de tetraisopropil-ortotitanato ($Ti(OC_4H_9)_4$), dissolvido em álcool isopropílico ($CH_3(OH)CH_3$), ambos da marca Merck, numa razão molar de alcóxido/álcool de 0,25. A gelatinização do material se deu em poucos segundos e uma maior homogeneidade do gel foi obtida com aplicação do ultra-som por 1,5 minutos. Após a gelatinização, os materiais obtidos permaneceram em repouso por 24 h à pressão atmosférica e temperatura ambiente.

A secagem foi realizada em uma estufa, a pressão atmosférica e a 110⁰C por 4 h para eliminação dos solventes de síntese. Uma parte das amostras foi calcinada a 450⁰C e outra a 250⁰C por 16 h com uma taxa de aquecimento de 5⁰C/min.

A amostra contendo 6%, em massa da fase ativa, foi dividida em seis partes e cada uma calcinada em diferentes temperaturas: 250, 300, 350, 450, 500 e 600⁰C por 16 h, a uma taxa de aquecimento de 5⁰C/min.

3.1.2 Método de Impregnação

A mesma série de amostras descritas acima foi preparada pelo método de impregnação. Uma quantidade desejada de metavanadato de amônia (NH₄VO₃), marca Fluka, foi dissolvida em uma solução aquosa de ácido nítrico (pH = 1). Esta solução foi gotejada sobre o TiO₂, marca Degussa P-25 de 50m²/g, com auxílio de um rotavaporizador. A solução final foi colocada no ultra-som (Sonicator model W 385) por 1,5 min para uma maior homogeneidade. As amostras preparadas por este método foram primeiramente aquecidas até 90⁰C sob agitação contínua, para a eliminação dos solventes de síntese. Depois de estarem na forma de pó, passaram pelo mesmo processo de secagem em estufa a 110⁰C e calcinação a 450⁰C como descrito anteriormente.

3.2 Caracterização Textural, Estrutural e Testes Catalíticos

3.2.1 Adsorção de Nitrogênio a 77 K

A caracterização textural dos catalisadores foi realizada por adsorção de N₂ a 77 K utilizando-se um Analisador de Adsorção Física, marca Micromeritics, modelo AccuSorb 2100E. A partir do ramo de adsorção da isoterma determinou-se a área

superficial BET, através do ramo da dessorção calculou-se a distribuição do tamanho de poros. A histerese forneceu informações sobre a morfologia dos poros.

3.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos por um difratômetro automático Rigaku Rotaflux, modelo RU 200B com radiação $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$), monocromatizada com filtro de níquel. Para a determinação do tamanho de cristalito, os difratogramas de raios-X dos catalisadores foram obtidos simultaneamente ao de uma amostra de silício monocristalino e com tamanho de partícula conhecido (5nm), para a correção de desvios experimentais.

3.2.3 Espectroscopia Raman

As análises de Raman foram realizadas à temperatura ambiente num sistema Jobin-Yvon T64000 triple acoplado a um microscópio e uma câmara CCD para a detecção. Utilizou-se um laser de Ar^+ (5145 $\text{\AA}$), marca Spectra Physics 2020, numa potência de aproximadamente 45 mW na amostra. Os catalisadores passaram previamente por um tratamento térmico a 230 $^{\circ}\text{C}$ em vácuo primário durante 24 h para a remoção de água e materiais orgânicos.

3.2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram feitos em banda X (9,6 GHz) e em banda Q (34 GHz) a 77 K, utilizando-se um espectrômetro marca Varian série “E Line Century”, modelo E 109. A simulação dos espectros obtidos em banda Q e a determinação das intensidades dos sinais devido às interações hiperfinas

de dipolar foram feitas com a utilização de formas de linhas Lorentzianas ajustadas pelo *software* WINEPR SimFonia versão 1.25, desenvolvido pela Bruker Analytische Messtechnik GmbH.

3.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro da Kratos Analytical, modelo XSAM HS, sob ultra-alto vácuo (em torno de 5×10^{-9} Torr).

Como fonte excitadora foi empregada a radiação $K\alpha$ do magnésio, com energia $h\nu = 1253,6$ eV e potência de 225 W (emissão de 15 mA e voltagem de 15 kV). Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 160 eV, enquanto que os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Para evitar o carregamento das amostras foi utilizado um feixe de elétrons. O ajuste dos picos foi feito usando o *software* disponível no equipamento. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

3.2.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

Os espectros de absorção de raios-X foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) em Campinas com o uso da linha de XAFS (“X-Ray Absorption of Fine Structure”). O anel de armazenamento de raios-X estava operando em 1,36 GeV e 180-120 mA. Os espectros obtidos foram da borda K dos átomos de Ti (4966 eV) e V (5465 eV) a partir do modo de transmissão de raios-X. Uma variação de energia de 0,4 eV foi empregada para a obtenção dos espectros na região próxima a

borda de absorção (XANES – “X-Ray Absorption Near Edge Structure”). Para a comparação entre os espectros das diferentes amostras, as massas das amostras foram normalizadas, a linha de base de todos eles foi extraída e as intensidades normalizadas, a partir do ponto de inflexão da primeira oscilação EXAFS.

3.2.7 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados frente a reação de oxidação do metanol num intervalo de temperatura de 200⁰C a 360⁰C.

A Figura 16 mostra uma representação esquemática do sistema catalítico montado para a realização dos testes. O fluxo de metanol foi controlado através do uso de um saturador (Figura 16; item 2), o qual consistia de um banho térmico (marca Marconi) mantido a 31⁰C onde foi imerso um frasco de vidro contendo o metanol. O frasco possui uma entrada para gás, por onde o N₂ passa e uma saída para a mistura composta de metanol e nitrogênio. A razão metanol/N₂ era de aproximadamente 1:10. O reator catalítico era composto de um tubo de vidro pyrex com um alargamento na sua parte central formando um bulbo onde o catalisador foi depositado sobre uma placa de vidro sinterizada. Os efluentes do reator foram analisados em um cromatógrafo gasoso marca Shimadzu, modelo GC-14B, com uma coluna capilar Supel-Q de 60 metros de comprimento. Os detectores utilizados foram de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD).

Figura 16 - Representação do aparato montado para a realização dos testes catalíticos. 1: controlador de fluxo; 2: banho térmico com frasco contendo metanol; 3: forno com reator catalítico em seu interior; 4: placa de válvulas; TCD: detector de condutividade térmica e FID: detector de ionização de chama.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

A descrição e a discussão dos resultados de cada uma das técnicas empregadas para a caracterização textural, estrutural e os testes catalíticos dos catalisadores, serão apresentadas em três partes de acordo com o tipo de efeito a ser analisado. A primeira parte analisa o efeito do teor de vanádio nos materiais que foram sintetizados pelo método sol-gel e calcinados a 250⁰C e 450⁰C. A segunda parte engloba as amostras contendo 6% em massa de V₂O₅ sobre a titânia que foram calcinadas em diferentes temperaturas (250 a 600⁰C). A terceira parte mostra os resultados e discussão do sistema V₂O₅/TiO₂ obtido pelo método de impregnação e calcinado a 450⁰C.

4.1 Adsorção de N₂ a 77 K

4.1.1 Isotermas de Adsorção-Dessorção

Efeito do Teor de Vanádio

As Figuras 17 e 18 mostram as isotermas de adsorção a 77 K das amostras calcinadas a 250⁰C e 450⁰C, respectivamente. De acordo com a classificação IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) [62, 70,71] as isotermas são do tipo IV com histerese H₂, ou seja, caracterizam materiais contendo meso (20-500 Å) e macro (>500 Å) poros com formato irregular do tipo “cunha” ou “garrafa”. Esta irregularidade morfológica é mais intensa nos sólidos tratados a menores temperaturas (250⁰C). Isto pode ser identificado através do “platô” formado no processo de dessorção

do N₂, caracterizando a dificuldade em se retirar às moléculas de N₂ adsorvidas do interior dos poros.

Observa-se que para baixos valores de pressão relativa ($P/P_0 \approx 0,1$) o volume de gás adsorvido não parte do zero. Ocorre um brusco aumento deste volume, no caso do TiO₂ calcinado a 250⁰C, próximo de 25 cm³/g e quando calcinado a 450⁰C é de 10 cm³/g (Figuras 17 e 18). Este “salto” de volume de gás adsorvido em pequenas pressões relativas indica a existência de microporos (diâmetro < 20 Å). Quanto maior a quantidade de microporos, maior é o volume de gás adsorvido [70]. Deste modo, através das Figuras 17 e 18, pode-se notar que a quantidade de microporos nos sistemas aumenta com a elevação do teor de vanádio e é maior nos sistemas calcinados a 250⁰C.

O volume máximo de gás adsorvido também aumenta com a elevação do teor de vanádio. Este volume está relacionado com a capacidade máxima de adsorção do sólido ($P/P_0 \approx 1$) sendo esta, associada diretamente à quantidade total de poros existente [70].

O TiO₂ puro calcinado a 250⁰C apresenta um volume máximo de gás adsorvido de aproximadamente 90 cm³/g (Figura 17), este valor eleva-se para quase 120 cm³/g quando 9% em massa de V₂O₅ está presente no material. No sistema calcinado a 450⁰C (Figura 18) o volume é menor, para o TiO₂ puro, em torno de 60 cm³/g, aumenta para 105 cm³/g com 9% de vanadia.

Os catalisadores calcinados a 250⁰C apresentam maior volume poroso, quantidade de microporos, poros com maior irregularidade morfológica e área superficial mais elevada do que os tratados a 450⁰C. A calcinação a 450⁰C provocou uma maior contração da estrutura porosa, resultando em sólidos de menor área superficial. Alguns microporos coalizaram-se formando poros maiores e contribuindo para diminuição da área superficial.

O aumento do teor de vanádio nos catalisadores influenciou e ampliou as propriedades texturais em relação ao TiO₂ puro. Ocorreu o aumento da capacidade máxima de adsorção e da área superficial. O oposto do que se observa quando o mesmo sistema é obtido pelo método de impregnação. Neste método, altas concentrações de

Figura 17 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K do sistema V_2O_5/TiO_2 , com diferentes teores de vanadia, obtidos pelo método sol-gel e calcinados a $250^\circ C$.

Figura 18 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K do sistema V_2O_5/TiO_2 , com diferentes teores e vanadia, obtidos pelo processo sol-gel e calcinados a $450^\circ C$.

vanádio resultam no preenchimento dos poros do suporte, ocasionando a diminuição da porosidade e consequentemente da área superficial [8,11].

Efeito da Temperatura de Calcinação

O sistema contendo 6% em massa de vanadia e calcinado em diferentes temperaturas também apresenta meso e macroporos de formato irregular. Estes resultados foram caracterizados pelas isothermas de adsorção tipo IV quando calcinado em temperaturas menores do que 500°C e isoterma do tipo II apresentada pela amostra calcinada a 500°C, as histereses são do tipo H 2, como podem ser vistos na Figura 19. A irregularidade morfológica dos poros diminui com o aumento da temperatura de calcinação. Como pode ser observado na Figura 19, o “platô” formado pelo ramo da dessorção na isoterma diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 19 - Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77K dos sistemas catalíticos 6% V₂O₅/TiO₂, obtidos pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.

O volume de gás adsorvido para pequenos valores de pressão relativa ($P/P_0 \approx 0,01$) e a capacidade máxima de adsorção também têm a mesma variação com a temperatura. Como pode ser visto na Figura 19, o catalisador calcinado a 250°C apresenta para pressões relativas próximo de 0,1 volume de gás adsorvido em torno de $40\text{ cm}^3/\text{g}$ e volume máximo de absorção ($P/P_0 \approx 1$) de $110\text{ cm}^3/\text{g}$. Já no sistema calcinado a 500°C estes valores caem para $5\text{ cm}^3/\text{g}$ e $60\text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Estes efeitos são consequência do processo de contração da estrutura porosa provocado pelo aumento da temperatura de calcinação.

Método de Impregnação

As isotermas de adsorção dos materiais obtidos pelo método de impregnação estão mostradas na Figura 20. Caracterizam sólidos meso e macroporosos (isotermas de adsorção do tipo II). As histereses são do tipo H 1 identificando poros de formato regular tipo cilindros com as extremidades abertas [70].

Figura 20 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77K dos sistemas catalíticos $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, com diferentes teores de vanádio, obtidos pelo método de impregnação e calcinados a 450°C .

O “salto” no volume de gás adsorvido em pequenas pressões relativas ($P/P_0 \approx 0,1$), indica a existência de microposidade nos materiais. A quantidade de microporos é pouco afetada pelo aumento do teor de vanádio, uma vez que o volume de gás adsorvido inicial está em torno de $10 \text{ cm}^3/\text{g}$ tanto para o suporte puro, quanto para a titânia impregnada com vanadia, como pode ser visto na Figura 20.

O valor do volume máximo de gás adsorvido é de $65 \text{ cm}^3/\text{g}$ para o TiO_2 Degussa e aumenta até $96 \text{ cm}^3/\text{g}$ com a inserção de 6% em massa de V_2O_5 , porém com 9% ocorre uma diminuição do valor para $75 \text{ cm}^3/\text{g}$, indicando a diminuição do volume poroso.

4.1.2 Área Superficial BET e Tamanho de Poros

Efeito do Teor de Vanádio

A Tabela II mostra os valores de área superficial BET e o raio médio dos poros. Os catalisadores calcinados a 450°C apresentam valores de área superficial inferiores aos dos tratados a 250°C . Esta diminuição é resultado da contração da estrutura porosa já observada nas isotermas de adsorção (item 4.1.1), devido ao tratamento térmico numa temperatura superior.

Entretanto, os valores da área superficial, nas duas temperaturas de calcinação, são bastante elevados quando comparados a sistemas semelhantes porém, obtidos por métodos convencionais de preparação [5,31,90]. Este resultado mostra a eficiência do processo sol-gel na obtenção de sistemas porosos de elevada área superficial.

Observa-se um aumento significativo da área superficial com a elevação do teor de vanádio nos materiais tratados nas duas temperaturas. A elevação da área superficial, bem como da porosidade, como foi observado no item anterior, através do aumento da capacidade máxima de adsorção, podem ser resultado da quebra das ligações Ti - O na matriz da titânia pela presença do vanádio. Considerando a grande diferença de raio

iônico entre o V^{5+} (0,059 nm) e o Ti^{4+} (0,068 nm), é possível que ocorra um ajuste cristalográfico local, ao redor dos átomos de vanádio, promovendo o aumento de área e porosidade.

Tabela II - Área superficial BET e raio médio dos poros dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 com diferentes teores de vanádio, preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 250⁰C e 450⁰C.

Catalisadores V_2O_5/TiO_2 Teor de vanadia (% em massa)	Temperatura de Calcinação			
	250 ⁰ C		450 ⁰ C	
	Área Superficial BET (m ² /g)	Raio Médio de Poros (Å)	Área Superficial BET (m ² /g)	Raio Médio de Poros (Å)
0 (TiO ₂)	151	19	24	67
1	161	17	33	63
2	163	17	34	52
3	164	18	45	44
6	185	16	70	36
9	187	18	87	30

As curvas de distribuição de tamanhos de poros foram obtidas a partir das isotermas de dessorção para o intervalo de 10 a 300 Å com a utilização da equação de Kelvin descrita no Capítulo 2, item 2.2. As curvas não estão mostradas, mas todos os materiais apresentaram uma distribuição monomodal. O raio médio foi determinado como sendo o valor médio, da largura a meia altura destas curvas e estão mostrados na Tabela III. Observa-se que o tamanho dos poros decresce com o aumento do teor de vanádio no material, variando de 67 Å para o TiO₂ puro para 30 Å com 9% de vanadia, quando calcinados a 450⁰C. Já nos sistemas calcinados a 250⁰C os poros apresentam praticamente o mesmo valor de raio. Isto mostra a influência da temperatura de calcinação associada ao teor de vanádio na modificação das propriedades texturais do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados via sol-gel.

Efeito da Temperatura de Calcinação

A Tabela III mostra os resultados de área superficial e raio médio de poros das amostras 6% V₂O₅/TiO₂ calcinadas em diferentes temperaturas. Observa-se uma grande diminuição da área com o aumento da temperatura de calcinação, principalmente a partir de 350⁰C. Isto já era esperado devido à diminuição da capacidade máxima de adsorção como foi verificado nas isotermas de adsorção dos mesmos sistemas (Figura 19). Este processo é resultado do processo de sinterização do material durante o tratamento térmico.

Tabela III - Área superficial BET e raio médio dos poros dos catalisadores 6% V₂O₅/TiO₂ preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.

6% V ₂ O ₅ /TiO ₂ Temperatura de Calcinação	Área Superficial BET (m ² /g)	Raio Médio de Poros (Å)
250 ⁰ C	164	17
300 ⁰ C	160	21
350 ⁰ C	112	23
450 ⁰ C	70	36
500 ⁰ C	23	85
600 ⁰ C	5	-

Através da Tabela III, nota-se um deslocamento do raio médio de poros para valores maiores em função do aumento da temperatura de calcinação. Este resultado associado à diminuição do volume poroso observado nas isotermas de adsorção (Figura 19), indicam a ocorrência de um processo de coalização entre os poros de menores diâmetros, para a formação de maiores e diminuindo a quantidade destes com o aumento da temperatura de calcinação.

Método de Impregnação

Os catalisadores obtidos pelo método de impregnação apresentam área superficial próxima à do suporte comercial, como mostra a Tabela IV. O aumento do teor de vanádio resulta num pequeno decréscimo da área.

Os valores do raio médio de poros não foram mostrados na Tabela IV, pois no caso destes catalisadores, os tamanhos dos poros são bastante heterogêneos e apresentam raios médios em todo o intervalo de mesoporos. As curvas de distribuição do tamanho de poros dos sistemas V_2O_5/TiO_2 reproduziram o comportamento da curva de distribuição do TiO_2 comercial.

O fato do método de impregnação partir de suportes prontos limita às características texturais do catalisador final às apresentadas pelo suporte. A impregnação da fase ativa em pequenas proporções proporciona a formação de uma monocamada ou uma dispersão monomolecular do vanádio sobre a titânia [15,91].

Existe uma quantidade máxima para a deposição monomolecular. Para o caso da vanadia em TiO_2 com $50 \text{ m}^2/\text{g}$, o valor de monocamada calculado segundo Bond et al. [91] e Grzybowska-Swierkosz [26], está entre 3,1 e 4% em massa de V_2O_5 . Acima deste valor os grupos superficiais de vanádio tendem a se polimerizar, formando “clusters” e V_2O_5 na forma cristalina [91]. Conseqüentemente ocorre uma diminuição da área superficial e da porosidade.

Desta forma, tanto a diminuição da área superficial, bem como do volume poroso observado através das isotermas de adsorção deste sistema, podem ser atribuídos a saturação da deposição da vanadia, na forma de uma monocamada até uma quantidade próxima de 3,0% em massa de V_2O_5 .

As propriedades texturais do sistema V_2O_5/TiO_2 são nitidamente influenciadas pela quantidade de vanádio, temperatura de calcinação e pelo método de preparação. Através dos resultados obtidos a partir das análises das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K pode-se notar que a utilização do método sol-gel proporcionou um aumento da área superficial e do volume de poros do sistema, mesmo em elevados teores de vanádio. Além disso, mostrou ser uma metodologia vantajosa para proporcionar um

melhor controle destas propriedades em associação ao teor de vanádio e da temperatura de calcinação.

Tabela IV - Área superficial BET dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 com diferentes teores de vanádio, preparados pelo método de impregnação e calcinados a $450^{\circ}C$.

Catalisadores V_2O_5/TiO_2	Área Superficial BET
Teor de vanadia	(m^2/g)
(% em massa)	
0 (TiO_2 Degussa P-25)	50
1	48
2	48
3	46
6	47
9	44

4.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

Efeito do Teor de Vanádio

Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas pelo método sol-gel com diferentes teores de vanádio, calcinadas a 250 e 450⁰C, estão mostrados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

Os picos apresentados na Figura 21 são atribuídos ao TiO₂ nas formas cristalográficas anatásio, rutilo e bruquita, com predomínio da primeira fase em relação às demais, tanto na titânia (0% de V₂O₅), quanto com a presença de vanádio. No sistema calcinado em temperatura mais elevada (Figura 22), o TiO₂ está nas mesmas três formas cristalográficas, porém com predomínio da fase rutilo.

A transformação de fase do TiO₂ anatásio para rutilo ocorre por volta de 750⁰C e se completa em 950⁰C [47,48]. Entretanto, a Figura 22 mostra a predominância desta fase para a titânia (0% de V₂O₅), quando calcinada a baixa temperatura (450⁰C). Esse fenômeno pode estar associado ao decréscimo da temperatura de transição de anatásio para rutilo promovido pelo método de preparação [48,66]. A hidrólise do alcóxido de titânio em pH muito ácido, como foi o caso das amostras sintetizadas neste trabalho (pH=1), é mais rápida que o processo de condensação, ocasionando a produção de um gel com um número maior de grupos hidroxilas do que o mesmo preparado em pH básico. O tratamento térmico destas amostras promove a desidroxilação e com isto a formação de defeitos na estrutura do TiO₂ anatásio como vacâncias aniônicas (Vac⁺O²⁻) [66]. Esta alta concentração de defeitos contribui para o decréscimo da temperatura da transição de fase anatásio-rutilo [48].

Figura 21 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função do teor de vanádio, dos catalisadores V₂O₅/TiO₂, preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 250^oC.

Figura 22 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função do teor de vanádio, dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 450°C.

T. López et al. [66] estudaram o efeito do pH na incorporação de platina na rede cristalina da titânia obtida pelo processo sol-gel. O sol de TiO_2 preparado em pH 3 foi tratado em diferentes temperaturas, 70, 330 e 600°C . A porcentagem em massa da fase rutilo aumentou com a elevação da temperatura de calcinação, como pode ser observado na Tabela V retirada do artigo [66].

Tabela V – Composição, em % em massa, das fases do TiO_2 preparado em pH 3, como função de temperatura de calcinação [66].

TiO_2 – SG – pH 3	Bruquita	Anatásio	Rutilo
T($^\circ\text{C}$)			
70	13,6	84,7	1,7
300	13,2	78,6	8,2
600	-	4,7	95,3

Os resultados obtidos para os TiO_2 preparados pelo processo sol-gel em pH 1 estão de acordo com os obtidos por López et al.. O suporte calcinado a 250°C (Figura 21) apresenta uma estrutura cristalográfica próxima da titânia obtida por López et al. quando calcinada a 300°C (Tabela V). Enquanto que o mesmo calcinado a 450°C apresenta características cristalográficas semelhantes ao tratado a 600°C . As diferenças entre as proporções da fase bruquita e o predomínio da fase rutilo numa temperatura inferior (450°C) se devem provavelmente à preparação do sol em pH mais ácido.

Um substancial aumento da intensidade do pico referente à fase anatásio é observado com o aumento do teor de vanádio (Figura 22). Este fato pode ser atribuído a forte interação entre vanádio-titânio, a qual inibe a transformação de anatásio para rutilo favorecendo a formação da fase anatásio. Efeitos semelhantes têm sido relacionados à presença de impurezas, tais como sulfatos e fosfatos [92].

Não foram observados picos associados ao V_2O_5 cristalino em nenhuma das amostras analisadas. Isto é uma indicação da eficiente dispersão do vanádio sobre a matriz da titânia.

A Tabela VI mostra os valores do tamanho de cristalitos, determinados para algumas amostras, em função do teor de vanádio nas duas temperaturas de calcinação estudadas. Verifica-se que com o aumento do teor de vanádio, ocorre uma diminuição do tamanho dos cristalitos de TiO_2 . Isto está associado à modificação da forma cristalográfica da titânia como foi verificado através dos difratogramas de raios-X (Figura 21). A transformação de fase de anatásio-rutilo ocorre com o processo de nucleação e crescimento do rutilo nos grãos anatásio [48]. Este processo é acompanhado pela sinterização dos cristais anatásio, ocasionando o aumento do tamanho dos cristais [48].

Tabela VI - Tamanho de cristalitos do sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ preparados pelo método sol-gel com diferentes teores de vanadia e calcinados a 250°C e 450°C .

Catalisador % em massa de V_2O_5	Temperatura de Calcinação	Tamanho de Cristalito (nm) ($\pm 2\text{nm}$)		
		Bruquita	Anatásio	Rutilo
6%	250°C	4	5	20
0% (TiO_2 puro)	450°C	-	17	62
6%	450°C	7	7	33
9%	450°C	7	7	25

De acordo com as propriedades descritas acima, os catalisadores contendo 6 e 9% de V_2O_5 , calcinados a 250 e 450°C , respectivamente, apresentam menores tamanhos de cristalitos, sendo que os de fase rutilo, são maiores que a anatásio e bruquita. Nestas amostras foi verificada a predominância de TiO_2 na forma anatásio através dos difratogramas de raios-X.

O tamanho destes cristalitos aumenta na amostra 6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ calcinada a 450°C , onde a proporção da fase rutilo passa a ser superior a de anatásio (ver Figura 22).

Para o TiO_2 puro os cristalitos são ainda maiores, pois a fase rutilo é predominante no material.

Efeito da Temperatura de Calcinação

Os difratogramas das amostras 6% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ preparados pelo processo sol-gel, calcinadas em diferentes temperaturas estão mostrado na Figura 23. Observa-se a modificação da estrutura cristalográfica do TiO_2 de predominantemente anatásio em temperaturas inferiores a 300°C para a forma totalmente rutilo a 600°C . Esta evolução estrutural da titânia também está relacionada com a preparação do sol precursor da titânia em pH muito ácido, que leva a formação de uma maior quantidade de defeitos na estrutura anatásio [66], proporcionando a já referida diminuição da temperatura de transição para a fase rutilo [48]. Além disso, a vanadia existente no material também colabora para este decréscimo da temperatura de transição [26,93]

Em nenhum dos difratogramas foram verificadas fases relacionadas ao V_2O_5 cristalino. Porém, resultados de espectroscopia Raman que serão discutidos na próxima seção, mostraram a presença de modos vibracionais referentes a vanadia cristalina nos catalisadores calcinados a 500 e 600°C . Isto mostra que os cristalitos formados nestas amostras, possuem dimensões inferiores a 5 nm , uma vez que este é o limite inferior de detecção de estruturas cristalinas pela técnica [13]. A formação de vanadia cristalina está relacionada com contração da estrutura porosa e a diminuição da área superficial discutidas nos itens 3.1.1 e 3.1.2 que provocam a diminuição da dispersão do vanádio na superfície da titânia e favorecem a formação de “clusters” e cristais de V_2O_5 [26].

O aumento do tamanho dos cristalitos de TiO_2 com a elevação da temperatura de calcinação, como pode ser verificado na Tabela VII ocorre devido à progressiva transição da fase anatásio para a rutilo [48].

Figura 23 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função da temperatura de calcinação, dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 e preparados pelo processo sol-gel.

Tabela VII - Tamanho de partículas do sistema 6% V₂O₅/TiO₂ preparado pelo método sol-gel em diferentes temperaturas de calcinação.

6%V ₂ O ₅ /TiO ₂ Temperatura de Calcinação	Tamanho de Partícula (nm) (±2nm)		
	Bruquita	Anatásio	Rutilo
250 ⁰ C	4	5	20
450 ⁰ C	7	7	33
500 ⁰ C	-	32	58

Método de Impregnação

Os difratogramas de raios-X do sistema V₂O₅/TiO₂ preparado pelo método de impregnação e calcinado a 450⁰C, Figura 24, apresentam picos referentes às formas anatásio e rutilo do TiO₂, com predomínio da primeira. Nenhuma modificação da estrutura cristalográfica da titânia ocorre com o aumento do teor de vanádio.

Nas amostras contendo 6 e 9% de vanádio surgem picos de V₂O₅ na forma cristalina. Este resultado está de acordo com os valores determinados por Bond et al. [91] e Grzybowska-Swierkosz [26] para o limite da formação da monocamada de espécies de vanádio dispersas sobre a titânia (Degussa P-25, 50 m²/g), que está entre 3,1 a 4,0 % em massa de V₂O₅. Para teores maiores (6 e 9%) os grupos superficiais de vanádio tornam-se cada vez mais próximos até formarem “clusters” e V₂O₅ na forma cristalina [26].

Figura 24 - Evolução dos padrões de difratometria de raios-X, em função do teor de vanádio, dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , preparados pelo método de impregnação e calcinados a $450^\circ C$.

O tamanho dos cristalitos de V_2O_5 é superior ao da titânia e aumenta com a elevação do teor de vanádio no material, como pode ser observado pela Tabela VIII.

Os cristalitos do TiO_2 nas duas formas cristalográficas praticamente não modificam seu tamanho com a impregnação de vanádio. Isto porque neste método de preparação e na temperatura de calcinação empregada ($450^{\circ}C$) a interação vanádio-titânio é bem menor. A fase ativa é impregnada na superfície do suporte, sem alterar suas características estruturais, a não ser com tratamentos térmicos acima de $500^{\circ}C$, onde se inicia o processo de transformação da fase anatásio para a rutilo da titânia em presença da vanadia [26,93]. Além disso, o vanádio V superficial pode ser reduzido a vanádio IV e incorporado na matriz do TiO_2 .

Tabela VIII - Tamanho de cristalitos do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método de impregnação com diferentes teores de vanadia e calcinados a $450^{\circ}C$.

Catalisador % em massa de V_2O_5	Tamanho de Cristalitos (nm)($\pm 2nm$)		
	V_2O_5	Anatásio	Rutilo
0% (TiO_2 Degussa)	-	33	66
6%	83	36	62
9%	117	39	67

4.3 Espectroscopia Raman

Efeito do Teor de Vanádio

Os espectros Raman dos sistemas V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel e calcinados a $250^{\circ}C$ e $450^{\circ}C$ estão mostrados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. As análises foram feitas no intervalo de 600 a 1100 cm^{-1} e em função do teor de vanádio. O espectro do TiO_2 também está representado para a distinção entre os modos vibracionais de seus grupos característicos e os do vanádio superficial.

Uma representação esquemática dos grupos superficiais de vanádio foi mostrada no Capítulo 1, Figura 1, que poderá ajudar na visualização da conformação destes grupos, cujos modos vibracionais característicos originam as bandas de absorção descritas nesta análise de espectroscopia Raman.

Neste sistema, três bandas de absorção puderam ser identificadas. Uma relativamente estreita em 1030 cm^{-1} e duas outras largas nas regiões de 960 a 900 cm^{-1} e 850 a 770 cm^{-1} .

A banda ao redor de 1030 cm^{-1} caracteriza a frequência do modo vibracional de estiramento $\nu(V=O)$, pertencente ao grupo superficial vanadilo monomérico, no qual o vanádio está no estado de oxidação V^{4+} . Essa banda é detectada nesta região quando as amostras estão desidratadas. Com a adsorção de água ocorre o aumento do grau de desordem deste grupo, o qual afeta a vibração de estiramento das espécies $V=O$ [94]. Deste modo a banda diminui de intensidade, alarga-se e passa a ser observada na região de 900 a 1000 cm^{-1} , que é característica de grupos vanadilos hidratados [13,31,90,94-96].

As bandas observadas nas regiões de 900 - 960 cm^{-1} e 770 - 850 cm^{-1} identificam os modos vibracionais dos grupos vanadatos poliméricos, onde o vanádio se encontra no estado de oxidação V^{5+} . A frequência de vibração do modo vibracional de estiramento das ligações $V=O$ internas ao vanadato poliméricos está em 960 cm^{-1} ; das ligações $V=O$

terminais entre 915 e 955 cm^{-1} e dos modos de vibração angular das ligações O-V-O são aparecem no intervalo de 830 a 850 cm^{-1} [31].

Figura 25 - Espectro Raman dos catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ obtidos pelo método sol-gel, calcinados a 250°C .

Figura 26 - Espectro Raman dos catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ obtidos pelo método sol-gel, calcinados a 450°C .

Espectros Raman e no infravermelho dos grupos polivanadatos mostram que a posição e a intensidade dessas bandas independem do teor de hidratação da amostra [31,90,96].

Mesmo com o aumento do teor de vanádio no material, os dois grupos superficiais continuam presentes e não foram identificados modos vibracionais referentes a vanadia na forma cristalina. Isto indica a boa dispersão do vanádio na superfície da titânia e a existência do par redox V^{4+}/V^{5+} superficial. Estes resultados estão em acordo com resultados obtidos pela técnica de Difractometria de raios-X (item 4.2, Figuras 21 e 22).

Efeito da Temperatura de Calcinação

Os espectros Raman dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 calcinados até 500°C, mostrados na Figura 27, também apresentam as bandas características dos grupos vanadilos monoméricos e vanadatos poliméricos. Quando a temperatura é elevada para 600°C, nota-se a extinção da banda em 1028 cm^{-1} e o surgimento de uma em 995 cm^{-1} e outra em 705 cm^{-1} . Estas bandas são referentes aos modos vibracionais do V_2O_5 cristalino [30,90]. A banda mais intensa, em 995 cm^{-1} , ocorre devido ao modo vibracional de estiramento dos grupos $V=O$ $\nu(V=O)$ no cristal [96].

Estes resultados indicaram a boa dispersão do vanádio superficial para calcinação até 500°C, acima desta temperatura tanto a contração textural, observado através das isotermas, área superficial e porosidade (itens 4.1.1 e 4.1.2), a transição da fase cristalográfica da titânia, predominantemente anatásio para a fase rutilo, identificado pelas análises de DRX (item 4.2, Fig. 23), favoreceram para a diminuição da dispersão do vanádio na superfície da titânia.

Figura 27 - Espectro Raman dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , contendo 6% em massa de V_2O_5 , obtidos pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.

Método de Impregnação

Na Figura 28 estão mostrados os espectros Raman dos catalisadores obtidos pelo método de impregnação. Observa-se uma banda muito larga, porém pouco intensa, entre 750 e 1025 cm^{-1} no espectro do catalisador contendo 3% V_2O_5 . Esta banda é referente aos modos vibracionais dos grupos superficiais vanadilos e vanadatos. A aproximação entre estes dois grupos, devido à quase saturação da monocamada, como será discutido no final deste item, deve estar causando a interferência entre seus modos vibracionais fazendo com que as bandas alarguem e adicionem e não possam ser distinguidas.

Figura 28 - Espectro Raman dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , obtidos pelo método de impregnação, calcinados a $450^\circ C$.

O espectro de absorção Raman do sistema contendo 6% em massa de V_2O_5 , apresenta duas bandas, as quais estão sobrepostas à banda muito larga descrita acima, como pode ser vista na Figura 28. Uma delas é relativamente estreita e intensa, sendo vista em 994 cm^{-1} e a outra, é comparativamente mais larga e de menor intensidade, localizada em 703 cm^{-1} . As duas referem-se a modos vibracionais $\nu(V=O)$ do V_2O_5 na forma cristalina [15,30,31]. As mesmas bandas também são observadas no espectro do catalisador $9\%V_2O_5/TiO_2$, porém em maior intensidade. As bandas relativas aos grupos vanadilos e vanadatos são pouco intensas.

Estes resultados mostram uma progressiva diminuição da dispersão dos grupos superficiais de vanádio sobre a titânia em função do aumento do teor de vanádio nos catalisadores.

O método de impregnação parte de um suporte pronto, já com as características texturais determinadas pelo fabricante. Diferente do processo sol-gel onde a inserção do V_2O_5 pôde levar a uma ampliação da porosidade e área superficial e consequentemente a uma maior dispersão do vanádio, mesmo em concentrações relativamente altas (6 e 9%

em massa de V_2O_5). No método de impregnação existe um limite para que a quantidade de vanadia não ultrapasse a formação de uma monocamada, como já foi discutido (item 4.1.2). Nesta monocamada o vanádio encontra-se na forma de grupos vanadilos monoméricos e vanadatos poliméricos [30]. À medida que o limite da monocamada é atingido, os grupos vanadilos tornam-se cada vez mais próximos. Deste modo, a formação de vanadatos poliméricos é facilitada. Com a extrapolação da monocamada ocorre a formação de “clusters” e de óxido de vanádio na forma cristalina [30]. Isto deve ter ocorrido com os sistemas V_2O_5/TiO_2 obtidos pelo método de impregnação, analisado neste trabalho. Até 3% de V_2O_5 a dispersão do vanádio ainda não atingiu o limite da monocamada, calculada como sendo de 3,1 a 4,0% de vanadia sobre o suporte empregado [91,26]. Com 6% e 9% de V_2O_5 este limite foi ultrapassado e o vanádio passa a acumular como “clusters” e vanadia na forma cristalina. Estes resultados estão em acordo com os obtidos pelas técnicas de adsorção de N_2 a 77 K e DRX, itens 4.1 e 4.2, respectivamente.

4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

O íon paramagnético V^{4+} tem configuração eletrônica $3d^1$ e spin $S=1/2$. O spin nuclear do isótopo ^{51}V (abundância natural de 99,8%) é $I=7/2$. Portanto, oito componentes da estrutura hiperfina são esperados da interação dipolo-dipolo entre o momento magnético dos núcleos ^{51}V e o momento eletrônico.

Efeito do Teor de Vanádio

A Figura 29 mostra o espectro de EPR em banda Q, obtido a 77 K do catalisador 1% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método sol-gel e calcinado a 450°C. Nesta amostra, devido a menor quantidade vanádio e conseqüentemente de íons paramagnéticos, as interações hiperfinas puderam ser mais bem analisadas, por não estarem encobertas pelas interações dipolares.

O espectro identifica a presença de pelo menos três famílias de íons V^{4+} : duas delas caracterizadas por dois sinais estruturados (espécies A e B na Figura 29) sobrepostos a um sinal largo centrado em $g \approx 1,93$ (sinal C). As espécies A e B possuem uma interação hiperfina bem resolvida. Estes sinais estão associados à presença de íons de vanádio magneticamente isolados. A linha larga na forma de uma derivada de Lorentziana, que corresponde ao sinal C, surge devido à interação magnética entre íons V^{4+} , provavelmente constituídos por “clusters” ou pares V^{4+} muito próximos que sofrem interação dipolar, causando o alargamento da linha de EPR e encobrindo a estrutura hiperfina.

Espectros similares foram observados no sistema com maiores teores de vanádio (2, 3, 6 e 9%), bem como nos sistemas calcinados a 250°C. Porém não estão apresentados neste trabalho, pois com exceção do espectro da amostra contendo 1% de

V₂O₅, os demais foram obtidas apenas num intervalo de campo de 11800 a 12700 G para a verificação das interações hiperfinas.

Uma Hamiltoniana de spin, a qual inclui a interação hiperfina, pode ser usada para descrever o espectro de EPR do íon V⁴⁺:

$$H = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (49)$$

onde β é o magneton de Bohr, H_x , H_y e H_z são as componentes estáticas do campo magnético; S_x , S_y , S_z e I_x , I_y , I_z são os componentes dos operadores de spin eletrônico e nuclear, respectivamente, $g_{\parallel}$ e $g_{\perp}$ as componentes paralela e perpendicular do tensor $\mathbf{g}$, $A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$ são as componentes hiperfinas paralela e perpendicular do tensor $\mathbf{A}$.

Os espectros experimentais dos catalisadores V₂O₅/TiO₂ foram analisados pela resolução numérica da Hamiltoniana de spin (equação 49), através do uso de formas de linhas Lorentzianas. O melhor ajuste foi encontrado para os parâmetros da Hamiltoniana de spin sumarizados na Tabela IX.

Figura 29 - Espectros de EPR em banda Q, experimental e simulado, do catalisador 1%V₂O₅/TiO₂ preparado pelo processo sol-gel e calcinado a 450⁰C.

A análise dos parâmetros dos sinais A e B mostram que as espécies diferem entre si, principalmente no valor das constantes hiperfinas ($A_{\parallel}$ e $A_{\perp}$), sendo que as da espécie A são maiores. O fato dos espectros EPR das duas amostras apresentarem $g_{\parallel} > g_{\perp}$ e

$A_{\parallel} > A_{\perp}$ para ambas as espécies sugere que os íons V^{4+} , associados aos sinais A e B, estão localizados em sítios de simetria octaédrica, substituindo íons Ti^{4+} dentro da matriz da titânia na forma rutilo [41,98-105] (o raio iônico dos íons Ti^{4+} e V^{4+} em um campo cristalino octaédrico hexacoordenado são $r=0,69 \text{ \AA}$ e $0,59 \text{ \AA}$ respectivamente [41]). Isto pode ocorrer devido ao fato que o TiO_2 na forma rutilo é tetragonal, com dois íons Ti^{4+} por cela unitária, onde cada íon está circundado por seis átomos de oxigênio. Portanto, existem dois íons Ti^{4+} , cujas posições podem ser ocupadas por íons V^{4+} substitucionais [96].

Tabela IX - Parâmetros da Hamiltoniana de Spin dos íons V^{4+} que produziram o melhor ajuste dos espectros de EPR dos catalisadores com 1% de V_2O_5 , preparado pelo método sol-gel e calcinados a $450^{\circ}C$.

1% V_2O_5/TiO_2	Sinal	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel}$ (G)	$A_{\perp}$ (G)
$450^{\circ}C$	A	1,956	1,901	152,37	39,25
	B	1,953	1,905 – 1,910	141,30	25 - 39
	C		1,926		

Uma interpretação alternativa, onde os íons V^{4+} isolados estariam localizados em sítios intersticiais da estrutura rutilo, pode ser descartada, uma vez que estes íons estariam num campo cristalino ortorrômbico e seus espectros de EPR apresentariam $g_z < g_x < g_y$ [102]. Outra alternativa na qual os íons V^{4+} estariam localizados no TiO_2 na forma anatásio não é válida, pois neste caso os parâmetros de EPR para os íons deveriam ser $g_{\parallel} < g_{\perp}$ [12, 13,93, 104,105].

Como visto acima, a análise dos parâmetros da Hamiltoniana de spin fornece informações sobre o ambiente do íon vanádio. Em uma aproximação empírica, Davidson e Che [41] usaram o cálculo de $g_{iso} = (g_{\parallel} + 2g_{\perp})/3$ e $A_{iso} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$, para descreverem a geometria do campo ligante: (i) geometria do tipo α , para íons vanadilo numa simetria piramidal quadrada ou octaédrica distorcida axialmente, apresentando $g_{iso}=1,955-1,980$ e $A_{iso} = 80-120$ (ii) do tipo β para íons V^{4+} em uma geometria tetraédrica com valores de g_{iso} e A_{iso} intermediários aos das geometrias α e γ (iii) tipo γ

para íons V^{4+} numa simetria octaédrica distorcida, possuem $g_{iso}=1,920-1,950$ e $A_{iso} = 60-90$.

Como os valores calculados de g_{iso} e A_{iso} para o sistema 1% V_2O_5/TiO_2 foram relativamente baixos, como mostra a Tabela X, conclui-se que os íons V^{4+} magneticamente isolados estão submetidos ao campo ligante descrito pela geometria γ , onde o íon vanádio está localizado no centro de uma cela unitária rutilo, circundado por átomos de oxigênio numa estrutura octaédrica altamente distorcida.

Tabela X - Valores de g_{iso} e A_{iso} determinados a partir dos parâmetros da Hamiltoniana de spin dos íons V^{4+} dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel e calcinados a 450°C.

1% V_2O_5/TiO_2	Sinal	g_{iso}	A_{iso} (G)
450°C	A	1,919	77
	B	1,92	64 - 73

As Figuras 30 e 31 mostram os espectros de EPR, em banda X, para as amostras contendo 3, 6 e 9% em massa de V_2O_5 sobre o TiO_2 , calcinados a 250 e 450°C, respectivamente. Os espectros dos catalisadores contendo baixo teor de vanádio (3%) apresentam as mesmas interações devido as duas espécies magneticamente isoladas (sinais A e B) e a magneticamente interagente (sinal C) observada na Figura 29.

Os sinais associados às componentes paralelas do vanádio isolado (A e B) podem ser observados em todas as amostras, principalmente naquelas calcinadas a 250°C. Porém, a distinção entre estes dois sinais não é tão clara em banda X (Figuras 30 e 31) devido à elevada proporção de vanádio.

O sinal C, que corresponde aos pares de vanádio não isolados na superfície da titânia, foi observado em todas as amostras e aumenta de intensidade com a elevação do teor de vanádio nos catalisadores. A simulação do espectro possibilitou a determinação da largura de linha, determinada pico a pico, do sinal C como sendo 200 G para os catalisadores calcinados a 450°C e com baixo teor de vanádio e 250 G para o sistema

contendo 9% de V_2O_5 . Este sinal é sempre observado independentemente se o TiO_2 está na forma anatásio ou rutilo [12, 38, 41, 93, 85,96,98, 106].

Figura 30 - Espectros de EPR em banda X do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel, calcinados a $250^\circ C$ com diferentes teores de vanadia, 3,6 e 9%.

Figura 31 - Espectros de EPR em banda X do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel, calcinados a $450^\circ C$ com diferentes teores de vanadia, 3, 6 e 9%.

Nas Figuras 32 e 33 são apresentadas as variações de intensidade dos sinais A, B e C dos espectros de EPR, em função do aumento do teor de V_2O_5 , para os catalisadores

calcinados a 250⁰C e 450⁰C, respectivamente. Estes pontos foram determinados através da dupla integração dos espectros obtidos em banda Q.

As principais características podem ser resumidas como a seguir: primeiro, o sinal A é sempre maior do que o B nos catalisadores calcinados a 450⁰C e o contrário ocorre para os tratados a 250⁰C. Segundo, a intensidade dos sinais A e B elevaram-se com o aumento da concentração de vanádio até 6% nos sistemas calcinados a 450⁰C e até 2% nos tratados a 250⁰C, diminuindo em maiores concentrações. Em contraste, a intensidade do sinal C aumenta pouco com a elevação do teor de vanadia até 6% nos sistemas tratados a 450⁰C, porém um brusco aumento é observado para amostras com maior concentração de vanádio (9% de V₂O₅). Nos catalisadores calcinados a 250⁰C, a intensidade deste sinal eleva-se progressivamente com o aumento do teor na vanadia. Isto pode ser explicado assumindo-se que o número de íons V⁴⁺ magneticamente interagentes, existentes na superfície da titânia, cresce com o aumento da concentração de V₂O₅, ocasionando um alargamento dipolar da largura de linha devido ao forte acoplamento entre os íons V⁴⁺ vizinhos. O decréscimo da intensidade dos sinais A e B indicam que a quantidade de íons inseridos na matriz da titânia rutilo diminui com o aumento da concentração de vanádio.

Estes resultados são consistentes com os de DRX e espectroscopia Raman. Os difratogramas de raios-X mostraram que a quantidade de cristalitos com estrutura rutilo, os quais contribuem para os sinais A e B, decresce em relação aos na forma anatásio com o aumento de 6 para 9% de vanadia (Figura 22) nos catalisadores calcinados a 450⁰C. Nos sistemas tratados a 250⁰C (Figura 21), a titânia na forma anatásio é predominante em todos os catalisadores, o que justifica o decréscimo da intensidade dos sinais A e B a partir de uma menor concentração de vanadia (3%). Os espectros Raman mostraram a presença de grupos vanadilos superficiais, onde o vanádio está no estado de oxidação IV, mesmo para concentrações mais elevadas de vanádio.

Figura 32 - Evolução da intensidade dos sinais de EPR dos íons V^{4+} em função do teor de vanádio dos catalisadores calcinados a $250^\circ C$.

Figura 33 - Evolução da intensidade dos sinais de EPR dos íons V^{4+} em função do teor de vanádio dos catalisadores calcinados a $450^\circ C$.

A diminuição das intensidades dos sinais A e B no espectro EPR e o aumento da intensidade do sinal C com a elevação de 6 para 9% de vanadia nos sistemas calcinados a 450⁰C e a partir de 3% nos tratados a 250⁰C, indicam que não ocorreu a oxidação de V⁴⁺ para V⁵⁺ na superfície destes catalisadores. Mesmo com a elevação de teor de vanádio, este se encontra num estado altamente disperso na superfície da titânia, ou seja, na forma de grupos vanadilos monoméricos (V⁴⁺), como verificado pelas análises de Raman (Figuras 25 e 26).

Efeito da Temperatura de Calcinação

A Figura 34 mostra os espectros de EPR em banda X, obtidos a 77 K para os catalisadores contendo 6% em massa de V₂O₅, preparados pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.

Figura 34 - Espectros de EPR em banda X do sistema 6% V₂O₅/TiO₂ preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.

Os espectros apresentam os mesmos três sinais A, B e C resultantes das interações hiperfinas dos íons V^{4+} inseridos na matriz da titânia na forma rutilo e localizados em sítios substitucionais (sinais A e B) e a interação dipolar entre os íons V^{4+} constituídos por “clusters” ou pares muito próximos na superfície da titânia (sinal C).

Os espectros de EPR mostraram que ocorre uma inversão entre a intensidade dos sinais A e B, sendo o segundo predominante até 300°C ocorrendo a inversão em 450°C. Estes resultados estão de acordo com os obtidos para os catalisadores com diferentes teores de vanádio; os calcinados a 250°C apresentaram o sinal B com maior intensidade e nos calcinados 450°C, o sinal A predominava.

As intensidades dos sinais C e a soma dos sinais A+B foram determinadas pela dupla integração do espectro de EPR, obtidos em banda X e analisados em função da temperatura de calcinação, os resultados estão mostrados na Figura 35. Foi apresentada a soma dos sinais A e B, pois a partir de 450°C os sinais alargam-se e sua distinção não foi possível nos espectros.

Figura 35 - Evolução da intensidade dos sinais de EPR obtidos em banda X dos íons V^{4+} em função do teor de vanádio dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.

A intensidade do sinal A+B aumenta com o aumento da temperatura de calcinação e apresenta uma pequena queda em 600⁰C. Este resultado indica uma maior inserção dos íons V⁴⁺ na matriz da titânia na forma rutilo até 500⁰C. A elevação da temperatura de calcinação provoca a transformação cristalográfica da fase anatásio para a rutilo como foi discutido no item 4.2, contribuindo para este efeito. O decréscimo da intensidade do sinal em 600⁰C pode ser resultado do processo de sinterização do material que ocasionou a formação de cristalitos de V₂O₅, como foi verificado por espectroscopia Raman (item 4.3), diminuindo assim a quantidade de íons V⁴⁺ presentes no material.

Observa-se também um progressivo aumento na intensidade sinal C com a elevação da temperatura de calcinação do sistema. Isto está associado ao decréscimo de porosidade e área superficial ocasionado pelo aumento da temperatura como já discutidos no item 4.1.1 e 4.1.2. A contração textural do sistema V₂O₅/TiO₂ provoca uma maior proximidade entre os íons V⁴⁺, resultando numa interação dipolar mais intensa.

A elevação da temperatura de calcinação no sistema V₂O₅/TiO₂ ocasiona uma maior inserção de íons V⁴⁺ na matriz da titânia rutilo, bem como a proximidade entre os íons paramagnéticos superficiais, o que leva a oxidação para V⁵⁺ com a formação de V₂O₅ na forma da vanadatos poliméricos e vanadia cristalina.

Método de Impregnação

Os espectros de EPR em banda X, obtidos a 77 K dos sistemas catalíticos V₂O₅/TiO₂ preparados pelo método de impregnação com diferentes teores de vanádio, estão mostrados na Figura 36. As oito componentes da estrutura hiperfina não são identificadas em baixas quantidades de vanádio, começando se definir somente em 6% de V₂O₅. Isto ocorre porque a quantidade de íons V⁴⁺ existentes nas amostras deve ser muito pequena. Isto pode ser confirmado através da Figura 37, onde os espectros de EPR, obtidos nas mesmas condições experimentais, das amostras contendo 6% de V₂O₅ preparadas pelo método de impregnação e pelo processo sol-gel foram comparados.

Figura 36- Espectros de EPR em banda X do sistema V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método de impregnação, calcinados a $450^\circ C$ com diferentes teores de vanadia, 3, 6 e 9%.

Observa-se a baixa intensidade do espectro da amostra preparada por impregnação, em relação à amostra obtida pelo método sol-gel (Figura 37), o segundo é cerca de 30 vezes menos intenso que o primeiro. Estes resultados indicam que a grande maioria do vanádio inserido nos catalisadores preparados pelo método de impregnação não é paramagnética (V^{4+}), ou seja, pode estar no estado de oxidação V. As análises por espectroscopia Raman e Difractometria de Raios-X confirmam esta suposição, uma vez que os espectros Raman identificaram bandas referentes aos grupos vanadatos poliméricos (V^{5+}) e em maior intensidade ao V_2O_5 na forma cristalina. Os difratogramas de raios-X também mostraram a presença de vanadia cristalina nos catalisadores contendo 6 e 9%.

Figura 37 - Espectros de EPR em banda-X dos sistemas 6%V₂O₅/TiO₂ preparados pelo método de impregnação e pelo processo sol-gel.

As linhas presentes nos espectros de EPR das duas amostras não são coincidentes. Deste modo, a pequena quantidade de íons V⁴⁺ existentes nos catalisadores preparados pelo método de impregnação não está nos mesmos sítios que os íons presentes nas amostras obtidas pelo processo sol-gel. Provavelmente estes íons estejam distribuídos pela superfície da titânia na fase anatásio. Esses estão de acordo com diversos trabalhos de caracterização de sistema similares [38,93,95,105]. Esta hipótese é favorecida pela forma cristalográfica do suporte, predominantemente anatásio, a qual mantém a presença de vanádio no estado de oxidação IV na superfície do material.

4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Efeito do Teor de Vanádio

As energias de ligação dos principais picos dos espectros de XPS dos catalisadores preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 250 e 450⁰C, estão apresentados na Tabela XI. A quantidade de vanádio nas amostras contendo 1, 2 e 3% por ser muito pequena produziu espectros com razão sinal/ruído muito baixa, sendo os resultados inconcludentes.

Tabela XI - Resultados de XPS dos catalisadores V₂O₅/TiO₂ preparados pelo processo sol-gel e calcinados a 250 e 450⁰C.

% em massa de V ₂ O ₅	Temperatura de Calcinação	Energia de Ligação (eV)			Razão Atômica Superficial V/Ti
		O 1s	Ti p _{3/2}	V p _{3/2}	
6	250 ⁰ C	530,6 (80)	459,1	517,5	0,04
		532,3 (20)			
9	250 ⁰ C	530,2 (80)	459,3	516,8	0,09
		531,8 (20)			
6	450 ⁰ C	530,7 (78)	458,9	517,4	0,13
		532,2 (22)			
9	450 ⁰ C	530,5 (79)	459,3	517,1	0,20
		531,7 (21)			

Nota: Valores da energia de ligação (eV) do V 2p_{3/2} (eV) para algumas referências de óxidos de vanádio são: V₂O₅ 516,9 ; VO₂ 516,2 ; V₂O₃ 515,9 e V 512,4 [107].

Dois picos do nível 1s do oxigênio puderam ser distinguidos: a) um entre 530,2 e 530,7 eV e b) outro entre 531,7 e 532,2 eV. O número em parênteses corresponde à porcentagem atômica de cada contribuição dos picos O 1s. Estas energias de ligação são referentes às ligações $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ e OH^- , respectivamente, como mostram os trabalhos de Carley et al. [108] e Pouilleau et al. [109]. As energias de ligação para o Ti 2p_{3/2}, apresentadas na Tabela X, são típicas de titânio no estado de oxidação IV numa simetria octaédrica [110] e estão em acordo com a atribuição da energia de ligação de um dos picos do O 1s à ligação $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$. As presenças de espécies hidroxilas (OH) podem ser devido ao método de preparação dos catalisadores.

Com a elevação do teor de vanádio, nota-se uma tendência ao aumento da energia ligação. Estes resultados podem estar relacionados com a diminuição do tamanho dos cristalitos e a transformação cristalográfica de TiO_2 de rutilo para anatásio, no caso dos catalisadores calcinados a 450⁰C; como foi verificado a partir das análises de DRX (item 4.2, Tabela VI). Estudos realizados por Xia et al. [48] mostraram que o decréscimo do tamanho de nanocristais de titânia era acompanhado pelo deslocamento para maiores valores da energia de ligação do Ti 2p_{3/2}. O processo contrário, ou seja, o progressivo aumento do tamanho de cristalitos com a elevação da temperatura de calcinação, resulta num decréscimo da energia de ligação e na transformação da titânia na fase anatásio para a rutilo.

A energia de ligação do sinal V 2p_{3/2} corresponde a íons V^{5+} [107], porém não se descarta a existência de íons V^{4+} superficiais, os quais foram caracterizados por espectroscopia Raman (item 4.3, Figuras 32 e 33) na forma de grupos vanadilos monoméricos e por EPR através do sinal C devido à interação dipolar entre os íons V^{4+} presentes na superfície da titânia (item 4.4 Figura 36). Pelo fato das energias de ligação referentes aos íons V^{4+} e V^{5+} serem muito próximas, como pode ser visto na nota da Tabela XII, é bem provável que tenha ocorrido à sobreposição dos sinais.

A razão entre os átomos de vanádio e titânio superficial aumenta com a elevação do teor de vanadia. Estes resultados associados à elevação da área superficial, descritos no item 4.1.2, caracterizam o aumento da dispersão do vanádio superficial.

Nos catalisadores calcinados a 450⁰C a dispersão é menor do que nos tratados a 250⁰C, pois a razão superficial V/Ti é maior e os valores de área superficial são menores indicando uma maior proximidade entre os átomos superficiais.

Efeito da Temperatura de Calcinação

A Tabela XII mostra os resultados de XPS dos catalisadores 6%V₂O₅/TiO₂ preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas. Os picos do nível 1s do oxigênio puderam ser distinguidos, são referentes às ligações Ti⁴⁺-O e OH⁻ [108,109]. As energias de ligação para o Ti 2p_{3/2}, apresentadas na Tabela X, são típicas de titânio no estado de oxidação IV numa simetria octaédrica [110]. Nota-se uma tendência ao deslocamento para menores valores de energia do sinal Ti 2p_{3/2} com o aumento da temperatura de calcinação. Este resultado também pode estar relacionado com o aumento do tamanho de cristalitos de TiO₂ e a progressiva transformação da fase anatásio para rutilo [48].

Além disso, a alteração da energia de ligação do Ti 2p_{3/2} pode ser devido à formação de solução sólida dos íons vanádio na matriz da titânia [15,26-28, 111,112]. Este comportamento foi verificado por Briand [112] em sistemas contendo de 10 a 90% em massa de V₂O₅ sobre o TiO₂, tratado a 500⁰C. Seus estudos foram relacionados com outros realizados por Andersson [111], no qual o sinal de XPS do Ti 2p_{3/2} foi obtido para uma mistura mecânica V₂O₅ + TiO₂ sinterizado a 1100⁰C, os resultados foram comparados com TiO₂ puro. A temperatura aplicada é intermediária entre as de fusão de ambos os óxidos (V₂O₅ 690⁰C e TiO₂ 1830⁰C). Parte da titânia foi dissolvida na vanadia fundida formando uma solução sólida [112]. O decréscimo da energia de ligação do sinal Ti 2p_{3/2} do sistema VTiO foi atribuído à formação de uma solução sólida vanádio titânio [111,112].

A formação de uma solução sólida semelhante a sugerida por Andersson [111] e Briand [112] pode ter ocorrido nos sistemas 6%V₂O₅/TiO₂. Isto fica claro quando se observa a transformação de fase do TiO₂ de anatásio para rutilo com o aumento da temperatura de calcinação, como foi verificado através dos difratogramas de raios-X

apresentados no item 4.2, Figura 30. Além disso, os resultados de EPR também confirmam esta hipótese através da verificação da progressiva inserção de íons V^{4+} na matriz da titânia na fase rutilo com a elevação da temperatura de calcinação (item 4.4, Figura 42).

Tabela XII - Resultados de XPS dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.

Temperatura de Calcinação °C	Energia de Ligação (eV)			Razão Atômica Superficial V/Ti
	O 1s	Ti $p_{3/2}$	V $p_{3/2}$	
250	530,6 (80)	459,1	517,5	0,04
	532,3 (20)			
350	530,6 (68)	459,3	517,6	0,09
	532,0 (32)			
450	530,7 (78)	458,9	517,6	0,13
	532,2 (22)			
500	530,3 (90)	458,7	517,0	0,27
	531,8 (10)			
600	530,3 (86)	458,6	517,1	0,34
	531,7 (14)			

A energia de ligação do V $2p_{3/2}$ caracteriza íons V^{5+} na superfície. Neste material tem-se evidência também de vanádio superficial tetravalente verificado pelas técnicas Raman e EPR (itens 4.3 e 4.4, respectivamente).

A dispersão da vanadia sobre a titânia como função da temperatura de calcinação pode ser verificada na Tabela XII. O crescente aumento da razão superficial entre V/Ti, junto com o decréscimo da área superficial (item 4.1.2, Tabela IV) indicam a progressiva diminuição da dispersão do vanádio superficial com o aumento da temperatura de calcinação.

Os resultados de espectroscopia Raman confirmam este fato. Até 450⁰C verificam-se modos vibracionais referentes a grupos superficiais bem dispersos de vanádio, os vanadilos monoméricos e vanadatos poliméricos (Figura 34). Em 500⁰C os espectros Raman mostram a presença de modos vibracionais de V₂O₅ cristalino. Nesta temperatura de calcinação, devido aos efeitos de sinterização do material as espécies de vanádio superficiais estão sendo agrupadas na forma de “clusters” e de V₂O₅ cristalino.

Método de Impregnação

Os resultados de XPS dos catalisadores preparados pelo método de impregnação, com diferentes teores de vanádio e calcinados a 450⁰C, estão mostrados na Tabela XIII. As energias de ligação dos picos do O 1s referem à ligações Ti⁴⁺-O e grupos hidroxilas, respectivamente. Os valores da energia de ligação do nível Ti 2p_{3/2} correspondem ao titânio em coordenação octaédrica distorcida. Nota-se a mesma tendência ao deslocamento para menores energias de ligação com o aumento do teor de vanádio, como já observado no sistema obtido via sol-gel. Estas características também devem estar associadas com aumento do tamanho dos cristalitos de TiO₂ como foi mostrado nos resultados de DRX (Tabela VIII) [48].

Tabela XIII - Resultados de XPS dos catalisadores V₂O₅/TiO₂ preparados pelo método de impregnação e calcinados a 450⁰C.

% em massa de V ₂ O ₅	Energia de Ligação (eV)			Razão Atômica Superficial V/Ti
	O 1s	Ti p _{3/2}	V p _{3/2}	
6	530,7 (84)	459,4	517,1	0,18
	532,0 (16)			
9	530,5 (88)	459,2	516,9	0,20
	532,1 (12)			

A energia de ligação do pico V 2p_{3/2} corresponde ao V⁵⁺. De acordo com os resultados de Espectroscopia Raman e EPR a presença de vanádio tetravalente superficial se dá em quantidades bastante pequenas.

O pequeno aumento da razão superficial V/Ti (Tabela XIII) associado à tendência à diminuição da área superficial (item 3.2.1, Tabela IV) indicam o decréscimo da dispersão da vanadia com o aumento de seu teor.

4.6 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

As análises dos espectros de absorção na borda K dos átomos de Ti e V foram feitas nas regiões que antecedem a borda de absorção. A interação entre os fótons de raio-X, que possuem energia próxima a energia de ligação dos elétrons dos níveis mais internos, provocam transições destes elétrons para estados ligados do átomo do metal, originando um espectro característico chamado de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) na vizinhança da borda de absorção.

4.6.1 Borda K do Titânio

Efeito do Teor de Vanádio

A Figura 38 mostra os espectros XANES da borda K do Ti do sistema V_2O_5/TiO_2 obtido pelo processo sol-gel e do TiO_2 puro, nas formas anatásio e rutilo, usados como referências.

Os três picos denotados por A_1 , A_2 e A_3 , na região de pré-borda do Ti (≈ 18 eV antes do pico da borda principal), ocorrem devido à transição dos níveis de energia $1s$ para o $3d$ dos orbitais moleculares [113]. Esta transição é proibida pela regra de seleção dipolar, mas torna-se permitida quando ocorre uma mistura dos orbitais $p-d$ em um sítio sem simetria de inversão. Como no caso do Ti localizado em um tetraedro tipo TiO_4 , originado apenas um pico na pré-borda ou, como na titânia nas formas anatásio, rutilo e bruquita que apresentam simetria octaédrica distorcida e possuem três picos (A_1 , A_2 e A_3) na região de pré-borda [85,115].

Como podem ser observadas na Figura 38, as transições antes da borda de absorção são semelhantes entre os catalisadores e quando comparados com as

referências, indicam que o átomo de titânio apresenta simetria octaédrica distorcida, confirmando os resultados obtidos pela técnica de XPS (item 4.5, Tabela XII). Nota-se apenas uma diferença de intensidade, que pode ser devido à anisotropia das ligações Ti-O que é maior para a fase rutilo (0,044) do que a fase anatásio (0,027) [85]. Além destas transições, pode-se observar a existência de um "ombro" na subida da borda de absorção e logo após tem-se três picos, devido ao fenômeno de difusão múltipla dos átomos localizados nas primeiras esferas de coordenação ao redor do átomo de titânio.

Figura 38 - Espectro XANES na borda K do Ti das fases anatásio e rutilo utilizadas como referências e dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel com diferentes teores de vanádio.

O aumento do teor de vanádio nos catalisadores, bem como a temperatura de calcinação, causam mudanças nas características das transições próximas e depois da borda de absorção do titânio. O espectro do catalisador calcinado a $250^\circ C$ assemelha-se ao da referência na fase anatásio. Já o espectro do TiO_2 puro tratado a $450^\circ C$ é similar ao da referência na fase rutilo. Com 6% em massa de V_2O_5 observa-se uma diferenciação do espectro do TiO_2 na forma rutilo e o catalisador contendo 9% de

vanadia apresenta espectro semelhante à titânia na fase anatásio. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por DRX, onde foi observado o predomínio da fase anatásio nos sistemas calcinados a 250⁰C (Figura 21) e a evolução de um suporte predominantemente rutilo para um anatásio com o aumento do teor de vanádio nos catalisadores calcinados a 450⁰C (Figura 22).

A quantidade das fases TiO₂ rutilo e anatásio nas amostras foram calculadas semi-quantitativamente fazendo-se uma combinação linear entre os espectros destas fases e comparando-os com os das amostras caracterizadas. O resultado desta análise está mostrado na Tabela XIV. Uma perfeita combinação linear entre os espectros não foi possível devido a presença da fase bruquita do TiO₂.

Tabela XIV - Porcentagem das fases rutilo e anatásio determinadas a partir da análise dos espectros de absorção de raios-X, dos sistemas V₂O₅/TiO₂ preparados pelo processo sol-gel com diferentes teores de vanádio.

V ₂ O ₅ /TiO ₂ % de V ₂ O ₅	Rutilo (%) (± 5%)	Anatásio (%) (± 5%)
6% 250 ⁰ C	30	70
9% 250 ⁰ C	30	70
0% 450 ⁰ C	100	0
6% 450 ⁰ C	50	50
9% 450 ⁰ C	10	90

Observa-se a manutenção da forma cristalográfica do TiO₂, com predomínio da fase anatásio em relação a rutilo, quando os catalisadores são calcinados a 250⁰C, mesmo com o aumento da concentração de vanádio. Já no material calcinado a 450⁰C fica evidente a evolução estrutural de um suporte predominantemente na forma rutilo para um anatásio com a elevação do teor de vanádio. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por difratometria de raios-X para os mesmos sistemas, a menos da fase bruquita.

Efeito da Temperatura de Calcinação

A Figura 39 mostra os espectros XANES da borda K do Ti dos catalisadores 6%V₂O₅/TiO₂ preparados pelo processo sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas. Os espectros do TiO₂ nas fases anatásio e rutilo também estão mostrados para comparação. Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação o espectro torna-se mais semelhante ao TiO₂ na forma rutilo. Este resultado também foi confirmado através da análise semiquantitativa dos espectros e mostradas na Tabela XV.

Figura 39 - Espectro XANES na borda K do Ti das fases anatásio e rutilo utilizadas como referência e dos catalisadores 6% V₂O₅/TiO₂ preparados pelo método sol-gel com diferentes temperaturas de calcinação.

Os difratogramas de raios-X deste material também apresentam a mesma evolução estrutural de TiO₂ predominantemente anatásio para totalmente rutilo com o progressivo aumento da temperatura de calcinação.

Tabela XV - Porcentagem da fase rutilo e anatásio presente nos sistemas 6% V₂O₅/TiO₂, determinadas a partir da análise dos espectros de absorção de raios-X.

6%V ₂ O ₅ /TiO ₂	Rutilo (%)	Anatásio (%)
Temperatura de Calcinação	(± 5%)	(± 5%)
250°C	30	70
350°C	40	60
450°C	50	50

Método de Impregnação

O espectro XANES da borda K do Ti do catalisador 9% V₂O₅/TiO₂ está mostrado na Figura 40. O espectro obtido é idêntico ao da referência do TiO₂ na forma anatásio. A sobreposição entre os espectros é perfeita e indica a predominância desta fase (100%). O resultado de DRX (item 4.2, Figura 24) mostra a mesma característica, porém nota-se a presença, em pequena proporção, de TiO₂ na forma rutilo.

Figura 40 - Espectro XANES na borda K do Ti da fase anatásio utilizada como referência e do catalisador 9% V₂O₅/TiO₂ preparado pelo método de impregnação.

4.6.2 Borda K do Vanádio

Efeito do Teor de Vanádio

A Figura 41 mostra os espectros XANES da borda K do V dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo processo sol-gel e com diferentes concentrações de vanádio.

A posição da borda de absorção está localizada em 5484,7 eV. A transição observada em aproximadamente 12,6 eV antes da borda corresponde à região de pré-borda. Após a borda de absorção, verifica-se a presença de outros três picos no espectro do V_2O_5 cristalino e apenas dois nos espectros dos catalisadores.

Assim como no espectro XANES da borda K do Ti, o átomo de vanádio também apresenta um pico característico na região de pré-borda. O pico A, observado em todas as amostras de catalisadores e no V_2O_5 cristalino usado como referência, é atribuído à transição dipolar proibida 1s-3d [86]. Esta transição não é observada nos casos da existência de uma simetria contendo unidades octaédricas regulares como no caso da fase VO, que contém unidades VO_6 com centro de inversão. Quando a simetria dos ligantes é diminuída de O_h , o centro de inversão é quebrado, como nos compostos V_2O_3 , V_4O_7 e V_2O_4 , os quais apresentam grupos VO_6 distorcidos e também no V_2O_5 , que apresenta uma simetria piramidal distorcida com unidades do tipo VO_5 . Neste caso, a transição dipolar torna-se permitida devido a uma combinação dos orbitais 3d-4p e uma sobreposição dos orbitais metálicos 3d com os orbitais 2p do ligante (oxigênio) [86].

De acordo com estudos realizados por Wong et al. [86] a intensidade e a energia da transição 1s-3d varia linearmente e de forma crescente com a distorção do sítio de simetria perfeitamente octaédrica do átomo de vanádio, bem como com seu estado de oxidação [86].

Na Tabela XVI, os valores de energia e intensidade da transição 1s-3d foram determinados a partir dos espectros XANES da borda K do V dos catalisadores e das referências V_2O_5 e V_2O_4 .

Como podem ser observados na Tabela XVI, os valores de energia e intensidade

das transições 1s-3d dos catalisadores são maiores do que o V_2O_4 e menores do que o V_2O_5 . Os resultados obtidos das análises de Espectroscopia Raman e EPR, identificaram a presença de vanádio no estado de oxidação IV e V (este último somente caracterizado por Raman). Os valores apresentados na Tabela XVI mostram que os espectros XANES podem ser resultantes dos espectros de vanádio nos dois estados de oxidação e em sítios de simetria octaédrica distorcida e piramidal distorcida. O aumento da concentração de vanadia e/ou a redução da temperatura de calcinação favorecem a presença de uma quantidade maior de vanádio no estado de oxidação IV e em sítios octaédrico distorcidos.

Figura 41 - Espectro XANES na borda K do átomo de V dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 obtidos pelo método sol-gel com diferentes teores de vanádio e da fase V_2O_5 cristalina utilizada como referência.

Quanto às transições existentes após a borda de absorção, os espectros apresentados pelos catalisadores diferem do V_2O_5 na forma cristalina (Figura 41). A menor amplitude, intensidade e número de picos comparados com a referência podem estar ligados a uma maior variação da estrutura eletrônica dos átomos de vanádio nestes materiais [115]. Este fato também está em acordo com a existência de vanádio nos dois estados de oxidação e nas duas simetrias discutidas acima.

Tabela XVI - Análise do pré-pico referente a transição 1s-3d dos espectros XANES dos catalisadores preparados pelo método sol-gel.

Amostras	Energia (eV)	Intensidade (u.a.)
V ₂ O ₄	5471,1	0,28
V ₂ O ₅	5472,2	0,47
6% V ₂ O ₅ - 250°C	5471,6	0,37
9% V ₂ O ₅ - 250°C	5472,1	0,36
6% V ₂ O ₅ - 450°C	5472,0	0,41
9% V ₂ O ₅ - 450°C	5471,7	0,39

Efeito da Temperatura de Calcinação

A Figura 42 mostra os espectros XANES das amostras contendo 6% de V₂O₅ preparadas pelo processo sol-gel e calcinadas em diferentes temperaturas. Os espectros apresentam um pré-pico semelhante à fase V₂O₅ cristalina.

Figura 42 - Espectro XANES na borda K do átomo de V dos catalisadores 6%V₂O₅/TiO₂ obtidos pelo método sol-gel calcinados em diferentes temperaturas e da fase V₂O₅ cristalina utilizada como referência.

Tabela XVII - Análise do pré-pico referente a transição 1s-3d dos espectros XANES dos catalisadores preparados pelo método sol-gel calcinados em diferentes temperaturas.

Amostras	Energia (eV)	Intensidade (u.a.)
V ₂ O ₄	5471,1	0,28
6% V ₂ O ₅ - 250°C	5471,6	0,37
6% V ₂ O ₅ - 350°C	5471,7	0,38
6% V ₂ O ₅ - 450°C	5472,0	0,41
V ₂ O ₅	5472,2	0,47

Na Tabela XVII pode-se confirmar um aumento da intensidade do pico referente à transição 1s-3d, bem como o deslocamento para maiores energias com o aumento de temperatura de calcinação. Os valores são mais próximos da referência V₂O₄ (V⁴⁺ com simetria octaédrica distorcida) quando o sistema é calcinado em menor temperatura. A não coincidência destes valores pode estar associada a presença de um misto de V⁴⁺ e V⁵⁺ nas respectivas simetrias, sendo que a quantidade do primeiro é superior ao segundo. Com o aumento da temperatura de calcinação a intensidade e a energia aproximam-se dos valores encontrados para o V₂O₅ (V⁵⁺ com simetria piramidal distorcida). Este deslocamento pode estar ocorrendo devido à oxidação parcial de átomos de vanádio com valência V⁴⁺ para os com valência V⁵⁺, bem como a evolução de um sítio de simetria octaédrica distorcida para uma piramidal distorcida [86,116].

Com relação à região após a borda, verifica-se que todas as amostras apresentam transições que diferem significativamente da fase V₂O₅ cristalina, caracterizando a variação da estrutura eletrônica dos átomos de vanádio nestes materiais [115].

Método de Impregnação

A Figura 43 mostra os espectros XANES na borda K do V do catalisador 9% V₂O₅/TiO₂ preparado pelo método de impregnação e da fase V₂O₅ cristalina utilizada como referência. Observa-se que os espectros são bastante semelhantes entre si, com alguma diferença na intensidade dos picos existentes na região após a borda de absorção.

O valor da energia onde ocorre a transição 1s-3d é de 5472,2 eV e a intensidade é 0,47 u.a.. Estes valores são praticamente iguais aos observados na fase cristalina V_2O_5 , indicando que o vanádio presente no catalisador preparado pelo método de impregnação está no mesmo estados de oxidação e simetria da referência no estado cristalino.

A região após a borda de absorção apresenta os três picos vistos no espectro XANES do V_2O_5 cristalino, porém em menor intensidade. Este resultado está associado a um maior grau de desordem entre o comprimento das ligações V-O do catalisador com relação à referência V_2O_5 [115]. Deste modo, o vanádio no estado de oxidação V existente nos catalisadores preparados pelo método de impregnação apresenta a mesma simetria piramidal que a da vanadia cristalina, no entanto muito mais distorcida.

Figura 43 - Espectro XANES na borda K do átomo de V do catalisador 9% V_2O_5 /TiO₂ obtido pelo método de impregnação e da fase V_2O_5 cristalina utilizada como referência.

As análises de espectroscopia Raman e EPR também caracterizaram a predominância de V^{5+} nas amostras preparadas pelo método de impregnação. O vanádio se encontra na forma de grupos vanadatos poliméricos e em menor proporção de cristalitos de V_2O_5 . A forma amorfa do vanádio talvez esteja caracterizando a estrutura tetragonal altamente distorcida.

Os espectros XANES do sistema V_2O_5/TiO_2 obtido pelo processo sol-gel mostram que o vanádio se apresenta como um misto de V^{4+} numa estrutura octaédrica distorcida e V^{5+} numa estrutura piramidal distorcida, sendo que a proporção de uma em relação à outra é função do teor de vanádio e da temperatura de calcinação. Já o mesmo sistema preparado pelo método de impregnação, o vanádio se encontra predominantemente no estado de oxidação V e numa estrutura piramidal altamente distorcida.

4.7 Conversão do Metanol

Os testes catalíticos foram realizados frente à reação de conversão do metanol, cujas etapas e produtos da reação catalisada, estão mostradas no Capítulo 1, Figura 2. O sistema catalítico empregado está esquematizado no Capítulo 2, Figura 16. Os testes foram feitos de forma que a temperatura de reação não ultrapassasse a temperatura de calcinação do catalisador. Desta maneira garantiu-se que as características texturais e estruturais das amostras fossem mantidas. As injeções dos efluentes da reação catalisada, para a análise no cromatógrafo, eram feitos após 15 minutos do início da reação, pois este era o tempo necessário para se atingir o estado estacionário da conversão.

Efeito do Teor de Vanádio

As Figuras 44 e 45 mostram os resultados da conversão do metanol em função da temperatura de reação dos catalisadores preparados pelo método sol-gel, com diferentes teores de vanádio, calcinados a 250 e 450⁰C, respectivamente.

O TiO₂ puro é praticamente inerte com relação ao catalisador contendo vanádio. Nota-se uma pequena atividade a partir de 280⁰C da titânia calcinada a 450⁰C (Figura 45).

Observando-se as Figuras 44 e 45 vê-se que a conversão é proporcional ao teor de vanádio. Isto indica que o aumento da concentração de vanádio aumentou o número de sítios ativos superficiais. Este resultado está em acordo com os obtidos através das técnicas de caracterização textural e estrutural. A elevação do teor de vanádio nos catalisadores preparados pelo método sol-gel levou a ampliação da área superficial, com isso manteve a boa dispersão do vanádio superficial na forma de grupos superficiais vanadilos monoméricos (V⁴⁺) e vanadatos poliméricos (V⁵⁺).

Figura 44 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação, após 15 minutos de reação, com uso dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 , preparados pelo método sol-gel e calcinados a 250°C.

Figura 45 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação, após 15 minutos de reação, com uso dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel e calcinados a 450°C.

A Figura 46 mostra a seletividade do catalisador contendo 9% em massa de V_2O_5 sobre a titânia em função conversão do metanol. Os produtos da oxidação catalítica do metanol foram o formaldeído (CH_2O), formiato de metila ($HCOOCH_3$) e em menor proporção CO e CO_2 . As demais composições, preparadas pelo método sol-gel, também apresentaram os mesmos produtos da conversão do metanol. Com base nestes resultados da seletividade catalítica, as etapas do processo de conversão do metanol sobre a superfície do sistema V_2O_5/TiO_2 foram propostos como mostrado a seguir:

Nota-se na Figura 46 que até temperatura de reação de próxima de $225^\circ C$ a formação de formiato de metila é superior a do formaldeído. Com o aumento da temperatura a quantidade de formiato de metila passa a diminuir e a de formaldeído a aumentar. A $230^\circ C$ igualam-se e acima deste valor o formaldeído torna-se o principal produto, com aproximadamente 100% de seletividade a partir de $300^\circ C$.

Figura 46 - Produtos da conversão do metanol com uso do catalisador 9% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método sol-gel e calcinado a $450^\circ C$.

Efeito da Temperatura de Calcinação

A Figura 47 mostra os resultados da conversão do metanol em função da temperatura de reação dos catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 , preparados pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas. Observa-se também um crescimento exponencial da porcentagem de conversão do metanol em função da temperatura de reação.

Figura 47 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação com uso de catalisadores 6% V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método sol-gel e calcinados em diferentes temperaturas.

Os catalisadores calcinados a 350 e 450°C são os que apresentam as maiores conversões, sendo estas bem próximas, de 32% a uma temperatura de reação de 350°C. Com o aumento da temperatura de calcinação a conversão cai progressivamente indo de 29% para o catalisador calcinado a 500°C para 16% no sistema tratado a 600°C. Estas características estão relacionadas com a perda das propriedades texturais e estruturais

apresentadas devido ao aumento da temperatura de calcinação. Este aumento provocou o colapso da estrutura, diminuindo a área superficial e a porosidade do material, como foram analisados nos itens 4.1.1 e 4.1.2. Isso reduz a difusividade dos produtos e reagentes e diminui o número de sítios ativos para a reação em questão. Como foi discutido na secção de EPR (item 4.4), o aumento da temperatura de calcinação levou ao progressivo aumento da inserção de íons V^{4+} na matriz da titânia na forma rutilo com, bem como a formação de “clusters” e a formação de cristais de V_2O_5 .

Método de Impregnação

A Figura 48 mostra o resultado da conversão do metanol em função da temperatura de reação, dos catalisadores preparados pelo método de impregnação, com diferentes teores de vanádio e calcinados a 450°C . A conversão do metanol apresenta um aumento exponencial com a elevação da temperatura de reação.

Figura 48 - Conversão do metanol em função da temperatura de reação, com uso de catalisadores V_2O_5/TiO_2 preparados pelo método impregnação e calcinados a $450^{\circ}C$.

O suporte comercial também é praticamente inerte com relação ao catalisador contendo vanádio e apresenta apenas uma pequena atividade a partir de $300^{\circ}C$.

Observa-se que a atividade catalítica para a conversão do metanol não é proporcional ao teor de vanádio. O catalisador contendo 2% em massa de V_2O_5 apresenta conversão, para as mesmas temperaturas de reação, superior aos sistemas contendo 3 e 6%. Isto pode estar ocorrendo devido à diminuição da dispersão do vanádio sobre a titânia, com o aumento do teor de vanádio. Como foi verificado pelas técnicas de DRX e espectroscopia Raman (itens 4.2 e 4.3, respectivamente) os sistemas contendo 6 e 9% de vanadia apresenta V_2O_5 na forma cristalina, indicando que nestes sistemas já não existe mais de uma monocamada formada por grupos de vanádio dispersos na superfície da titânia.

Os produtos da oxidação catalítica do metanol também foram o formaldeído, formiato de metila e em menor proporção CO e CO_2 . Os três compostos foram identificados como produtos das reações com todos os catalisadores preparados pelo método de impregnação.

A Figura 49 mostra os resultados da seletividade do catalisador contendo 9% de V_2O_5 em função da temperatura de reação. Diferente do catalisador obtido pelo método sol-gel, em baixas temperaturas a seletividade para formiato de metila é menor quando comparado ao catalisador preparado pelo método sol-gel (Figura 49), produzindo por volta de 50% de formiato e 50% de formaldeído. Com o aumento da temperatura de reação a formação de formaldeído eleva-se a aproximadamente 100% enquanto que a de formiato diminui. Este resultado também indica a boa seletividade ao formaldeído apresentada pelo catalisador em temperatura acima de $250^{\circ}C$.

Comparando os resultados de conversão do metanol dos catalisadores preparados pelos dois métodos, Figuras 45 e 48, nota-se que os valores obtidos para os sistemas obtidos por impregnação são similares aos apresentados pelos catalisadores preparados pelo método sol-gel. Principalmente quando se comparam os sistemas contendo 2% em massa de V_2O_5 em temperatura de reação acima de $280^{\circ}C$. Porém, nos sistemas obtidos

por impregnação a conversão não é proporcional ao teor de vanádio indicando que a dispersão da fase ativa no suporte não é boa para teores maiores a 2%.

Figura 49 - Produtos da conversão do metanol com uso do catalisador 9% V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método de impregnação e calcinado a $450^\circ C$.

Figura 50 - Conversão do metanol em função do tempo de reação, realizado a 300°C, com o uso de catalisadores 9% V₂O₅/TiO₂ preparados pelo método de impregnação e sol-gel.

A Figura 50 mostra a conversão do metanol em função do tempo de reação para catalisadores com 9% em massa de V₂O₅, obtidos pelo método de impregnação e pelo sol-gel.

Embora a conversão inicial para catalisadores obtidos por impregnação tenha sido superior aos preparados via sol-gel, a estabilidade deste foi inferior. Após 2h de reação, o catalisador preparado por impregnação reduz progressivamente sua atividade e após 5h está completamente desativado. Por outro lado, o catalisador obtido via sol-gel atingiu o equilíbrio conversão em 15min de reação (0,05h) e manteve sua atividade por pelo menos 10,5h.

4.8 Considerações Gerais

As propriedades texturais do sistema V_2O_5/TiO_2 puderam ser ampliadas pelo método sol-gel. O material apresentou área superficial e volume poroso mais elevado que o preparado pelo método de impregnação. A elevação do teor de vanádio ampliou ainda mais estas propriedades.

O método de preparação proporcionou a formação de suporte misto nas formas cristalográficas anatásio e rutilo. O predomínio de uma fase em relação à outra pôde ser modificado com o aumento do teor de vanádio e da temperatura de calcinação.

O vanádio pôde ser disperso na superfície da titânia na forma de vanadilos monoméricos (V^{4+}) e vanadatos poliméricos (V^{5+}), mesmo nas concentrações mais elevadas de vanádio (6 e 9% em massa de V_2O_5). A partir de calcinação a $500^{\circ}C$ ocorreu à formação de nanocristais de V_2O_5 devido à contração da estrutura porosa. Já para os catalisadores obtidos pelo método de impregnação o aumento do teor de vanádio diminuiu a dispersão dos grupos superficiais levando a formação de “clusters” e cristais de V_2O_5 .

Foram identificadas duas famílias de íons V^{4+} localizadas em sítios com simetria axial substituindo o Ti^{4+} na estrutura rutilo e uma de íons V^{4+} na forma de pares na superfície da titânia. O aumento da concentração de vanádio reduziu o número de íons V^{4+} inseridos na matriz da titânia rutilo, garantindo uma maior quantidade de íons superficiais. Já com a elevação da temperatura um maior número de íons V^{4+} passou a substituir os íons Ti^{4+} . Os catalisadores preparados por impregnação quase não apresentaram vanádio no estado de oxidação IV.

A razão entre os átomos V/Ti superficiais mostrou que o vanádio estava bem disperso sobre a titânia nos catalisadores obtidos pelo método sol-gel, mesmo em concentrações maiores de vanádio. O aumento da temperatura de calcinação reduziu esta dispersão. O aumento do teor de vanádio nos catalisadores obtidos por impregnação diminuiu a dispersão do vanádio superficial.

O vanádio apresentou-se basicamente em dois estados de oxidação (IV e V), em

sítios de simetria octaédrica distorcida e piramidal distorcida. O aumento do teor de vanádio favoreceu a presença de uma quantidade maior de espécies no estado de oxidação IV e em sítios octaédrico distorcidos. Já o efeito da elevação da temperatura de calcinação resultou no aumento de vanádio V e com simetria piramidal altamente distorcida. No mesmo sistema preparado pelo método de impregnação o vanádio se encontra predominantemente no estado de oxidação IV e numa estrutura piramidal altamente distorcida.

A atividade catalítica do sistema V_2O_5/TiO_2 preparado pelo método sol-gel aumentou com o teor de vanádio, em consequência do aumento dos sítios ativos e diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, devido aos processos de sinterização e da diminuição dos sítios ativos superficiais. Os catalisadores mostraram serem bastante seletivos para a produção ao formaldeído em elevada taxa de conversão do metanol. Apresentaram também uma excelente estabilidade catalítica. Já nos sistemas obtidos pelo método de impregnação, a atividade catalítica não foi proporcional à concentração de vanádio. Provavelmente este resultado ocorreu em função da má dispersão da fase ativa e a baixa porosidade. Este sistema também apresentou boa seletividade ao formaldeído, porém desativa rapidamente.

Capítulo 5 - Conclusões

A utilização do método sol-gel na preparação do sistema catalítico V_2O_5/TiO_2 , associado a diferentes teores de vanádio e temperaturas de calcinação, mostrou ser um processo vantajoso para um maior controle das características texturais, estruturais e da atividade catalítica em relação ao método de impregnação.

O vanádio foi bem disperso na superfície da titânia, na forma de grupos vanadilos monoméricos e vanadatos poliméricos, mesmo em elevados teores de vanádio.

A estrutura cristalográfica da titânia foi modificada através da temperatura de calcinação e pelo teor de vanádio.

Nos sistemas V_2O_5/TiO_2 obtidos pelo método de impregnação, os grupos superficiais de vanádio eram basicamente vanadatos poliméricos e V_2O_5 na forma cristalina. O suporte mantém suas características estruturais.

A atividade e seletividade catalítica foram praticamente as mesmas para os sistemas preparados pelos dois métodos. Porém, a estabilidade catalítica do sistema obtido via sol-gel foi superior ao do mesmo sistema preparado por impregnação.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

- [1] Zamaraev, K. I. – *Catalysis Today* – **35**, 3-13 (1997).
- [2] Thomaz, J. M. e Zamaraev, K. I. Ed. – “*Perspective in Catalysis: A Chemistry for the 21st Century*” – monograph, International Union of Pure and Applied Chemistry, Oxford (1992).
- [3] Zamararaev, K.I. - *Pure & Appl. Chem.* - vol. **68**, nº **2**, 357-366 (1996).
- [4] Kantcheva, M. M.; Hadjiivanov, K. I. e Klissurski, D. G. - *Journal of Catalysis* - **134**, 299-310 (1992).
- [5] Mori, K.; Miyamoto, A. e Murakami, Y. - *J. Phys. Chem.* – **88**, 2741-2744 (1984).
- [6] Nobbenhuis, M. G.; Hug, P.; Mallat, T. e Baiker, A. - *Appl. Catal.* - **108**, 163 (1984).
- [7] Dias, C. R.; Portela, M. F. e Bond, G. C. - *Journal of Catalysis* - **157**, 344-352 (1995).
- [8] Matralis, H. K., Papadopoulou, Ch., Kordulis Ch., A. A. Elquezabal e Corberam, V. C. - *Appl. Catal.* – **126**, 365-380(1995).
- [9] Eur. Pat. Appl. 8043119 (1980)
- [10] Ger. Offen. Appl. 3128956 (1981)
- [11] Narayana, K. V., Venkot Rao V. V. e Kanta Rao, P. - *Appl. Catal* - **150**, 269 (1997).
- [12] Centi, G.; Giamello, E.; Pinelli, D. e Trifirò, F., - *J. Catal.* - **130**, 220 (1991).
- [13] Chary, K. V. R.; Kishan, G.; Bhaskar, T. e Sivaraj, C. - *J. Phys. Chem. B* - **102**, 6792 (1998).
- [14] Saleh, R. Y.; Wachs, I. E.; Chan, S. S. e Chersich, C. C. - *J. Catal.* – **98**, 102(1986).
- [15] Bond, G. C. - *Appl. Catal. A* – **157**, 91-103(1997).
- [16] Sohn, J. R.; Cho, S. G.; Pal, Y. Il. e Hayashi, S. - *J. Catal.* – **159**, 170 (1996).

- [17] Sanati, M; Andersson, A.; Wallenberg, L. R. e Rebenstorf, B. - *Applied Catalysis A* - **106**, 51-72 (1993).
- [18] Reddy, B. M.; Ganash, I.; Padmanabha Reddy, E. - *J. Phys. Chem. B* - **101**, 1769-1774 (1997).
- [19] Matralis, H. K.; Ciardelli, M.; Ruwet, M.; Grange, P. – *J. Catal.* - **157**, 368 (1995).
- [20] Vejux, A. e Courtine, P. - *J. Solid State Chem.* - **23**, 93(1978).
- [21] Bond, G. C.; Sarkany, J. e Parfitt, G. D. - *J. Catal.* - **57**, 476 (1979)
- [22] Bosch, H. J.; Janssen, F. J. J. G.; van den Kerkhof, F. M. G.; Oldengiel, J.; van Ommens, J. G.; Ross e J. R. H. - *Appl. Catal.* - **25**, 239 (1986)
- [23] Mongkhonsi, T. e Kershenbaun, L. - *Applied Catalysis A* – **170**, 33-48 (1998).
- [24] Andersson, A. - *J. Catal.* - **76**, 144 (1982).
- [25] Hausinger, H.; Schmelz, H. e Knözinger, H. - *Appl. Catal.* - **39**, 267(1988).
- [26] Grzybowska-Swierkosz, B. – *Applied Catalysis A: General* – **157**, 263 (1997).
- [27] Courtine, P. e Bordes, E. – *Applied Catalysis A: General* – **157**, 45-65 (1997).
- [28] Wachs, I. E. e Weckhuysen, B. M. – *Applied Catalysis A* – **157**, 67-90 (1997).
- [29] Efstahiou, A. M. e Fliatura, K. – *Appl. Catal. B: Environmental* – **6**, 35-59 (1995).
- [30] Went, G. T.; Leu, L. J. e Bell, A. - *Journal of Catalysis* – **134**, 479-491 (1992).
- [31] Forzatti, C. C. P. e Busca, G. - *Journal of Catalysis* - **116**, 586-589 (1989).
- [32] Wachs, I. E.; Deo, G.; Weckhuysen, B. M.; Andreini, A.; Vuurman, M. A.; Boer, M. e Amiridis, M. D. - *Journal of Catalysis* - **161**, 211-221 (1996).
- [33] Schneider, M.; Duff, T. M.; Wildberger, M. e Baiker, A. - *Journal of Catalysis* - **147**, 500-514 (1994).
- [34] Brinker, C. J. and Scherer, G. W., - “*Sol-gel Science: the Physics of Chemistry of Sol-Gel Processing*” - Academic Press Limited (1993).
- [35] Menon, P. G. - *Chemical Reviews* - **94**, N^o. 4, 1021 (1994).
- [46] Haber, J.; Witko, M. e Tokarz, R. – *Applied Catalysis A: General* – **157**, 3 (1997).
- [37] Wachs, I. E.; Briand, L. E.; Jehng, J-M.; Burcham, L. e Gao, X. – *Catalysis Today* – **57**, 323-330 (2000).
- [38] Cavani, F.; Centi, G.; Foresti, E. e Trifirò, F. – *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. 1* – **84(1)**, 237-254 (1988).
- [39] Gregory, T. W.; Leu, L-J e Bell, A. – *J. Catal.* – **134**, 479-491 (1992).

- [40] Deo, G. e Wachs, I. E. – *J. Catal* - **129**, 307 (1991).
- [41] Davidson, A. e Che, M. – *J. Phys. Chem.* - **96**, 9909-9915 (1992).
- [42] Cauqui, M. A. e Rodríguez-Izquierdo, J. M. – *J. Non-Crystalline Solids* – **147&148**, 724-738 (1992).
- [43] Rodella, C. B.; Franco, R. W. A.; Magon, C. J.; Donoso, P.; Saeki, M. J.; Nunes, L. A.; Aegerter, M. A. e Florentino, A. O. - *Journal of Sol-Gel Science and Technology* – aceito em março de 2001 para publicação.
- [44] Rodella, C. B.; Franco, R. W. A.; Magon, C. J.; Donoso, P.; Saeki, M. J.; Aegerter, M. A.; Sagentelli, W. e Florentino, A. O. – *Journal of Sol-Gel Science and Technology* - aceito em março de 2001 para publicação.
- [45] Rodella, C. B.; Saeki, M. J.; Nunes, L. A.; Padilha, P. M. e Florentino, A. O. - *Química Nova* – aceito para publicação, janeiro de 2001.
- [46] <http://www.galleries.com/minerals/oxides/anatase/anatase.htm>
- [47] Fierro, J. L. G. – “*Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts – Part A: Methods of Surface Analysis*”- Elsevier Science Publishers: Amsterdam (1990).
- [48] Xia, B.; Huang, H. e Xie, Y. - *Materials Science and Engineering B* - **57**, 150 (1999).
- [49] Galàn-Fereres, M.; Mariscal, R.; Alemany, L. J.; Fierro, J. L. G. e Anderson, J. A.- *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – **90**, 3711 (1994).
- [50] Weissermel, K. e Arpe, J. – “*Industrial Organic Chemistry*” - VCH A Wiley Company (1995).
- [51] Forzatti, P.; Tronconi, E.; Elmi, A. S. e Busca, G. - *Appl. Catal.* - **157**, 387 (1997).
- [52] Burcham, L. J. e Wachs, I. E. - *Catalysis Today* - **49**, 467-484 (1999).
- [53] Tatibouët, J. M. - *Applied Catalysis A: General* - **148**, 213-252 (1997).
- [54] Busca, G.; Elmi, A. S. e Forzatti, P. - *J. Phys. Chem.* - **91**, 5263 (1987).
- [55] Busca, G. - *J. Mol. Catalysis* - **50**, 241 (1989).
- [56] Busca, G. - *Catalysis Today* – **27**, 457 (1996).
- [57] Liu, Y. C.; Griffin, G. L.; Chan, S. S. e Wachs, I. E. - *J. Catal.* - **94** (1985) 108.
- [58] Yang, T. J. e Lunsford, J. H. - *J. Catal.* - **103**, 55 (1987).
- [59] Carrizosa, I.; Munuera, G. e Castanar, S. - *J. Catal.* - **49**, 265 (1977).

- [60] C. Perego e Villa, P. - *Catalysis Today* - **34**, 281-305 (1997).
- [61] Gonzalez, R. D.; Lopez, T. e Gomez, R. - *Catalysis Today* - **35**, 293-317 (1997).
- [62] Miller, J. B.; Johnston, S. T. e Ko, E. I. - *J. Catal.* - **150**, 311(1994).
- [63] Flory, P. J.- "*Principles of Polymer Chemistry*" - Cornell University Press: Ithaca, NY, Chapter IX (1953).
- [64] Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V. e Pulcinelli, S. H. - *Química Nova* - **18(2)**, 171 (1995).
- [65] Iler, R. K. - "*The Chemistry of Sol-Gel Science*" - Wiley, New York (1979).
- [66] López, T.; Gómez, R.; Pecci, G.; Reyes, P.; Bokhimi, X. e Novaro, O, - *Materials Letters* - **40**, 59-65 (1999).
- [67] Baiker, A.; Dollenmeier, P.; Glinski, M.; Reller, A. e Sharma, V. K. - *J. Catal.* - **111**, 273 (1988).
- [68] Wokaun, A.; Schraml, M. e Baiker, A. - *J. Catal* - **116**, 595 (1989).
- [69] Bond, G. C. - "*Catalysis by Metal*"- Academic Press Inc. (1962).
- [70] Gregg, S. J. e Sing, K. S. W., "*Adsorption, Surface and Porosity*", 2^a Edition, Academic Press, London, 1982.
- [71] Santilli, C. V. e Pulcinelli, S. H. - *Cerâmica* - **39** (259) janeiro/fevereiro (1993).
- [72] Bruauner, S.; Demis, L. S.; Deming, W. S. e Teller, E., - *J. Am. Chem. Soc.*, - 62, 1723 (1940).
- [73] Storck, S; Bretinger, Helmut e Maier, W. F. - *Applied Catalysis A: General* - 174, 137-146 (1998).
- [74] Lowell, S. - "*Introduction to Power Surface Area and Porosity*" - 2^a ed., Champion and Haal, London (1982).
- [75] Niemantsverdriet, J. W. - "*Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*"- VCH, Weinhein (1995).
- [76] Skoog, D. A. e Laery, J. J. - "*Principles of Instrumental Analysis*"- 4^a ed., Saunders College Publishing (1992).
- [77] Kittel, C. - "*Introduction to State Solid Physics*"- 5^a ed., John Wiley & Sons, Inc..
- [78] Cullity, B. D. - "*Elements of X-Ray Diffraction*"- 2^a ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978).
- [79] Busca, G. - *Catalysis Today* - **41**, 191-206 (1998).

- [80] Imelik, B. e Vedrine, J. C. – “*Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials*” - Plenum Press, New York and London (1993).
- [81] Marchi, A. J. – “*Espectroscopia Infrarrojo y Raman Aplicada a Catálisis Heterogénea*” – Apostila do curso apresentado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar, de 28 de junho a 02 de julho de 1999.
- [82] Bersohn, M. – “*An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*” – W. A. Benjamin, Inc. (1996).
- [83] Nascente, P. A. P. - Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo - **vol. 17**, nº 1, 1998.
- [84] Vlaic, G.; Andreatta, D. e Colavita, P. E. – *Catalysis Today* – **41**, 261-275 (1998).
- [85] Greigor, R. B.; Lytle, F. W.; Sandstrom, D. R.; Wong, J. e Schultz, P. – *J. Non-Crystalline Solids* – **55**, 27 (1983).
- [86] Wong, J.; Lytle, F. W.; Messmer, R. P. e Maylotte, D.H. - *Phys. Rev. B* - **30**(10) 5596 (1984).
- [87] Poumellec, B.; Kraizman, V.; Aifa, Y. e Cortès, R. – *Physical Review B* – **58**, nº 10 (1998).
- [88] Koningsberger, D. C. – “X-Ray Absorption Spectroscopy”- editado por D. C. Koningsberger e R. Prins, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [89] Schneider, M.; Maciejewski, M.; Tschudin, S.; Wokaun A. e Baiker, A. – *Journal of Catalysis* – **149**, 326 (1994).
- [90] Lietti, Luca; Forzatti, P.; Ramis, G.; Busca, G. and Bregani, F. - *Applied Catalysis B: Environmental* - **3**, 13-35 (1993).
- [91] Bond, G. C. e Tahir, S. F. - *Applied Catalysis* - **71**, 1-31(1991).
- [92] Jonson, B.; Rebenstorf, B.; Larsson, R.; Lars, S. e Andersson, T. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* - **84**, 3547 (1988).
- [93] Dall’Acqua, L.; Baricco, M.; Berti, F.; Lietti, L. e Giamello, E. - *Journal of Materials Chemistry* – **8**(6), 1441-1446 (1998).
- [94] Wang, L.; Hall, W. K. - *J. Phys. Chem.* - **88**, 5831-5835(1984).
- [95] Alemany, L. J.; Lietti, L.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Busca, G.; Giamello, E. e Bregani, F. - *Journal of Catalysis* - **155**, 117-130 (1995).
- [96] Went, G. T.; Oyama, S. T. e Bell, A. T. - *J. Phys. Chem.*- **94**, 4240-4246 (1990).
- [97] Zegaoui, O.; Hoang-Van, C. e Karroua, M. - *Appl. Catal. B* - **9**, 211 (1996).

- [98] Aboukaï s, A.; Aissi, C. F.; Dourdin, M.; Courcot, D.; Guelton, M.; Serwicka, E. M.; Giamello, E.; Geobaldo, F.; Zecchina, A.; Foucault, A. e Vedrine, J. C. - *Catal. Today* - **20**, 87 (1994).
- [99] Zverev, G. M. e Prokhorov, A. M. - *JETP* - **39**, 222 (1960).
- [100] Gerritsen, H. J. e Lewis, H. R. - *Phys. Rev.* - **119**, 1010 (1960).
- [101] Biasi, R. S. e Fernandes, A. A. R. - *J. Am. Ceram. Soc.* - **79**, 2179 (1996).
- [102] Kubec, F. e Sroubek, Z. - *J. Chem. Phys.* - **57**, 1660 (1972).
- [103] Grätzel, M. e Howe, R. F. - *J. Phys. Chem.* - **94**, 2566 (1990).
- [104] Gallay, R.; van der Klink, J. J. e Moser, J. - *Phys. Rev.* - **34**, 3060 (1986).
- [105] Luca, V.; Thomson, S. e Howe, R. F. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - **93**, 2195 (1997).
- [106] Paganini, M. C.; Dall'Acqua, L.; Giamello, E.; Lietti, L.; Forzatti, P. e Busca, G. - *Journal of Catalysis* - **166**, 195 (1997).
- [107] Saqatzky, G. A. e Post, D. - *Physical Review B* - **20**(4), (1979).
- [108] Carley, A.; Spoto, F. G.; Chalker, P. R.; Riviere, J. C. e Roberts, M. W. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* - **83**, 351(1987).
- [109] Pouilleau, J.; Devilliers, D.; Groult, H. e Marcus, P. - *J. Mater. Sci.* - **32**, 5645 (1998).
- [110] Stakheev, A. Y. e Shpiro, E. S. and J. Apijok - *J. Phys. Chem.* - **97**, 5668 (1993).
- [111] Andersson L. - *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* - **75**, 1356 (1979).
- [112] Briand, L.; Gambaro, L. and Thomas, H. - *Journal of Catalysis* - **161**, 839-(1996).
- [113] Farges, F.; Brown Jr, G.E. e Rehr, J.J. - *Geochimica et Cosm. Acta.* - **6**, 3023 (1996).
- [114] Gao, X. e Wachs, I. - *Catalysis Today* - **51** (2), 233, (1999).
- [115] Koziowski, R.; Pettifer, R. F. e Thomas, J. M. - *J. Phys. Chem.* - **87**, 5176 (1983).
- [116] Tossici, R.; Marassi, R. e Berrettoni, M. - *Solid State Ionics* - **57**(3-4), 227 (1992).

Anexo

1. Participações em congressos

- 20^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - de 24 a 27 de maio de 1997.
- XX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada - de 10 a 14 de junho de 1997.
- I Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – de 2 a 4 de setembro de 1998, Campus da USP de São Carlos-SP, Brasil.
- II Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – de 11 a 12 de novembro de 1999, Campus da USP de São Carlos-SP, Brasil.
- X Reunião Anual dos Usuários do Laboratório Nacional Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, no período de 16 a 18 de fevereiro de 2000.
- 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – de 23 a 27 de maio de 2000, Poços de Caldas – MG - Brasil.
- III Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais – de 23 a 24 de novembro de 2000, Campus da USP de São Carlos-SP, Brasil.

-VII Seminário Latino Americano de Análises por Técnicas de Raios-X – São Pedro-SP/Brasil de 19 a 24 de novembro de 2000.

- XI Reunião Anual de Usuários do LNLS (LNLS), em Campinas, no período de 14 a 16 de fevereiro de 2001.

2. Publicações

2.1 Publicações em Anais

- **Rodella, C. B.**; Franco, R. W. A ; Nunes, L. A ; Saeki, M. J.; Magon, C. J.; Donoso, J. P. e Florentino, A. O. , “Caracterização Espectroscópica de Catalisadores V_2O_5/TiO_2 Obtidos Pelo Processo Sol-Gel”, 20^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química, de 24 a 27 de maio de 1997, Poços de Caldas - MG.

- **Cristiane B. Rodella**; Roberto W. A. Franco; Margarida J. Saeki; Luiz A. O. Nunes; Claudio J. Magon; José Pedro D. Gonzales e Arioaldo de O. Florentino, “Catalisadores de V_2O_5/TiO_2 Obtidos Pelo Processo Sol-Gel: Preparação de Caracterização”, XX Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada de 10 a 14 de junho de 1997 em Caxambú - MG.

- Roberto W. A. Franco; **Cristiane B. Rodella**, Margarida J. Saeki; Claudio J. Magon; José Pedro D. Gonzales e Arioaldo de O. Florentino, “Preparação e Caracterização do Compósito $P(OE)_8:LiClO_4/Carbon\ Black$ ”, XX Encontro Nacional de Física de Matéria Condensada de 10 a 14 de junho de 1997, em Caxambú - MG.

- **Cristiane B. Rodella**, Maragarida J. Saeki e Ariovaldo O. Florentino, “Caracterização Física de Catalisadores V_2O_5/TiO_2 Obtidos Via Sol-Gel: Uma Comparação Com o Método Convencional de Impregnação Seca”, 22^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, realizado de 25 a 28 de maio de 1999 em Poços de Caldas – MG.

- **Rodella, C. B.**, Mastelaro, V. R. e Florentino, A. O.; “Sistema V_2O_5/TiO_2 Preparado Via Sol-Gel: Caracterização Textural e Estrutural”, X Reunião Anual dos Usuários do LNLS, realizado em Campinas de 16 a 18 de fevereiro de 2000.

- **Cristiane B. Rodella**, Valmor R. Mastelaro, Pedro A. P. Nascente, Evaldo Ribeiro e Ariovaldo O. Florentino; “Caracterização Estrutural do Sistema V_2O_5/TiO_2 Obtido pelo Processo Sol-Gel e pelo Método de Impregnação”, XXIII Encontro de Física da Matéria Condensada, realizado de 09 a 13 de maio de 2000 em São Lourenço- MG.

- **Cristiane B. Rodella**, Maria R. Zucchi, Margarida J. Saeki, Valmor R. Mastelaro, Evaldo Ribeiro Pedro A. P. Nascente, e Ariovaldo O. Florentino; “Efeito da Temperatura de Calcinação nas Características Texturais e Estruturais do Sistema V_2O_5/TiO_2 ”, 23^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química realizado de 23 a 27 de maio de 2000 em Poços de Caldas- MG.

- Francisco, M. S. P.; Florentino, A. O.; **Rodella, C. B.** e Mastelaro, V. R., Efeito da adição de céria no sistema catalítico $CuO-TiO_2$: análises textural e estrutural, XI Reunião Anual dos Usuários do LNLS, realizado em Campinas de 14 a 16 de fevereiro de 2001.

2.2 Proceedings

- R. W. A. Franco; J. P. Donoso; **C. B. Rodella**; A. O. Florentino; M. J. Saeki; J. M. Pernaut e A. L. de Oliveira, “*NMR and EPR Study of Polymer Electrolyte/Carbon Black Composites*”, 11th International Conference on Solid State Ionics – Hawaii, nov 1997.
- **Cristiane B. Rodella**, Valmor R. Mastelaro, Ariovaldo O. Florentino e Dominique Bazin, “XANES Investigation of V₂O₅/TiO₂ Catalytic System”, 11th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure – July 26-31, 2000 Aki, Japan.
- **C. B. Rodella**, P. A. P. Nascente, V. R. Mastelaro, R. W. Franco, M. R. Zucchi, C. J. Magon, P. Donoso e A. O. Florentino, “Structural Characterization of V₂O₅/TiO₂ Catalysts”, American Vacuum Society, 47th International Symposium: Vacuum, Thin Films, Surfaces/Interfaces and Processing - Boston, Massachusetts de 2-6 de outubro de 2000.
- **Cristiane B. Rodella**; Ariovaldo O. Florentino e Valmor R. Mastelaro, “XANES and XRD Investigation of the structure of V₂O₅/TiO₂ Catalytic System”, VII Seminário Latino Americano de Análises por Técnicas de Raios-X – São Pedro-SP/Brasil de 19 a 24 de novembro de 2000.
- **C. B. Rodella**, P. A. P. Nascente, V. R. Mastelaro e A. O. Florentino, Characterization of V₂O₅/TiO₂ by XRD, XPS and XANES, Inter-American Workshop on the use of Synchrotron Radiation for Research and Symposium on Nanotechnologies – LNLS, Campinas – SP/ Brasil de 11 a 13 fevereiro de 2001.

- **C. B. Rodella**, R. W. A. Franco, C. J. Magon, V. R. Mastelaro, P. A. P. Nascente, and A. O. Florentino, Surface Characterization of V_2O_5/TiO_2 Catalytic System, 3rd Brazilian-German Workshop on Applied Surface Science, Itapema, SC, 5 a 9 de março de 2001. Abstracts, p.2.14.

2.3 Publicações

- **Cristiane B. Rodella**, Valmor R. Mastelaro e Ariovaldo O. Florentino, “X-Ray Absorption Investigation of V_2O_5/TiO_2 Catalytic System”, Activity Report 1999, Laboratório Nacional Luz Síncroton – Brasil, 1999.

2.4 Publicações em Revistas com Arbitragem

- R. W. A. Franco, J. P. Donoso, C. J. Magon, **C. B. Rodella**, A. O. Florentino, M. J. Saeki, J. M. Permut and A. L. de Oliveira, “*NMR and RPE Study of Polymer Electrolyte/Carbon Black Composites*”, Solid State Ionics, 113-115 (1998) 149-160.
- **Cristiane B. Rodella**, Margarida J. Saeki, Luis A. O. Nune e Ariovaldo O. Florentino, “Caracterização Textural e Estrutural de V_2O_5/TiO_2 Obtidos Via Sol-Gel: Comparação Entre Secagem Convencional e Supercrítica”, aceito para publicação na Química Nova em fevereiro de 2001.
- **C. B. Rodella**, W. A. Franco, C. J. Magon, J. P. Donoso, L. A. O. Nunes, M. A. Aegerter¹, M. J. Saeki and A. O. Florentino, “RAMAN AND EPR STUDIES OF V_2O_5/TiO_2 CATALYTIC XEROGELS”, aceito em março de 2001 para publicação no Journal Sol Gel Science and Technologies.

- **Cristiane B. Rodella**, Luis A. O. Nunes, Margarida J. Saeki, Michel A. Aegerter and Ariovaldo O. Florentino, “TEXTURAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF V_2O_5/TiO_2 SISTEM OBTAINED BY SOL-GEL METHOD”, aceito em março de 2001 no Journal Sol-Gel Science and Technologies.

- **C. B. Rodella**, P.A. P. Nascente, V. R. Mastelaro, M. R. Zucchi, R. W. A. Franco, C. J. Magon, J. P. Donoso and A. O. Florentino, “Chemical Characterization of V_2O_5/TiO_2 Catalysts”, Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 19, 4, 1158-1163 (2001).

- **C. B. Rodella**, P.A. P. Nascente, V. R. Mastelaro, R. W. A. Franco, C. J. Magon, and A. O. Florentino, “Surface Characterisation of V_2O_5/TiO_2 Catalytic System”, submetido para publicação na revista Physica Status Solidi em março de 2001.