UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

REGINA DE PAIVA SOUTO WUÓ

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de
 $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de decomposição do isopropanol

REGINA DE PAIVA SOUTO WUÓ

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de
 $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de decomposição do isopropanol

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

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez.

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

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

Wuó, Regina de Paiva Souto

Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de decomposição do isopropanol / Regina de Paiva Souto Wuó ; orientador Gilberto Garcia Cortez.—Lorena: 2010.

136 p: 55 fig.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Decomposição do Isopropanol 2. Catalisadores 3. Espectroscopia Raman 4. RTP. I. Título.

66.092.097.3 – CDU

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar a oportunidade de crescer mais a cada dia, crescer intelectualmente, mas acima de tudo como pessoa.

Aos meus pais, Dalva e Luciano, pelos sacrifícios que fizeram para que eu tivesse chegado até aqui, pelo amor e por terem me dado a vida.

Ao Prof. Dr. Gilberto Garcia Cortez pela oportunidade e paciência na orientação necessária para realização deste mestrado.

Ao Dr. José Augusto, Dr^a. Marisa e Waldinei do INPE, pela doação dos suportes dos catalisadores e colaboração nas análises de volumetria de nitrogênio.

Ao Prof. Paulo Suzuki, pela colaboração nas análises de difratometria de raios X.

À Cibeles do DEBIQ, pela colaboração com as análises de espectroscopia no infravermelho.

Ao Dr. Marco André Fraga e às técnicas Priscila Santos Silva e Renata dos Santos, do INT, pelas análises de FTIR com piridina adsorvida.

Ao Prof. Jorge, Prof. Rosinei e especialmente ao Prof. Durval, pela colaboração com as análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao amigo Bruno, pela ajuda nas análises de TPR e reações catalíticas.

À amiga Michele, pela grande amizade conquistada nestes anos.

À secretária Fátima, pelo atendimento às solicitações e atenção.

A todos da biblioteca, Nelson, Joel, Dora e aos demais funcionários pela atenção dada às minhas solicitações, em especial à Regina, pela disponibilidade, paciência e carinho.

Aos meus amigos, Patrícia, Daniel, Fernanda, Fábio, Meg, Vanessa, Roberto e Ana Ila, pelas palavras de incentivo, pela amizade e pela torcida.

Aos colegas de trabalho no Colégio Progressão pela amizade, e principalmente ao meu coordenador Guto, pela paciência.

À Vilma, minha sogra, e Celina, por terem me dado suporte e carinho durante minha faculdade e ao meu sogro Vitor, pelo apoio desde o dia do vestibular até as atuais conversas sobre pedagogia.

E acima de tudo, ao meu marido Walter, minha família que tanto amo, pelo amor, compreensão e pelo apoio em todos os momentos. Dedico a você este trabalho, pois sem você não teria conseguido.

RESUMO

WUÓ, Regina de Paiva Souto, **Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação de decomposição do isopropanol**. 2010. 136 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2010.

Catalisadores à base de óxidos metálicos têm sido muito utilizados nas indústrias do petróleo, de química fina e no controle de poluição. A seleção adequada do óxido metálico como suporte, do catalisador e o uso de coberturas superficiais menores que uma monocamada dos componentes ativos, onde somente espécies MO_x estão presentes sobre a superfície dos óxidos suportes, pode ser uma exigência para modificar as propriedades catalíticas de modo a obter uma boa eficiência do catalisador durante a reação. Óxidos metálicos do grupo V suportados têm uma grande variedade de aplicações catalíticas, e têm sido extensivamente investigados nos últimos anos. Catalisadores à base de óxido de vanádio suportado possuem excelentes propriedades redox e são principalmente empregados como catalisadores em processos de oxidação seletiva. Óxido de tântalo mássico é um sólido ácido com propriedades catalíticas e diversas aplicações têm sido reportadas. O suporte foi preparado pelo método de coprecipitação, utilizando proporções de 15 e 30% p/p de Ta_2O_5 em Al_2O_3 . A adição de V_2O_5 sobre o suporte $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi realizada através de impregnação úmida com excesso de solvente, água, formando catalisadores com 2, 4 e 8 átomos de vanádio/ nm^2 . A fim de alcançar o objetivo deste trabalho, as seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: volumetria de N_2 para determinação da área específica e volume de poros, redução à temperatura programada (RTP), difratometria de raios-X (XRD), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), FTIR com adsorção de piridina e espectroscopia Laser Raman. As propriedades ácidas e/ou básicas dos suportes e catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol. As propriedades texturais do suporte foram modificadas pela adição crescente do vanádio ao suporte, efeito este atribuído ao bloqueio dos microporos pelas espécies de vanádio superficiais. A metodologia empregada na preparação do suporte revelou um material amorfo ao DRX. Nos catalisadores, a adição crescente de vanádio promove a formação de cristais de V_2O_5 superficiais nas amostras com 4 e 8 átomos de V/ nm^2 . Nos resultados de RTP, os catalisadores apresentaram um único pico de redução do vanádio que corresponde à redução de V_2O_5 a V_6O_{13} . Nas análises de FTIR com adsorção de piridina verificou-se a diminuição da força dos sítios ácidos de Lewis, presentes em todos os catalisadores, com a adição de vanádio. Somente nos catalisadores com 8 átomos de V/ nm^2 foram detectadas bandas referentes a sítios ácidos de Brønsted. Nas análises de espectroscopia Raman não foi observada nenhuma banda característica de espécies VO_x isoladas nas amostras, porém para coberturas abaixo de uma monocamada de V foram observadas bandas de espécies poliméricas. Bandas Raman de cristais de V_2O_5 foram características somente na amostra com 8 átomos de V/ nm^2 . A presença de sítios ácidos foi confirmada pela presença de propeno e éter diisopropílico como produtos da desidratação do isopropanol em todos os catalisadores. Com a adição de vanádio, sítios básicos ou redox também foram verificados pela presença de acetona produzida pela desidrogenação do isopropanol.

PALAVRAS-CHAVE: Decomposição do isopropanol. RTP. Catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$. Espectroscopia Raman. FTIR. XRD. SEM.

ABSTRACT

WUÓ, Regina de Paiva Souto, **Synthesis, characterization and catalytic properties evaluation of $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for isopropanol decomposition reaction.** 2010. 136 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2010.

Metal oxides based catalysts have been very used in petroleum industry, fine chemical and pollution control. The adequate selection of the metal oxide as a support and catalyst, and the use of superficial covering with active compounds lower than a monolayer, where only MO_x species are present on the support oxide surface, can be a requirement to modify the catalytic properties in order to have a good catalyst efficiency during the reaction. Supported metal oxides of group V have a large variety of catalytic applications, and have been widely investigated in the last years. Supported vanadium oxide based catalysts have excellent redox properties and they are mainly used as selective oxidation catalyst. Tantalum oxide is an acid solid with catalytic properties and many applications of supported tantalum oxide based catalysts have been reported. The supports were prepared by coprecipitation method, using the proportions of 15 and 30% of Ta_2O_5 in Al_2O_3 . The addition of V_2O_5 on the support $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ was performed using the wet impregnation method with excess of solvent, water, forming catalysts with 2, 4 and 8 atoms of V/nm^2 . In order to achieve the purpose of this work, the following characterization techniques were used: N_2 volumetry to determine specific area and pore volume, temperature programmed reduction (TPR), X-ray diffractometry, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Laser Raman spectroscopy. The acid/basic properties of the support and catalysts were evaluated through isopropanol decomposition reaction. The textural properties of the supported were modified by the increasing addition of vanadium, effect attributed to micropores blocked by superficial vanadium species. The used methodology in the support preparation showed an amorphous material to XRD. In the catalysts, the increasing addition of vanadium promotes the formation of V_2O_5 superficial crystals in the samples with 4 and 8 atoms of V/nm^2 . In the TPR results, the catalysts presented only one reduction peak corresponding to the V_2O_5 a V_6O_{13} reduction. In the FTIR analysis with adsorbed pyridine, it was observed a decrease of acidity at Lewis acid sites, which were present in all catalysts samples. In the Raman spectroscopy analysis, it was not observed any characteristic band of isolated VO_x species in the sample, although covering lower than a monolayer of vanadium, it was observed V=O bands due to surface polymeric vanadium oxide species. V_2O_5 crystal Raman bands were characteristics only in samples with 8 atoms of V/nm^2 . The presence of acid sites was confirmed by the production of propane and diisopropyl ether as product of isopropanol dehydration, observed for all catalysts. With V charge, basic and redox sites were verified as well by the production of acetone at isopropanol dehydrogenation.

Keywords: Isopropanol decomposition. TPR. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Raman spectroscopy. FTIR. XRD. SEM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transições de fase dos hidróxidos de alumínio até coríndon (LIPPENS <i>et al.</i> , 1970 Adaptado)	20
Figura 2 - Transformação do V_2O_5 em V_6O_{13} sob processo de redução. Mecanismo de formação do plano cristalográfico. (a) A camada de oxigênio a ser removida na redução está marcada por esferas pretas. (b) Rearranjo das camadas (WACHS <i>et al.</i> , 2003).	24
Figura 3 - Mecanismo de difusão das vacâncias de oxigênio através do V_2O_5 mássico. As vacâncias de oxigênio estão marcadas por esferas pretas. (a) Projeção das vacâncias do oxigênio no plano (0 1 0). (b) Difusão das vacâncias de oxigênio no V_2O_5 mássico, projeção no plano (0 0 1) (WACHS <i>et al.</i> , 2003).	25
Figura 4 - Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: grupo VO_4 monomérico; grupos vanadatos poliméricos e V_2O_5 na forma cristalina.	27
Figura 5 - Diferentes espécies de óxido de vanádio presentes em solução aquosa a 25°C (WACHS; DEO, 1991).	28
Figura 6 - Etapas necessárias na preparação dos suportes γ TaAl.	45
Figura 7 - Etapas necessárias à preparação dos catalisadores xV/γ TaAl.	45
Figura 8 - Rotoevaporador utilizado nas impregnações.	46
Figura 9 – (a) Modelos de isotermas de adsorção de N_2 e (b) modelos de histereses (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987 Adaptado).	50
Figura 10 - Condição de “reflexão” de Bragg.	51
Figura 11 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.	54
Figura 12 - Foto do microscópio eletrônico de varredura – MEV.	55
Figura 13 - Diagrama esquemático do fluxo gasoso do CHEMBET 3000 utilizado para a obtenção dos perfis de RTP.	57
Figura 14 - Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho.	59
Figura 15 - Modos de vibração molecular. Os sinais X e ● indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.	61
Figura 16 - Espalhamento elástico e inelástico.	65
Figura 17 - Banda Stokes, Banda Rayleigh e Banda anti-Stokes.	66
Figura 18 - Reação de decomposição do isopropanol.	67
Figura 19 - Esquema do equipamento de reação utilizado na decomposição do isopropanol.	68

Figura 20 - Comparação relativa da área específica em relação ao número de átomos de vanádio impregnados no suporte.....	73
Figura 21 - Comparação relativa do volume de poros em relação ao número de átomos de vanádio impregnados no suporte.....	74
Figura 22 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores xV/15TaAl.....	75
Figura 23 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores xV/30TaAl.....	76
Figura 24 - Volume de poros versus diâmetro de poros para a série xV/15TaAl.....	77
Figura 25 - Volume de poros versus diâmetro de poros para a série xV/15TaAl.....	78
Figura 26 - Difratogramas de raios X: (a) Ta ₂ O ₅ calcinado a 950°C, (b) Ta ₂ O ₅ calcinado a 600°C, (c) Al ₂ O ₃ , (d) V ₂ O ₅ , (e) 15TaAl, (f) 8V/15TaAl, (g) 4V/15TaAl, (h) 2V/15TaAl. Picos referentes às fases (■) V ₂ O ₅ (mássico), (●) Al ₂ O ₃ e (◆) Ta ₂ O ₅	81
Figura 27 - Difratogramas de raios X: (a) Ta ₂ O ₅ calcinado a 950°C, (b) Ta ₂ O ₅ calcinado a 600°C, (c) Al ₂ O ₃ , (d) V ₂ O ₅ , (e) 30TaAl, (f) 8V/30TaAl, (g) 4V/30TaAl, (h) 2V/30TaAl. Picos referentes às fases (■) V ₂ O ₅ (mássico), (●) Al ₂ O ₃ e (◆) Ta ₂ O ₅	82
Figura 28 - Micrografia dos óxidos: V ₂ O ₅ , com ampliação de 200x (a) e 5000x (b) e do Ta ₂ O ₅ , com ampliação de 200x (c) e 5000x (d).....	84
Figura 29 - Micrografia dos suportes 15TaAl, com ampliação de 200x (a) e 1000x (b) e do suporte 30TaAl, com ampliações de 200x (c) e 1000x (d).	85
Figura 30 - Micrografia da série xV/15TaAl. Micrografias do suporte 15TaAl com ampliações de 200x (a) e 1000x (b) e dos catalisadores 2V/15TaAl, ampliações de 200x (c) e 1000x (d); 4V/15TaAl, ampliações de 200x (e) e 1000x (f) e para o catalisador 8V/15TaAl, ampliações de 200x (g) e 1000x (h).....	86
Figura 31 - Micrografia da série xV/30TaAl. Micrografias do suporte 15TaAl com ampliações de 200x (a) e 1000x (b) e dos catalisadores 2V/30TaAl, ampliações de 200x (c) e 1000x (d); 4V/30TaAl, ampliações de 200x (e) e 1000x (f) e para o catalisador 8V/30TaAl, ampliações de 200x (g) e 1000x (h).....	87
Figura 32 - Modos de vibração molecular: (a) estiramento simétrico, (b) assimétrico e (c) dobramento.....	87
Figura 33 - Espectros Raman em condições ambientes das amostras calcinadas para a série de catalisadores xV/15TaAl, para o suporte 15TaAl e para os óxidos puros Ta ₂ O ₅ e V ₂ O ₅	90
Figura 34 - Espectros Raman em condições ambientes das amostras calcinadas para a série de catalisadores xV/30TaAl, para o suporte 30TaAl e para os óxidos puros Ta ₂ O ₅ e V ₂ O ₅	91
Figura 35 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier: (a) Al ₂ O ₃ (b) V ₂ O ₅ (mássico), (c) Ta ₂ O ₅ (d) 15TaAl, (e) 30TaAl.	94

Figura 36 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier: (a) 15TaAl, (b) 2V/15TaAl, (c) 4V/15TaAl e (d) 8V/15TaAl.....	95
Figura 37 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier: (a) 30TaAl, (b) 2V/30TaAl, (c) 4V/30TaAl e (d) 8V/30TaAl.....	96
Figura 38 - Adsorção e dessorção de piridina, seguidos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série xV/15TaAl.	98
Figura 39 - Adsorção e dessorção de piridina, seguidas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série xV/30TaAl.	99
Figura 40 - Comparativo da adsorção de piridina, seguidos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série xV/15TaAl.....	100
Figura 41 - Comparativo da adsorção de piridina, seguidos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série xV/30TaAl.....	100
Figura 42 - Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) Al ₂ O ₃ , (c) Ta ₂ O ₅ , (d) 15TaAl e (e) 30TaAl.	104
Figura 43 - Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) 15TaAl, (c) 8V/15TaAl, (d) 4V/15TaAl e (e) 2V/15TaAl.	105
Figura 44 - Perfis de RTP: (a) V ₂ O ₅ (mássico), (b) 30TaAl, (c) 8V/30TaAl, (d) 4V/30TaAl e (e) 2V/30TaAl.	106
Figura 45 - Teste em branco em função da temperatura.	107
Figura 46 - Atividade catalítica do suporte 15TaAl em função da temperatura de reação. ...	108
Figura 47 - Atividade catalítica do catalisador 2V/15TaAl em função da temperatura de reação.....	109
Figura 48 - Atividade catalítica do catalisador 4V/15TaAl em função da temperatura de reação.....	110
Figura 49 - Atividade catalítica do catalisador 8V/15TaAl em função da temperatura de reação.....	111
Figura 50 - Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série xV/15TaAl e o suporte 15TaAl.	112
Figura 51 - Atividade catalítica do suporte 30TaAl em função da temperatura de reação. ...	113
Figura 52 - Atividade catalítica do 2V/30TaAl em função da temperatura de reação.	114
Figura 53 - Atividade catalítica do 4V/30TaAl em função da temperatura de reação.	115
Figura 54 - Atividade catalítica do 8V/30TaAl em função da temperatura de reação.	116
Figura 55 - Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série xV/30TaAl e o suporte 30TaAl.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Especificações dos gases utilizados	43
Tabela 2 - Área superficial total, % em peso de vanádio por grama de catalisador, área específica e volume de poros do suporte e catalisadores.....	72
Tabela 3 - Posição dos picos no DRX; distância interplanares, obtidas pela Lei de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$ com λ (CuK α)=1,54Å) e intensidade relativa dos picos, de acordo com a ficha JCPDS 25-0922 do Ta ₂ O ₅	79
Tabela 4 - Posição dos picos no DRX; distância interplanares, obtidas pela Lei de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$ com λ (CuK α)=1,54Å) e intensidade relativa dos picos, de acordo com a ficha JCPDS 09-387 do V ₂ O ₅ mássico.	79
Tabela 5 - Densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes no suporte 15TaAl e na série de catalisadores xV/15TaAl.	101
Tabela 6 - Densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes no suporte 30TaAl e na série de catalisadores xV/30TaAl.	102
Tabela 7 - Resultados da velocidade de formação dos produtos dos suportes e catalisadores na temperatura de 260°C e densidade de sítios ácidos.....	118

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 MATÉRIAS PRIMAS.....	19
2.1.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	19
2.1.1.1 Propriedades Físico-Químicas do Óxido de Alumínio	19
2.1.1.2 Aplicação Catalítica do Óxido de Alumínio	21
2.1.2 ÓXIDO DE VANÁDIO	23
2.1.2.1 Propriedades Físico-Químicas do Óxido de Vanádio	23
2.1.2.2 Propriedades Físico-Químicas do Óxido de Vanádio Suportado.....	26
2.1.2.3 Propriedades Físico-Químicas do Óxido de Vanádio Suportado em Alumina.....	28
2.1.2.4 Aplicação Catalítica do Óxido de Vanádio Suportado em Alumina.....	30
2.1.3 ÓXIDO DE TÂNTALO	32
2.1.3.1 Propriedades Físico-Químicas do Óxido de Tântalo	32
2.1.3.2 Propriedades Físico-Químicas do Óxido de Tântalo Suportado	33
2.1.3.3 Aplicações Catalíticas do Óxido de Tântalo	34
2.1.3.4 Propriedades Físico-Químicas do Óxido de Tântalo Misto	36
2.1.3.5 Aplicações Catalíticas do Óxido de Tântalo Misto.....	37
2.2 COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES.....	38
2.3 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL	40
3. OBJETIVOS.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 GASES UTILIZADOS.....	43
4.2 LÍQUIDOS UTILIZADOS	43
4.3 SÓLIDOS UTILIZADOS	44
4.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	44
4.4.1 Suporte.....	44
4.4.2 Preparação dos Catalisadores	45
4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES.....	47
4.5.1 Volumetria de Nitrogênio.....	47
4.5.1.1 Fundamentos Teóricos	47

4.5.1.2	Equipamentos	50
4.5.2	Difratometria de Raios X (DRX)	51
4.5.2.1	Fundamentos Teóricos.....	51
4.5.2.2	Equipamento	52
4.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
4.5.3.1	Fundamentos Teóricos.....	52
4.5.3.2	Equipamento	53
4.5.4	Redução a Temperatura Programada (RTP)	55
4.5.4.1	Fundamentos Teóricos.....	55
4.5.4.2	Equipamento	56
4.5.5	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	57
4.5.5.1	Fundamentos Teóricos.....	57
4.5.5.2	Equipamento	63
4.5.6	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) com piridina adsorvida.....	63
4.5.7	Espectroscopia Laser-Raman	64
4.5.7.1	Fundamentos Teóricos.....	64
4.5.7.2	Equipamento	67
4.6	ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL	67
4.6.1	Alimentação dos Reagentes	68
4.6.2	Reator Catalítico	69
4.6.3	Sistema de injeção de amostras.....	69
4.6.4	Metodologia	70
4.6.5	Cálculos.....	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO	72
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	78
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	83
5.4	ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN.	88
5.5	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVEMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	91

5.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM PIRIDINA ADSORVIDA.	96
5.7	REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)	103
5.8	MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA, SELETIVIDADE E RENDIMENTOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL.....	107
5.8.1	RESULTADOS DA SÉRIE xV/15TaAl	108
5.8.2	RESULTADOS DA SÉRIE xV/30TaAl	112
6.	CONCLUSÃO.....	120
	REFERÊNCIAS	121
	ANEXOS.....	133
	ANEXO A – DISTÂNCIAS INTERPLANARES DA FASE γ -Al ₂ O ₃ E FICHA JCPDS N° 10-0425.	135
	ANEXO B - DISTÂNCIAS INTERPLANARES DA FASE V ₂ O ₅ E FICHA JCPDS N° 09-387.	136

1. INTRODUÇÃO

A cada dia vem crescendo o interesse pelos estudos de catalisadores de óxidos mistos em busca de melhores rendimentos e seletividade. Alguns óxidos de metais do grupo V, como tântalo e vanádio, e óxido de alumínio (WACHS *et al.*, 2003; USHIKUBO; WADA, 1995; BALTES *et al.*, 2001; ARGYLE *et al.*, 2004; MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006; CORTEZ *et al.*, 2003) vêm sendo estudados em busca de uma melhor performance.

Os catalisadores de óxidos metálicos suportados constituem-se de um componente de óxido metálico ativo (V_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 , etc.) depositado sobre um suporte óxido metálico (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 , etc.). Os óxidos metálicos ativos (M) se unem ao suporte (S) mediante ligações do tipo M-O-S, através da reação de óxido com os grupos hidróxidos na superfície do suporte (WACHS; WECKHUUSEN, 1997, HABER; LALIK, 1997).

As propriedades catalíticas do vanádio resultam de diversos fatores eletrônicos e estruturais, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas (HABER *et al.*, 1997). Os óxidos de vanádio suportados constituem um grupo importante de catalisadores dentro da catálise, de forma que nos últimos anos vêm sendo utilizados industrialmente num grande número de reações de oxidação seletiva, tais como na obtenção de anidrido ftálico a partir de o-xileno (V_2O_5) (MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998), na amoxidação de alquil aromáticos a nitrilos aromáticos (VO_x/TiO_2) (SANATI; ANDERSSON, 1990) e na redução seletiva catalítica de emissores de NO_x com NH_3 ($V_2O_5 - MoO_3/TiO_2$) (LIETTI *et al.*, 1999).

Estes catalisadores são investigados em muitas outras reações, incluindo a desidrogenação oxidativa de alcanos a olefinas, especialmente com alcanos de baixo peso molecular, a oxidação seletiva de metanol, a amoxidação de hidrocarbonos e a oxidação de butano a anidrido maleico (BLASCO *et al.*, 1997)

A alumina é um óxido muito utilizado em catálise, principalmente como suporte (BAUMANN *et al.*, 2005; ANSELL *et al.*, 1997; AUROUX e GERVASINI, 2003). Possui baixo custo, estabilidade a temperaturas relativamente elevadas e versatilidade para obtenção de estruturas porosas. A forma de alumina mais utilizado na catálise é $\gamma-Al_2O_3$.

Poucas aplicações para o óxido de tântalo suportado têm sido reportadas na literatura nos últimos anos. Descobriu-se que o sistema Ta_2O_5/SiO_2 é útil para a decomposição do metil, terc-butil éter, MTBE, em isobutano e metanol; para rearranjo de Beckmann em fase vapor da ciclohexanona para caprolactama (USHIKUBO; WADA, 1995); como um catalisador fotoativo para a oxidação do CO para CO_2 e de etanol para dietil acetal (TANAKA *et al.*,

1999); $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalisa a oxidação em fase líquida de ácidos graxos insaturados e craqueamento de hidrocarbonetos (MURREL; GRENOBLE, 1983); e o $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ suportado é capaz de sintetizar metanotiol ($\text{CH}_3\text{-SH}$) a partir de misturas de H_2S e CO . Encontramos também na literatura pesquisas sobre carboxilação de álcoois (DIBINETTO et al, 2006), oxidação do isobutano (TAKITA *et al.*, 2005) e oxidação do 2-tiometil, 4-6 dimetil, piridina (BUDOACE et al, 2004).

Atualmente vem crescendo o estudo envolvendo interações de pelo menos duas dessas espécies dos óxidos V_2O_5 , Ta_2O_5 e Al_2O_3 . O Ta_2O_5 suportado em Al_2O_3 apresentou uma variação significativa na atividade da superfície ativa em relação a outros suportes, devido à influência da ligação Ta-O-suporte (CHEN *et al.*, 2003). O catalisador ternário vanadia-tântala-suporte é potencialmente útil em reações que necessitem tanto de sítios ácidos como redox (BALTES *et al.*, 2001).

Em busca de uma melhor seletividade e rendimento, métodos de preparo dos catalisadores como Sol-Gel, aerogéis, que melhoram a área específica, estão sendo estudados (CRISTIANE *et al.* 2002). Melhores dispersões da fase ativa são fundamentais para um bom desempenho catalítico (CENTI *et al.* 1991; BOND *et al.* 1979; BOSCH *et al.* 1986; MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATÉRIAS PRIMAS

2.1.1 ÓXIDO DE ALUMÍNIO

2.1.1.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Atualmente novas aplicações despertam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como catalisadores e suportes destes materiais (BAUMANN *et al.*, 2005; ANSELL *et al.*, 1997; AUROUX; GERVASINI, 2003).

As aluminas, Al_2O_3 , são sólidos metaestáveis formados por aquecimento do $\text{Al}(\text{OH})_3$ a temperaturas elevadas. São muito utilizadas em catálise pelo seu baixo custo, estabilidade a temperaturas relativamente elevadas e pela sua versatilidade para obtenção de estruturas porosas. O suporte mais utilizado na catálise é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, tais como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Estudos revelam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para aluminas calcinadas livres de água (AUROUX; GERVASINI, 2003; BLONSKI; GAROFALINI, 1993): fases alfa (α), gama (γ), delta (δ), eta (η), teta (θ), kappa (κ), e chi (χ).

A estrutura de transição mais comumente estudada na literatura é a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, uma forma cristalina com alta área superficial específica, estando esta principalmente relacionada a catalisadores. A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tem áreas superficiais acima de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ à temperatura ambiente e acima de $75 \text{ m}^2/\text{g}$ a 527°C , e é termodinamicamente estável devido à sua alta entropia (McHALE *et al.*, 1997).

Atualmente, a principal matéria-prima para a produção de alumina é a bauxita, disponível em quantidades quase ilimitadas por todo o mundo. A bauxita é formada basicamente de óxido de alumínio hidratado contendo óxido de ferro e outras impurezas. O método mais econômico para o seu beneficiamento é baseado no processo Bayer, que foi desenvolvido para o refinamento do alumínio no século XIX.

Dependendo do depósito de bauxita, hidratos de alumina intermediários no processo são produzidos com diferentes teores de água de cristalização. A estrutura passa por um certo número de transições durante a desidratação dos hidratos na fase de aquecimento. A sequência de transição pela qual o hidrato deve passar dependerá do seu

grau de hidratação. A Figura 1 mostra a sequência de desidratação em função da temperatura. As temperaturas são, entretanto, dependentes da taxa de aquecimento, atmosfera, tamanho e pureza das partículas do hidrato. A alumina obtida tem um diâmetro de partícula que varia de 40 a 100 μm , sendo, normalmente, a α -alumina a principal forma cristalina. Aluminas fortemente secas quimissorvem no mínimo uma monocamada de água quando expostas a umidade à temperatura ambiente (PERI, 1965).

Figura 1 - Transições de fase dos hidróxidos de alumínio até coríndon (LIPPENS, 1970, Adaptado)

Baltes *et al.*, (2001), através de adsorção de piridina seguida de análises de espectroscopia infravermelho (IR), verificaram que a alumina possui fortes sítios ácidos de Lewis. Estes sítios ácidos foram descritos por Peri (1965) como defeitos triplos de ânions. Estas vacâncias triplas estão concentradas nos limites entre os domínios das superfícies regulares, os quais contêm íons oxigênio que devem apresentar basicidade muito baixa. A acidez da γ - Al_2O_3 é sua característica mais importante. Os melhores resultados na determinação da acidez da alumina, e em geral de outros óxidos metálicos, podem ser obtidos por adsorção-dessorção de piridina (KNÖZINGER, 1976). A piridina, embora sendo menos básica que a amônia, é ainda uma base extremamente forte e pode interagir com sítios de acidez amplamente variada. Além do mais, em sistemas não tão básicos, a piridina adsorvida não sofre reação na superfície, exceto a temperaturas muito elevadas, levando a uma melhor neutralização das superfícies ácidas do que todas as outras bases fortes. A piridina pode interagir na superfície dos sistemas óxidos de três formas: (i) o par não compartilhado do nitrogênio por fazer uma ligação com o hidrogênio dos grupos OH da superfície fracamente ácido, levando a uma fraca

perturbação da molécula adsorvida, sendo essa interação simbolizada por py-H; (ii) se a acidez de Brønsted do grupo OH superficial é suficientemente alta, um próton pode ser extraído para formar um íon piridinico, pyH^+ , simbolicamente referido como py-B; (iii) o par não compartilhado do nitrogênio pode interagir através de doação de carga σ para os centros catiônicos insaturados coordenativamente, atuando como sítios ácidos de Lewis, sendo este tipo de interação simbolicamente referido como py-L. A basicidade superficial das aluminas de transição, como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, é muito baixa, sendo os catalisadores à base de alumina mais importantes cataliticamente pela sua acidez do que pela sua basicidade (MORTERRA; MAGNACCA, 1996).

2.1.1.2 APLICAÇÃO CATALÍTICA DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Alumina é um material com uma ampla aplicação como suporte para várias fases cataliticamente ativas, que são empregadas na indústria em um grande número de processos tecnológicos em larga escala. Entre as diferentes estruturas de transição conhecidas da alumina, a γ -alumina é, talvez, a mais importante como aplicação direta como catalisador e como suporte catalítico na indústria automotiva e do petróleo (OBERLANDER, 1984).

A desidratação de alcoóis para formação de éteres e olefinas é uma importante reação catalisada pela alumina. A superfície da alumina possui sítios ácidos, eletrofílicos, e sítios básicos, nucleofílicos. A adsorção da molécula do álcool sobre o sítio ácido gera espécies com átomos carbono- α polarizados positivamente, que eliminam um próton- β para formar olefinas. A adsorção de moléculas sobre os sítios básicos pela ligação com hidrogênio através do hidrogênio do grupo hidroxila forma ânions alcóxido incipientes. O deslocamento nucleofílico causado por esses ânions no átomo de carbono- α do álcool adsorvido no sítio ácido dá origem ao éter. Para a formação de olefinas são necessários sítios ácidos relativamente mais fortes do que para a formação de éteres. Ao desidratar o álcool na presença de reagentes básicos como a piridina, a formação de olefinas e éteres é inibida devido à obstrução dos sítios ácidos. Quando a reação ocorre na presença de reagentes ácidos como fenol e ácido acético, a formação de éter é inibida devido à obstrução dos sítios básicos, impedindo o álcool de se adsorver preferencialmente sobre o sítio básico, ao mesmo tempo em que a adsorção desses reagentes na superfície causa um aumento na acidez da alumina. Dependendo da

estrutura do álcool, a taxa de formação de olefina pode apresentar um aumento na presença desses reagentes (JAIN; PILLAI, 1967).

Aluminas de transição são freqüentemente utilizadas como um suporte pré-moldado para o preparo de catalisadores multifásicos que consistem numa fase ativa dispersa no suporte (SCHWARZ *et al.*, 1995). As propriedades da fase ativa dependem principalmente da maneira como o precursor do componente ativo do catalisador é introduzido no suporte e a natureza e força da interação precursor-suporte (TRUEBA; TRASATTI, 2005).

Alumina é um importante suporte em reações de hidrodessulfurização devido a suas excelentes propriedades mecânicas e texturais e sua habilidade de manter a fase metálica ativa altamente dispersa e continuar estável durante a reação ou facilitar a redispersão da fase ativa durante a regeneração do catalisador (LI *et al.*, 2008).

Deo e Wachs (1994) verificaram que a alumina, como suporte para o óxido de vanádio, é muito ativa para a desidratação do metanol para dimetiléter, sendo mais ativa que a oxidação parcial do metanol nos sítios do óxido de vanádio. A formação de dimetiléter pela alumina decresce não linearmente com o aumento do óxido de vanádio, indicando uma neutralização dos sítios ácidos superficiais da alumina. Cálculos de freqüência de rotação (TOF), que indica o número de moléculas convertidas por segundo por sítio catalítico do óxido metálico superficial, mostraram uma alta conversão do metanol para dimetiléter nos sítios expostos da alumina.

2.1.2 ÓXIDO DE VANÁDIO

2.1.2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE VANÁDIO

As propriedades catalíticas apresentadas pelo óxido de vanádio resultam de diversos fatores eletrônicos e estruturais. Primeiramente, o óxido de vanádio tem os orbitais d parcialmente preenchidos, os quais são responsáveis por uma grande variedade de propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas. O átomo de vanádio se apresenta em estados de oxidação que podem variar de +2 a +5. A habilidade em possuir múltiplos estados de oxidação facilita sua conversão para óxidos de diferentes estequiometrias, devido aos processos de oxidação e redução. Acredita-se que seja um fator fundamental para sua função como catalisador em oxidação seletiva.

As propriedades químicas e físicas dos catalisadores de óxido de vanádio estão ligadas às faces cristalinas envolvidas nas reações. Uma delas é a dos átomos saturados expondo cátions metálicos com orbitais d incompletos, os quais se comportam como sítios receptores de elétrons, ou íons de oxigênio fazendo a ligação metal-oxigênio, se comportando como sítios doadores de elétrons. Outra é dos ânions e cátions insaturados coordenadamente, onde o excesso de carga acumulada gera uma variação significativa no potencial ao longo da superfície. A estrutura cristalina nunca é perfeita e apresenta deformações, vacâncias que podem atuar como sítios ativos. A estequiometria dos íons vanádio no V_2O_5 pode ser considerada como bipiramidal trigonal distorcida (cinco pontes V-O), como piramidal tetragonal distorcida ou octaedro distorcido (seis pontes V-O) (HABER *et al.*, 1997).

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 seja, agrupamentos ou camadas (WACHS *et al.*, 2000).

O ponto de fusão dos óxidos metálicos cristalinos tem um efeito muito importante na mobilidade do óxido na superfície visto que, na temperatura Tammann ($T_{Tam} = T_{PF}/2$), os átomos da superfície começam a se difundir (WANG *et al.*, 1999), sendo a temperatura Tammann do V_2O_5 de 209°C. Como essa temperatura é inferior a das condições típicas de reação, de 200 a 600°C, as espécies V^{+5} da superfície se tornam bastante móveis e se espalham na superfície de outros óxidos.

Através da técnica de redução a temperatura programada com hidrogênio, são encontrados três estágios de redução do óxido de vanádio mássico, o primeiro a aproximadamente 675°C quando o V_2O_5 passa para V_6O_{13} , outro a aproximadamente 705°C, quando o V_6O_{13} passa para V_2O_4 e um último a 780°C quando o V_2O_4 passa para V_2O_3 (WACHS *et al.*, 2003).

A estrutura do V_6O_{13} pode ser obtida ao retirarmos cada terceiro átomo de oxigênio do V_2O_5 e rearranjando as pontes V-O (Figura 2). Esse processo pode ser explicado por um distúrbio de periodicidade quando uma quantidade suficiente de átomos de oxigênio é retirada. A configuração V_6O_{13} se torna estável, e por difusão através dos canais, a concentração do oxigênio das camadas superiores é restabelecida (OSHIO *et al.*, 1993). A camada superior do V_6O_{13} corresponde à do V_2O_5 esticada com leve diferença dimensional com o aparecimento de unidade paralelogramo. Esta transformação facilita o transporte de oxigênio através da rede para reações catalíticas (HABER, 1989).

Figura 2 - Transformação do V_2O_5 em V_6O_{13} sob processo de redução. Mecanismo de formação do plano cristalográfico. (a) A camada de oxigênio a ser removida na redução está marcada por esferas pretas. (b) Rearranjo das camadas (WACHS *et al.*, 2003).

Quando um décimo dos átomos de oxigênio é retirado, a composição estequiométrica corresponde ao V_4O_9 formando-se uma super vacância na rede do V_2O_5 (GRYMONPREZ *et al.*, 1977) (Figura 3). Isto explica sua estrutura ortorrômbica nos cristais de V_2O_5 .

Figura 3 - Mecanismo de difusão das vacâncias de oxigênio através do V_2O_5 mássico. As vacâncias de oxigênio estão marcadas por esferas pretas. (a) Projeção das vacâncias do oxigênio no plano (0 1 0). (b) Difusão das vacâncias de oxigênio no V_2O_5 mássico, projeção no plano (0 0 1) (WACHS *et al.*, 2003).

A área superficial BET do V_2O_5 mássico encontrada por WACHS *et al.* (2003) é de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ de catalisador. Sendo que a densidade superficial de sítios ativos superficiais, utilizando a adsorção de metanol a 100°C , é de $0,4$ por nm^2 . Essa baixa densidade se deve a morfologia do óxido de vanádio e à reatividade de sua superfície (BADLANI; WACHS, 2001).

Pentóxido de vanádio mássico possui ainda características superficiais redox ($> 90\%$), enquanto que os óxidos dos outros elementos do grupo V possuem

exclusivamente características superficiais ácidas (> 100%) (HABER *et al.*, 1997; WACHS *et al.*, 2000).

Os orbitais d não compartilhados dos íons de vanádio atuam como sítios ácidos de Lewis, enquanto que os pares isolados de elétrons dos átomos de oxigênio ligantes atuam como sítios básicos de Lewis. O V_2O_5 mostra uma forte tendência a adsorver água dissociativamente, formando grupos V-OH, e a desenvolver interações ácido-base de Brønsted com as moléculas reagentes, assim como gerar oxigênio adsorvido eletrofílico ativo na oxidação total. Haber *et al.* (1997), após a quimissorção de piridina, verificou a presença de piridina adsorvida coordenativamente e cátions piridínicos sobre V_2O_5 mássico, mostrando a presença de sítios ácidos de Lewis e Brønsted, e em experimentos com acetonitrila e pivalonitriola confirmaram a presença de sítios ácidos de Lewis fortes. Uma possível explicação é que o excesso de carga positiva no vanádio serve como forte receptor de elétrons e a adsorção de água resulta na formação de sítios ácidos de Brønsted.

2.1.2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO

Estudos sobre a estrutura molecular do V_2O_5 na forma suportada têm sido realizados por espectroscopia Raman, infravermelho, EXAFS/XANES e EPR entre outras técnicas de caracterização estrutural (KANTCHEVA *et al.*, 1992; COURTINE; BORDES, 1997; DEO WACHS, 1991). Essas 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 cátion do suporte. A Figura 4 mostra uma representação esquemática das espécies superficiais de vanádio suportado (WENT *et al.*, 1992).

Em baixas concentrações da fase ativa, as espécies superficiais estão na forma isolada como grupos de VO_4 monoméricos, possuindo uma única ligação terminal V=O e três pontes V-O-M. Nessas espécies, o vanádio se encontra no estado de oxidação +4 e numa coordenação tetraédrica distorcida. Com o aumento do teor de vanádio, os grupos VO_4 tornam-se cada vez mais próximos e tendem a formar espécies poliméricas, os chamados grupos vanadatos poliméricos, os quais possuem ligações terminais V=O, pontes V-O-M e V-O-V. O vanádio se encontra no estado de oxidação +5 numa coordenação piramidal de base quadrada distorcida. O aumento sucessivo da concentração de vanádio leva a uma menor dispersão destas espécies superficiais,

ocorrendo a formação de “clusters”, ou seja, agrupamentos de átomos de vanádio e de V_2O_5 na forma cristalina em coordenação octaédrica.

Figura 4 - Representação esquemática das espécies superficiais de vanádio: grupo VO_4 monomérico; grupos vanadatos poliméricos e V_2O_5 na forma cristalina.

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

O método de preparação de óxidos de vanádio suportados não afeta a estrutura molecular das espécies de V_2O_5 superficiais, porém pode afetar sua dispersão, especialmente na sílica, SiO_2 , devido à fraca interação com o suporte (GAO *et al.*, 1998; WACHS; WECKHUYSEN, 1997). A baixa temperatura Tammann do V_2O_5 mássico resulta em sua dispersão espontânea no suporte (GAO *et al.*, 1998). Uma cobertura da superfície com uma monocamada corresponde a 7-8 átomos de vanádio por nm^2 de suporte (DEO; WACHS, 1994).

Diferentemente dos óxidos mássicos, as espécies superficiais presentes nos óxidos suportados sofrem uma transição do ponto de fusão de sólido para líquido, entretanto, as espécies na superfície podem se tornar móveis e se difundirem na superfície a temperaturas muito acima de sua temperatura Tammann. Este fenômeno é registrado para o V_2O_5 pois possui uma baixa temperatura Tammann (WANG *et al.*, 1999). Esta característica do V_2O_5 também o leva à volatilização durante muitas reações, o que torna a utilização do óxido de vanádio suportado uma vantagem muito importante devido à sua estabilização pelo suporte (WACHS *et al.*, 2003).

O óxido de vanádio suportado com uma monocamada de cobertura apresenta, em redução a temperatura programada com H_2 , um único pico de redução correspondente à redução de V^{+5} para V^{+3} , que dependendo do suporte pode estar em um intervalo de temperatura diferente daquele do óxido de vanádio mássico. Este é

rapidamente reoxidado através da oxidação a temperatura programada (TPO), a qual confirma a natureza redox das espécies superficiais do óxido de vanádio suportado, sendo que a atividade redox dos óxidos de vanádio suportados é uma função do cátion ligante do óxido do suporte metálico, a qual aumenta com o decréscimo da eletronegatividade do cátion do suporte, $Zr > Ta > Nb \sim Ti > Al > Si$ (WACHS *et al.*, 2003).

Em condições ambientais a superfície do óxido de vanádio está hidratada, de forma que os catalisadores suportados contêm várias camadas de água adsorvida. Nessas condições as ligações ponte V-O-Suporte se hidrolizam, pois as espécies de óxido de vanádio hidratadas se dissolvem na camada de água. Dependendo da concentração das espécies de óxido de vanádio e do pH da camada aquosa, podemos diferenciar as seguintes espécies: metavanadato (VO_3)_n, ortovanadato (VO_4^{3-}), pirovanadato ($V_2O_7^{4-}$) e decavanadato ($V_{10}O_{28}^{6-}$) (DEO; WACHS, 1991) (Figura 5).

Figura 5 - Diferentes espécies de óxido de vanádio presentes em solução aquosa a 25°C (WACHS; DEO, 1991).

2.1.2.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO EM ALUMINA

A alumina apresenta apenas a presença de sítios ácidos de Lewis, 0,66/nm², enquanto que o óxido de vanádio suportado em alumina apresenta sítios ácidos de Lewis e de Brønsted, com o número de sítios ácidos de Lewis diminuindo com o

aumento da quantidade do óxido de vanádio. Wachs *et al.*, (2003) encontraram para o óxido de vanádio suportado 0,44 sítios ácidos de Brønsted superficiais por nm² e 0,23 de sítios ácidos de Lewis por nm².

Uma análise quantitativa dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis no catalisador de óxido de vanádio suportado em alumina mostrou que a densidade superficial de todos os sítios ácidos é constante em 0,67 sítios por nm²; que somente uma fração mínima das espécies superficiais contém acidez superficial, aproximadamente 0,09; que a fração de espécies superficiais que possuem sítios ácidos de Brønsted é de 0,06 e que possuem sítios ácidos de Lewis é de 0,03 (WACHS *et al.*, 2003). Portanto, somente uma fração mínima do óxido de vanádio suportado possui sítios ácidos de Brønsted, porém ela ainda é maior que no óxido de nióbio suportado em alumina. Observa-se também que os sítios ácidos de Brønsted são encontrados somente quando há alta cobertura superficial, onde a concentração de espécies polimerizadas é maior (AMIRIDIS *et al.*, 1999).

As espécies superficiais do óxido de vanádio têm a densidade de sítios ácidos de Brønsted mais alta que os demais óxidos dos metais do grupo V, porém essa acidez somente é mantida para as espécies superficiais totalmente oxidadas (WACHS *et al.*, 2003). Estudos recentes de espectroscopia Raman *in situ* para várias reações de oxidação diferentes mostraram que as espécies superficiais são completamente oxidadas sob condições reacionais. (BAÑARES; WACHS, 2002). Nenhuma propriedade básica foi encontrada para o óxido de vanádio com cobertura de monocamada, visto que todos os sítios básicos Al-OH superficiais foram completamente neutralizados pelas camadas do óxido de vanádio (TUREK *et al.*, 1992). Baltes *et al.*, (2001) confirmaram essa neutralização com medições de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do óxido de vanádio suportado em alumina. Eles observaram que as intensidades das bandas de absorção das espécies VO_x superficiais diminuem com o aumento da concentração do vanádio devido ao consumo das hidroxilas superficiais na reação com o metal precursor. Entretanto, ao hidratar as amostras de óxido de vanádio suportado em alumina, os resultados mostraram um aumento nas bandas de absorção por reflectância difusa (DRS) na região do UV-Visível e uma alteração drástica na estrutura molecular das espécies superficiais devido à coordenação com água e também uma mudança na coloração de branco para amarela nas amostras.

Klose *et al.*, (2007) em seu trabalho sobre a natureza e redutibilidade do óxido de vanádio suportado em γ -alumina identificou três diferentes fases de óxido de vanádio: espécies de óxido de vanádio isoladas amorfas (< 2 átomos de V/nm²),

espécies de polivanadatos bem ordenadas (2 a 5 átomos de V/nm²) e cristais V₂O₅. As duas fases de vanadatos mostraram redutibilidade idênticas, mas diferente acidez de Brønsted. Por sua vez, o V₂O₅ cristalino foi menos redutível e sua acidez similar às espécies de vanadatos isoladas e maiores que a dos polivanadatos.

2.1.2.4 APLICAÇÃO CATALÍTICA DO ÓXIDO DE VANÁDIO SUPORTADO EM ALUMINA

Estudos realizados por Catana *et al.*, (1998) e Wachs e Weckhuysen (1997) reúnem diversas fontes sobre a aplicação dos catalisadores de óxido de vanádio suportados, mostrando que eles têm uma ampla aplicação comercial como catalisadores para reações de oxidação, como por exemplo, para a oxidação seletiva do o-xileno para anidrido ftálico; na amoxidação de alquil aromáticos; na redução catalítica seletiva (SCR) do NO_x com NH₃ e no controle da oxidação do SO₂ a SO₃ durante a SCR. Além de serem ativos para a desidrogenação oxidativa de alcanos para olefinas; oxidação do butano e do pentano a anidrido maleico; e oxidação seletiva do metanol a formaldeído e formiato de metila. Além disso, óxidos de vanádio são conhecidos como inibidores de catalisadores para craqueamento catalítico fluidizado (FCC) por destruir os sítios ácidos de Brønsted e a estrutura estável da zeólita Y.

A oxidação parcial do metanol a formaldeído informa a presença de sítios redox superficiais e os caracteriza. O metanol quimissorve formando espécies metóxi (CH₃O^{*}) e elas podem reagir formando diferentes produtos de acordo com a natureza dos sítios presentes. Em sítios redox são formados formaldeído, dimetóxi-metano e formiato de metila; em sítios ácidos forma-se dimetiléter e em sítios básicos há a decomposição do metanol em CO/CO₂. A alumina é bastante ativa na desidratação do metanol para dimetiléter devido à forte acidez dos seus sítios. A deposição de óxido de vanádio sobre a alumina diminui a atividade, aumenta a seletividade ao formaldeído, porém o produto principal continua sendo o dimetiléter, o que sugere que os sítios ácidos da alumina sejam mais ativos que os sítios redox do óxido de vanádio (BALTES *et al.*, 2001; DEO; WACHS, 1994)

Deo e Wachs (1994) estudaram a oxidação parcial do metanol a formaldeído utilizando o óxido de vanádio suportado em vários óxidos, entre eles a alumina. A seletividade a formaldeído e a produção de dimetóxi-metano cresce com o aumento da concentração do óxido de vanádio. Porém a formação de dimetiléter pela alumina diminui, indicando uma neutralização seletiva dos sítios ácidos superficiais da alumina

(TUREK *et al.*, 1992). Mesmo com a cobertura da monocamada do óxido de vanádio (20% V_2O_5/Al_2O_3), dimetiléter é observado, o que corresponde a 15-20% da superfície da alumina exposta. A quantidade de produtos da oxidação (formaldeído e dimetóxi-metano, formiato de metila) foi utilizada para cálculo da frequência de rotação, visto que a superfície do óxido de vanádio é responsável pelos sítios redox. Utilizando a TOF, TPR e espectroscopia Raman observa-se que ao aumentar a concentração de óxido de vanádio há a presença de unidades monoméricas e poliméricas apontados no Raman, mas a TOF não varia significativamente. A TOF varia apenas com o suporte, alcançando para a alumina valores da ordem de 10^2 s^{-1} , mais alto que ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 . Sugere-se então que a reatividade do óxido de vanádio suportado está relacionada com a força da ligação V-O-Suporte e não com a ligação V=O, V-O-V ou com a estabilidade e estrutura da fase V_2O_5 .

Vassileva *et al.*, (1989) estudaram a oxidação total do benzeno, grande poluente emitido por diferentes indústrias como as petroquímicas, utilizando catalisadores 30% V_2O_5/Al_2O_3 . A atividade catalítica foi correlacionada com o estado de valência do vanádio presente. Ferreira *et al.*, (2001) prepararam catalisadores à base de óxido de vanádio suportado sobre Al_2O_3 para a reação de oxidação total do benzeno. O catalisador 20% V_2O_5/Al_2O_3 foi o mais ativo em qualquer faixa de temperatura, atingindo a conversão total a 400°C. Eles também observaram que a atividade caiu com a diminuição da quantidade de vanádio presente, além de que os catalisadores com maior quantidade de V^{4+} exibiram a maior atividade.

Shiju *et al.* (2005) reportaram as propriedades catalíticas do sistema VO_x/Al_2O_3 para a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno com N_2O como agente oxidante. Os catalisadores foram preparados por impregnação por via úmida. Foram avaliadas as propriedades dos catalisadores para diferentes quantidades de óxido de vanádio impregnado. A conversão do etilbenzeno por átomo de vanádio aumentou com o aumento da concentração de óxido de vanádio, atingindo a conversão máxima com 10% p/p de VO_x , porém diminuiu quando a concentração atingiu 20% p/p. A formação de VO_x mássico na superfície à altas concentrações leva a um decréscimo na atividade devido à inacessibilidade de uma grande fração de átomos de vanádio sobre a superfície. A produção de estireno foi maior na presença de N_2O que em atmosfera de N_2 , visto que as espécies de vanádio superficiais são constantemente encontradas em um estado de oxidação maior durante a desidrogenação com N_2O . Com uma cobertura de uma monocamada de VO_x , a frequência de rotação para o etilbenzeno cresce em paralelo

com a diminuição na energia da banda de absorção do UV-vis. Isto sugere que a estabilidade do complexo ativado na dissociação da ligação C-H depende sensivelmente da disponibilidade da região ativa do óxido em transferir elétrons do oxigênio da rede para os centros metálicos, o mesmo que ocorre na DHO do propano.

Para a reação de oxidação do metanol, a alta seletividade a produtos ácidos e a baixa seletividade a produtos redox encontrada para o V_2O_5 suportado em Al_2O_3 estão relacionadas com o grande número de sítios ácidos superficiais, especialmente sítios ácidos de Brønsted. A não produção de CO nem CO_2 durante a reação de oxidação do metanol mostrou uma ausência de sítios básicos no V_2O_5 e uma baixa reatividade dos sítios básicos do suporte, pois mesmo quando o V_2O_5 estava em uma concentração menor que uma monocamada, deixando parte do suporte exposta, não houve a formação desses produtos (WACHS *et al.*, 2003).

2.1.3 ÓXIDO DE TÂNTALO

2.1.3.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE TÂNTALO

Óxidos de metais do grupo V, óxidos mistos de metais e óxidos de metais suportados, têm recebido muita atenção nos últimos anos. Mas ao contrário do vanádio e do nióbio, o conhecimento sobre os materiais catalíticos baseados em tântalo ainda é limitado (USHIKUBO; WADA, 1994; BALTES *et al.*, 2001; WACHS *et al.*, 2003). Óxido de tântalo é utilizado como revestimento ótico ou como material capacitor, devido à sua alta constante dielétrica (KUKLI *et al.*, 2000; POLLARD; PUDDEPHATT, 1999) e na forma hidratada ($Ta_2O_5 \cdot nH_2O$) é altamente ácido (USHIKUBO, 2000).

Wachs *et al.*, (2003) compararam os óxidos dos metais do grupo V e verificaram que o oxihidrato de tântalo é um dos mais estáveis. O Ta_2O_5 mássico raramente se apresenta em unidades TaO_4 e prefere a coordenação TaO_5/TaO_6 , na forma distorcida ou não e as unidades TaO_8 também são encontradas. Os cátions grandes de Ta^{+5} têm dificuldades em se ajustar na coordenação TaO_4 e somente uma pequena quantidade desse composto é encontrada, sendo que a química estrutural do estado sólido do V_2O_5 mássico tende a ser muito diferente à do óxido de Ta_2O_5 mássico.

A temperatura de fusão dos óxidos metálicos do grupo V cresce com o aumento do número atômico, sendo que para o Ta_2O_5 é de 1873°C, em comparação com a do

óxido de vanádio que é de 690°C. A temperatura Tammann do óxido de tântalo é de 800°C, a qual está acima das condições típicas de reação (200 a 600°C).

O óxido de tântalo mássico apresenta uma pequena redução entre 400 e 500°C e outra entre 800 e 900°C, porém é a temperaturas acima de 1000°C que o Ta₂O₅ é reduzido à Ta₂O₄. A área superficial BET do Ta₂O₅ mássico é de 4 m²/g e a densidade superficial de sítios ativos, utilizando a adsorção de metanol a 100°C, é de 2,9/nm² (WACHS *et al.*, 2003). Essa alta densidade, em relação ao óxido de vanádio, se deve à morfologia do óxido de tântalo e à maior reatividade de sua superfície. Para o Ta₂O₅ cristalino, a morfologia isotrópica, isto é, independentemente da direção considerada, não resulta em uma quimissorção preferencial em planos específicos e a adsorção ocorre em toda a superfície, sendo que o Ta₂O₅ cristalino possui densidade superficial de sítios ativos superficiais 50% maior que a do óxido de nióbio (WACHS *et al.*, 2003).

O óxido de tântalo hidratado Ta₂O₅·*n*H₂O é extremamente ácido, tanto quanto ácido sulfúrico 90%. Porém essa força varia com o tratamento térmico, assim como a área superficial. Perto dos 430°C a acidez começa a diminuir (USHIKUBO, 2000). Ushikubo (2000) observou que o Ta₂O₅ mássico não possui sítios ácidos de Brønsted depois da calcinação a 500°C.

2.1.3.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE TÂNTALO SUPORTADO

Estudos de caracterização em XANES e DRS UV-Vis demonstraram que a superfície das espécies do óxido de tântalo suportado possui coordenação TaO₄ quando a cobertura superficial do suporte é baixa e apresenta coordenação TaO₅/TaO₆ distorcida quando a cobertura superficial é média ou alta (TANAKA *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2003; BALTES *et al.*, 2001). Análises de espectroscopia Raman revelaram que o óxido de tântalo possui apenas uma ligação Ta=O terminal e de 3 a 5 pontes Ta-O-M, onde M pode ser outro átomo de tântalo ou outro cátion do suporte. As espécies TaO₄ superficiais isoladas estão presentes quando há baixa cobertura superficial e também quando está suportado em sílica (BALTES *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2003). As espécies polimerizadas estão presentes quando há de média a alta cobertura, com exceção da sílica (CHEN *et al.*, 2003). Baixas coberturas da superfície registram energia de banda maior devido à presença de espécies TaO₄ isoladas, mas a energia diminui com o aumento da cobertura visto que a concentração de espécies TaO₅/TaO₆ polimerizadas aumenta (CHEN *et al.*, 2003; BALTES *et al.*, 2001; GAO;

WACHS, 2000). Através de IR, verificou-se que o óxido de tântalo suportado em alumina apresenta espécies isoladas em configuração tetraédrica e para quantidade menores espécies TaO_x apresentam coordenação octaédrica. (BALTES *et al.*, 2001).

Óxido de tântalo é muito mais estável quando suportado e não há registros na literatura de mobilidade na superfície devido à sua alta temperatura Tammann. Em análises de TPR com H_2 , não foram observados picos de redução para o óxido de tântalo suportado, devido à sua alta resistência à redução e também não apresenta sítios redox superficiais. O Ta_2O_5 suportado se comporta de maneira oposta ao óxido de vanádio suportado, pois sua atividade ácida específica cresce com o aumento da eletronegatividade do cátion do suporte (WACHS *et al.*, 2003). Sítios ácidos superficiais de Brønsted são observados somente a altas coberturas superficiais do óxido metálico onde a concentração de espécies poliméricas de Ta_2O_5 , assim como V_2O_5 , são as mais altas (RUITENBEEK *et al.*, 2000; MIYATA *et al.*, 1988; AMIRIDIS *et al.*, 1999). O óxido de tântalo suportado contém aproximadamente duas vezes a densidade superficial de sítios ativos que o Ta_2O_5 mássico (WACHS *et al.*, 2003).

Óxido de tântalo suportado sobre alumina com baixa cobertura superficial apresenta somente sítios ácidos de Lewis e para altas concentrações de tântalo foram detectados sítios ácidos de Brønsted. A força dos sítios ácidos de Lewis varia de acordo com o suporte sendo $Al_2O_3 > TiO_2 > ZrO_2$, (BALTES *et al.*, 2001).

BALTES *et al.*, (2001) ao hidratar amostras de óxido de tântalo suportado em alumina, observaram uma alteração drástica na estrutura molecular das espécies superficiais devido à coordenação com água verificada por alteração nos resultados de DRS UV-Vis. Nos resultados de FTIR do óxido de tântalo suportado em alumina verificou-se que o aumento da concentração do tântalo promove uma diminuição das bandas devido ao consumo das hidroxilas superficiais na reação com o precursor metálico, porém em concentrações mais elevadas de tântalo o aumento da intensidade das bandas foi atribuído a novos grupos OH formados.

2.1.3.3 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DO ÓXIDO DE TÂNTALO

Na reação de oxidação do metanol, Baltes *et al.*, (2001) observaram que o óxido de tântalo suportado em alumina apresenta somente atividade de desidratação e que com o aumento da concentração de tântalo há uma diminuição na atividade, o que indica que os sítios ácidos TaO_x superficiais são menos ativos que os da alumina.

Através da reação de oxidação seletiva do metanol, Badlani e Wachs (2001) verificaram que o Ta_2O_5 apresentou 100% de seletividade a dimetil éter. A seletividade a dimetil éter foi atribuída à habilidade de desidratação do catalisador, a qual esta relacionada com uma característica ácida do mesmo.

Tanaka *et al.*, (1999) estudaram a foto-oxidação do monóxido de carbono sobre o óxido de tântalo suportado em sílica, comparando os resultados com os obtidos utilizando o óxido de vanádio suportado em sílica. Eles encontraram que a reação utilizando o $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ na falta de oxigênio não ocorre, mas com o $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ a reação ocorre pois o monóxido de carbono é envolvido pelos oxigênios da rede do próprio V_2O_5 . Mesmo os dois óxidos Ta_2O_5 e V_2O_5 apresentando mesma estrutura superficial e contendo metais de uma mesma família, no Ta_2O_5 as espécies Ta=O são fotoativas, mas os oxigênios terminais não participam diretamente da oxidação do CO. As espécies ativas são moléculas de oxigênio adsorvidas que interagem com o oxigênio da rede fotoexcitado, que forma um íon ozonide, que é atacado pela molécula de CO para formar um intermediário $\text{O}_3\text{-CO}$. Mesmo pertencendo ao mesmo grupo V, o Ta_2O_5 e o V_2O_5 se comportam de maneira diferente.

Ushikubo e Wada (1994) mostraram que o óxido de tântalo suportado em sílica, preparado por reação de alcóxido de tântalo com grupos OH superficiais da sílica, exibe uma alta eficiência catalítica para o rearranjo de Beckmann em fase vapor da ciclohexanona oxima para caprolactama, em comparação com o mesmo catalisador preparado por impregnação úmida e em comparação com o óxido de tântalo hidratado $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Isso se deve ao grande número de sítios ácidos de força intermediária presentes no primeiro, que foram efetivos para a reação. Os catalisadores preparados por impregnação via úmida e o $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresentaram fortes sítios ácidos que fazem com que a oxima e a caprolactama se adsorvam fortemente, atrapalhando a reação. A diferença nas propriedades, segundo Ushikubo e Wada (1994), está na diferença na morfologia do óxido de tântalo. O catalisador preparado com alcóxido apresentou uma melhor distribuição do Ta, novos grupos OH superficiais e o tamanho dos poros se manteve constante durante a reação.

Wachs *et al.*, (2003) através da reação de oxidação do metanol, verificaram que o óxido de vanádio suportado em óxido de tântalo é mais ativo que o óxido de vanádio suportado em alumina. Quando a eletronegatividade dos cátions do suporte diminui, do tântalo (0,9) menor que a do alumínio (1,71), uma carga eletrônica um pouco maior é transferida para a ligação V-O-suporte, o que dá uma característica mais básica ao

oxigênio da ligação, e este oxigênio redox reativo tem se mostrado o sítio ativo superficial para várias reações de oxidação (JEHNG; WACHS, 1993).

O óxido de tântalo é um excelente promotor para o aumento da atividade e seletividade em catalisadores para reações de oxidação, como por exemplo, do propeno para acroleína e do isobuteno para metacroleína (USHIKUBO, 2000).

2.1.3.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓXIDO DE TÂNTALO MISTO

Guiu e Grange (1995) prepararam catalisadores de óxidos mistos $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ utilizando método sol-gel. A partir de técnicas como dessorção à temperatura programada (TPD) de amônia e FTIR de piridina adsorvida, um grande número de sítios ácidos foram identificados nos óxidos mistos se comparados com a sílica e com o óxido de tântalo puro, sendo que o número de sítios ácidos na superfície do catalisador aumenta com o aumento da concentração de tântalo nos óxidos mistos. A análise de adsorção de piridina mostrou que a adição de tântalo no gel de sílica inicial leva à formação de sítios ácidos de Brønsted visto que esse tipo de acidez não estava presente nos resultados para a sílica e para o Ta_2O_5 puro. A força dos sítios ácidos de Lewis, nos quais a piridina se adsorve, foi maior para os óxidos mistos que para os óxidos puros visto que a temperatura necessária para que a piridina se dessorvesse foi maior para os óxidos mistos.

Wachs *et al.*, (2003) prepararam catalisador de óxido misto 3% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ por impregnação de oxihidratos de tântalo com solução de V-isopropóxido/isopropanol sob atmosfera de nitrogênio e calcinação a 800°C. A área superficial BET obtida foi de 1 m^2/g de catalisador. Essa baixa área superficial se deve à alta concentração de V_2O_5 e à alta temperatura de calcinação utilizada. Este catalisador foi testado na reação de desidrogenação oxidativa do propano a 425°C e verificou-se que sua atividade se deve à presença de sítios redox proveniente do óxido de vanádio superficial.

Baltes *et al.*, (2001) sintetizaram $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ suportado em alumina a partir de dois métodos, sendo o primeiro em fase líquida, tratando a alumina com solução de etóxido de tântalo ($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) e bis(acetilacetonato)oxovanádioIV ($\text{VO}(\text{acac})_2$), e o segundo em fase gasosa, passando pela alumina $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ evaporado a 200°C e $\text{VO}(\text{acac})_2$ sublimado a 160°C. A concentração de vanádio e tântalo nos catalisadores modificados em fase líquida foi até 0,8 mmol de V e até 2,0 mmol de Ta por grama de catalisador, enquanto que, em fase gasosa, a concentração foi de 0,91 mmol/g de V e 0,55 mmol/g de Ta, e no óxido misto foi de 0,87 e 0,34 mmol/g de V e Ta,

respectivamente. Análises de DRS UV-Vis mostraram que o aumento na concentração do vanádio, mantendo-se constante a de tântalo, promove um aumento no comprimento de onda do espectro devido à ocorrência de mais espécies VO_x polimerizadas, entretanto aumentando-se a concentração de tântalo não houve alterações significativas nas bandas do espectro. Nos resultados obtidos por espectroscopia Raman, eles observaram um espectro semelhante ao do óxido de vanádio suportado mostrando que não há nenhum sinal proveniente da fase do óxido de tântalo. Estes resultados confirmaram que existem baixas interações das vibrações O-Ta em comparação com as vibrações O-V. O sistema $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ misto não apresentou bandas provenientes de espécies V-O-V poliméricas, o que significa que a fase do óxido de vanádio está bem dispersa sobre o suporte e não houve a necessidade de se aumentar a quantidade de vanádio na fase mista com tântalo. Portanto a estrutura e a dispersão de um óxido metálico não foram afetadas pela presença do outro. Isoladamente, o óxido de tântalo suportado possui acidez de Lewis maior que a do óxido de vanádio suportado, conseqüentemente o sistema $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ misto apresenta um aumento na acidez de Lewis com o aumento do óxido de tântalo.

2.1.3.5 APLICAÇÕES CATALÍTICAS DO ÓXIDO DE TÂNTALO MISTO

Vários óxidos mistos contendo tântalo têm sido reportados devido à facilidade do tântalo em reagir com vários outros óxidos formando fases de óxidos mistos com estruturas complexas (USHIKUBO, 2000).

Takita *et al.* (2005) verificaram a reação de oxidação do isobutano sobre óxidos complexos contendo tântalo. A seletividade para formação do isobuteno sobre o óxido complexo MgTa_2O_6 foi maior que sobre o Ta_2O_5 , sendo que a seletividade foi de aproximadamente 50% sobre o óxido de tântalo. Já a atividade foi menor sobre o óxido complexo que sobre o óxido de tântalo. Isso mostra que o poder oxidante do Ta_2O_5 foi diminuído pela combinação do Ta com o Mg.

Guiu e Grange (1995) verificaram a atividade catalítica e a seletividade do sistema de óxidos mistos $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ para a reação de desidratação do 1-butanol. A sílica pura não catalisa a desidratação do 1-butanol realizada entre 250-300°C. Os óxidos mistos foram calcinados a temperaturas de 300 a 500°C e quanto menor a temperatura de calcinação, maior foi a conversão obtida. Dependendo da natureza do sítio ativo, os produtos reacionais são butiraldeído, dibutil éter e 1-butenos, sendo que este pode ser isomerizado a trans-2-butenos e cis-2-butenos. Na faixa de temperatura estudada a seletividade ao butenos foi de 100%, o que mostra que os sítios ativos são

ácidos. A razão de cis/trans-2-butenos encontrada, tanto nos óxidos mistos quanto no Ta_2O_5 puro, foi de 1,5, o que caracteriza sólidos que possuem sítios ácidos de Brønsted.

Na oxidação do metanol, os autores verificaram que as propriedades dos óxidos de vanádio suportado em óxido de tântalo, e ambos suportados em alumina separadamente permanecem presentes no óxido misto, isto é, a adição de tântalo não afeta o desempenho catalítico, os sítios do óxido de vanádio são mais ativos que os do óxido de tântalo. Alterando a sequência de deposição do TaO_x e VO_x , os catalisadores não apresentaram diferença na atividade nem na seletividade. Os catalisadores à base de óxidos mistos $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$ suportados são potencialmente úteis para reações que necessitem de ambos os sítios redox e sítios ácidos (BALTES *et al.*, 2001).

2.2 COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES.

Estudos confirmaram que uma boa dispersão da fase ativa é fundamental para um bom desempenho catalítico (CENTI *et al.*, 1991; BOND *et al.*, 1979; BOSCH *et al.*, 1986; MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998). A natureza cristalográfica do suporte e o método de preparação empregado são os principais fatores que levam à formação de vanádio em vários estados de oxidação, +3, +4 e +5, sendo o par redox $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$ o responsável pelos processos de oxidação que ocorrem na superfície do catalisador (CENTI *et al.*, 1991, MONGKHONSI; KERSHENBAUM, 1998). Grandes esforços têm sido destinados para desenvolver métodos de preparação que maximizem a dispersão da fase ativa e promovam o par redox $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$.

O método sol-gel apresenta-se como uma importante alternativa para aumentar a dispersão partindo-se de uma mistura homogênea dos precursores líquidos. Ao mesmo tempo em que maximiza a interação entre a fase ativa e o suporte, permite modificar as propriedades do conjunto fase ativa/suporte através de um melhor controle da morfologia, homogeneidade e das propriedades texturais (PAJONK, 1991; RODELLA *et al.*, 2001). Outra vantagem reside na possibilidade de aumentar os valores de área superficial e porosidade fazendo-se a secagem dos géis em condições supercríticas (método aerogel) (REICHE *et al.*, 1999; ZEGAOU *et al.*, 1996). Neste tipo de secagem elimina-se a interface líquido-vapor no gel que causa o colapso da textura porosa, comum nos processos convencionais de secagem (PANJONK, 1991).

Em busca de uma otimização do método sol-gel, Cristiane *et al.*, (2002) realizaram um estudo estrutural de uma série de amostras do sistema $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ com diferentes teores de V_2O_5 variando desde 0 a 9% p/p, via método sol-gel, empregando-

se NH_4VO_3 em ácido nítrico ($\text{pH} = 1$). Os catalisadores foram secados e calcinados de duas maneiras diferentes. Na primeira fez-se uma secagem convencional e calcinação a 450°C sendo o produto gerado chamado de xerogel; e na segunda foi feita uma secagem supercrítica com CO_2 em uma autoclave, sendo o produto chamado de aerogel. Para os xerogéis a capacidade de adsorção aumentou significativamente com o acréscimo da concentração de vanádio. Os aerogéis também apresentaram capacidade de adsorção duas vezes superior. Os resultados da distribuição do tamanho de poros mostraram uma distribuição monomodal para todos os xerogéis, com a diminuição do diâmetro médio de poros na medida em que a concentração de vanádio aumenta ao contrário do que ocorre com materiais obtidos pelo método de impregnação, onde estes valores tendem a permanecerem próximos ao de seu suporte (NOBBENHUIS *et al.*, 1984; DIAS *et al.*, 1995; ANDERSSON, 1982; HAUSINGER *et al.*, 1988; CAVANI *et al.*, 1988). Os aerogéis apresentaram áreas específicas e porosidades mais elevadas, além de poros com morfologia regular com cilindros abertos nas extremidades. O colapso da textura porosa dos géis foi reduzido pela remoção dos solventes em condições supercríticas. Os valores encontrados são até três vezes superiores aos valores médios apresentados na literatura por pesquisadores que utilizam métodos convencionais de impregnação na preparação dos catalisadores (NOBBENHUIS *et al.*, 1984; DIAS *et al.*, 1995; ANDERSSON, 1982; HAUSINGER *et al.*, 1988; CAVANI *et al.*, 1988). Quanto aos resultados de difração de raios X (XRD), não foram observados picos associados ao V_2O_5 cristalino em nenhuma das amostras, indicando que o óxido de vanádio poderia estar disperso na superfície da titânia numa forma amorfa ou como cristalitos com dimensão inferior a 5 nm. Outro fator que pode ser observado seria a boa dispersão do vanádio na matriz o que contribui para um número maior de espécies V^{+4} e V^{+5} no catalisador, implicando num aumento do número dos sítios ativos para as reações de oxidação. As características físico-químicas analisadas mostram a eficácia da utilização do método sol-gel na preparação de catalisadores destinados à catálise de oxidação. Isto ficou claro quando se analisou o resultado das características texturais que foram superiores em relação à média dos resultados da literatura para catalisadores obtidos via métodos cerâmicos convencionais (NOBBENHUIS *et al.*, 1984; ANDERSSON, 1982; DALL'ACQUA *et al.*, 1998). A utilização do método aerogel ampliou ainda mais as propriedades texturais dos sólidos através do aumento da área BET garantindo assim, uma melhor dispersão do vanádio no suporte na forma de um maior número de espécies de vanadil monoméricos.

2.3 REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

As propriedades ácidas, básicas e redox superficiais dos sólidos catalíticos são importantes para reações com hidrocarbonetos nas indústrias petrolíferas e petroquímicas, pois fornecem informações significantes na determinação do comportamento da atividade, seletividade e estabilidade.

A determinação da força dos sítios ácidos superficiais assim como sua distribuição é um dado importante para entendermos as propriedades catalíticas dos sólidos ácidos. A conversão e a seletividade de uma reação são influenciadas não somente pela natureza dos sítios ativos, mas também pelo seu número e força. Uma variedade de métodos físico-químicos tem sido desenvolvida e amplamente aplicada para se avaliar a força e quantificar os sítios ácidos e/ou básicos em um catalisador, e uma larga variedade de moléculas têm sido utilizadas para analisar quantitativamente e qualitativamente a acidez e a basicidade.

Para a determinação das características dos centros ácidos e/ou básicos desenvolveram-se métodos químicos e físicos. Os métodos físico-químicos mais utilizados para caracterizar a acidez dos catalisadores são: adsorção de amina ou piridina seguida por espectroscopia de infravermelho, neutralização com amônia ou quimissorção em fase líquida ou gasosa usando titulação potenciométrica ou entalpiométrica, investigação espectroscópica, dessorção térmica e medições de adsorção gravimétrica. Em contrapartida, há poucos métodos de caracterização da basicidade superficial, como adsorção de CO₂, SO₂ e reações químicas modelo. Os métodos diferem um do outro por seus princípios químicos e físicos, sendo difícil a comparação dos resultados de diferentes métodos (AUROUX; GERVASINI, 1990).

A decomposição catalítica do isopropanol tem sido muito utilizada como uma reação química modelo para identificação da presença de sítios ácidos e/ou básicos. Ela é uma reação teste na qual os sítios ácidos superficiais levam à desidratação do isopropanol (Eq. 1) e os sítios básicos promovem a sua desidrogenação (Eq. 2) (HASAN *et al.*, 2002).

As propriedades catalíticas de óxidos anfóteros com pares ácido-base fracos diferem dos óxidos com sítios ácidos e básicos fortes. A ativação da ligação C-H requer não apenas um oxigênio básico para abstração de próton, mas um sítio capaz de estabilizar o produto aniônico da etapa de ativação da ligação C-H. Esta função do par ácido-base é igual ao efeito estabilizador das moléculas de solvente na catálise ácido-base homogênea. Nas superfícies, este efeito é produzido pela interação de intermediários carbaniónicos com ácidos conjugados de Lewis dos oxigênios básicos superficiais ou via ligação do hidrogênio com um grupo OH superficial vizinho. Óxidos básicos fortes, com ácidos conjugados muito fracos ou óxidos fortemente ácidos com bases conjugadas muito fracas, são incapazes de ativar ligações C-H em hidrocarbonetos e álcoois ou de dispor dos produtos dessas reações durante o ciclo catalítico. Estas propriedades catalíticas de ácidos anfóteros são geralmente sensíveis ao seu histórico térmico, o qual estabelece a densidade superficial de hidroxilas, ânions oxigênio, vacâncias de oxigênio e cátions coordenadamente insaturados (IGLESIA *et al.*, 1997).

3. OBJETIVOS

Este projeto apresenta interesse estratégico para o país no que se refere ao desenvolvimento de novos catalisadores a serem utilizados em processos petroquímicos para a produção de olefinas leves. Dentro desse contexto, esse projeto tem como objetivos principais:

- Utilizar diferentes concentrações de óxidos de tântalo e óxido de alumínio para serem utilizados como suportes de catalisadores, preparando-os através do método sol-gel.
- Utilizar diferentes concentrações de óxido de vanádio, impregnando-o sobre os diferentes suportes de óxidos de tântalo-alumínio, através do método de impregnação úmida com excesso de solvente;
- Caracterizar os suportes e catalisadores através de medidas de volumetria de nitrogênio (área superficial específica, isothermas de adsorção e dessorção e distribuição de volume de poros), difração de raios-X, redução a temperatura programada, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho e adsorção de piridina;
- Estudar as propriedades ácidas e/ou básicas superficiais dos diferentes suportes e catalisadores $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando-se a reação de decomposição do isopropanol e avaliar o efeito promotor do vanádio sobre $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ na atividade catalítica da reação modelo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os catalisadores preparados neste trabalho tiveram como materiais de estudo:

- óxido de vanádio;
- óxido de tântalo;
- óxido de alumínio.

A seguir serão descritos com detalhes os procedimentos de preparação, caracterização e atividade catalítica dos catalisadores, assim como os equipamentos e reagentes utilizados neste estudo.

4.1 GASES UTILIZADOS

Os gases usados tanto nas medidas de atividade catalítica, como em tratamentos em atmosferas controladas, foram fornecidos pela empresa Air Liquide e White Martins. Os tipos, qualidade e usos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Especificações dos gases utilizados

Gás	Qualidade (Pureza %)	Utilização
Oxigênio	99,9999	Medidas de Atividade
Hélio	99,999	Medidas de Atividade
Nitrogênio	99,99	Medidas de Atividade
Hidrogênio/Nitrogênio	Mistura 5% H_2 /95% N_2	TPR

4.2 LÍQUIDOS UTILIZADOS

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

orgânicos, cloro e odores. A água desmineralizada é obtida através de processo físico – químico, pela passagem da água destilada por resinas trocadoras de íons. A troca iônica se faz quando a água destilada entra em contato com as resinas e essas retiram os sais que ainda permanecem dissolvidos na água destilada, tornando-a quimicamente pura e própria para o uso na preparação dos catalisadores.

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

Na preparação dos suportes foram utilizados ácido fluorídrico (PA) para solubilizar a pasta de tântalo e hidróxido de amônio (PA) e ácido nítrico, ambos para controle de pH.

4.3 SÓLIDOS UTILIZADOS

Na preparação dos catalisadores à base de vanádio foi utilizado como sal precursor vanadato de amônio (Merck, 99%).

Para os suportes à base de tântalo-alumina foi utilizada uma pasta de tântalo fornecida pela CBMM (CIA Brasileira de Metalurgia e Mineração Ltda) e cloridrol como fonte de alumínio (PA).

4.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

4.4.1 SUPORTE

Os suportes ($y\text{TaAl}$) com concentrações de $y = 15$ e 30% em massa de óxido de tântalo em alumina, foram sintetizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista, SP. O processo está representado pela Figura 6.

Os óxidos mistos ($y\text{TaAl}$) foram preparados por adição de pasta de tântalo solubilizada em solução de ácido fluorídrico a uma solução aquosa de cloridrol (10%), fonte de alumínio, sob agitação mecânica vigorosa na faixa de temperatura entre 25 e 30°C. O pH foi controlado com solução aquosa diluída de hidróxido de amônio em torno de 9. O gel foi mantido sob agitação mecânica na faixa de temperatura especificada por um determinado período de tempo, controlando-se o pH com a utilização de hidróxido de amônio e ácido nítrico. Os materiais foram isolados por filtração a vácuo, submetidos a uma etapa de lavagem e secagem branda. Após secagem, os suportes foram submetidos a uma dispersão em meio ácido nítrico em condições controladas de temperatura e tempo, os quais não puderam ser fornecidos pelo INPE por serem confidenciais.

Os suportes foram tratados termicamente a 600°C por 5 horas sob pressão atmosférica, em um forno micro processado.

Figura 6 - Etapas necessárias na preparação dos suportes yTaAl.

4.4.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores de óxidos de vanádio suportados sobre tântalo-alumina foram sintetizados no Laboratório de Catálise II do Departamento de Engenharia Química da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), USP.

O processo geral para a obtenção dos catalisadores e o equipamento utilizado na impregnação são representados pelas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Figura 7 - Etapas necessárias à preparação dos catalisadores xV/yTaAl.

Para a impregnação do vanádio nos suportes foi utilizado o método de impregnação úmida com excesso de solvente (água). Na preparação dos catalisadores, utilizou-se uma solução aquosa de NH_4VO_3 aquecida a 70°C para garantir uma completa dissolução do sal. A massa do sal foi calculada de forma que a concentração de vanádio, ao final dos tratamentos térmicos subsequentes, fosse fixada em 2, 4 e 8 átomos de vanádio por nm^2 de suporte tântalo-alumina. Após a dissolução do sal de vanádio, dentro do balão do rotoevaporador, foi adicionada a massa do suporte γTaAl . Após 60 minutos de impregnação no rotoevaporador, o solvente foi evaporado na temperatura de 70°C sob vácuo. Após a etapa de impregnação, o pó residual foi secado a 110°C por 24 horas em estufa, e depois calcinadas a 450°C por 4 horas em mufla, obtendo-se assim o catalisador. O catalisador final foi identificado como $x\text{V}\gamma\text{TaAl}$, onde x é a quantidade de átomos de vanádio por nm^2 de suporte.

Figura 8 - Rotoevaporador utilizado nas impregnações.

4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CATALISADORES

4.5.1 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

4.5.1.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

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 desses. O formato dos poros e sua dimensão controlam os fenômenos difusionais de adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos formados e podem governar a seletividade em uma reação catalítica.

A adsorção gasosa de N₂ a -196 °C 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 microporos (FLORY, 1953).

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

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

Basicamente, as técnicas de adsorção-dessorção 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 requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido (LOWELL, 1982). No caso de um sólido de composição e textura definidas, o volume adsorvido a uma temperatura depende somente da pressão de equilíbrio.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, a fim de se determinar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. O de maior destaque é o tratamento apresentado 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 3 pode ser escrita por:

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

onde V é o volume de gás adsorvido à pressão P ; P_0 é a pressão de vapor do adsorvato líquido (N_2), em que se determina a isoterma, V_m é o volume de N_2 (CNTTP) adsorvido correspondente a uma monocamada e C é uma constante dada pela equação 4:

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

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 universal dos gases e T a temperatura em Kelvin (SANTILLI; PULCINELLI, 1993).

As hipóteses contidas no modelo BET desprezam as heterogeneidades na superfície dos sólidos, importantes para baixos valores de pressão, e as interações entre as moléculas adsorvidas que modificam as isotermas a altas pressões. Isso torna a equação (3) válida somente para o intervalo de pressões relativas (P/P_0) compreendidas entre 0,05 e 0,35. Nesse domínio de pressão, a variação linear de $P/[V(P_0 - P)]$, em função de (P/P_0) permite determinar os valores V_m e C a partir dos coeficientes angular (b) e linear (a) da reta obtida no gráfico de volume de N_2 adsorvido versus P/P_0 , resultando nas equações 5 e 6:

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

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (6)$$

A área específica S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) é tomada como o valor mais provável da área que mede a superfície de um grama de sólido, sendo definida como a área superficial recoberta por uma molécula de gás multiplicada pelo número de moléculas contidas em V_m . Assim sendo, tomando-se o valor de V_m nas condições normais de temperatura (273K) e pressão (760mmHg), e considerando-se a adsorção do nitrogênio a $-196^\circ C$, através da equação 7, tem-se:

$$S_{BET} = 4,35.V_m \quad (7)$$

As medidas de diâmetro e de volume de poros, por adsorção de nitrogênio, são feitas na faixa de pressão relativa correspondente ao ciclo de histerese, que aparece nas curvas de

adsorção/dessorção para sólidos porosos, e que corresponde respectivamente à condensação e à evaporação de adsorvato líquido nos poros. Inúmeros métodos foram propostos para se obter diâmetro e volume de poros, porém o descrito por Barret, Joyer e Halenda (BJH) é o mais geral, pois considera as diferentes formas geométricas de poros, podendo ser aplicado tanto às isotermas de adsorção como as de dessorção (GREGG; SING, 1982).

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 medido de pressão de k e $k-1$ permite calcular a espessura t da camada adsorvida e o raio médio de poros r em cada um dos intervalos. Com o auxílio destes valores, determina-se a área específica S_k ou de V_k em função de r_k , o que fornece as curvas de distribuição de tamanho de poros.

As isotermas de adsorção dividem-se em seis tipos básicos apresentados na Figura 9. As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando a pressão relativa tende a 1. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma monocamada molecular adsorvida. No caso das isotermas II e III, a quantidade adsorvida tende para valores elevados quando a pressão relativa tende a 1. Correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos (diâmetro médio de 20 a 500Å), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Essa não simultaneidade ou atraso no fenômeno de dessorção em relação à adsorção física é chamado de histerese. A quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito e corresponde ao enchimento completo dos capilares (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Há quatro tipos de histerese, conforme pode ser visto na Figura 9. A histerese do tipo 1 é caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa faixa de valores de pressão relativa, representa materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente, com distribuição estreita do tamanho dos poros. A histerese do tipo 2, em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical. Corresponde a uma distribuição definida de tamanho de poros e forma de poros. Geralmente associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com um gargalo estreito e corpo largo, poros em forma de tinteiro. A histerese do tipo 3 caracteriza-se por dois ramos da isoterma

assintóticos em relação à vertical $p/p_0 = 1$ e está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fendas. A histerese do tipo 4 apresenta os dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa faixa de valores de pressão relativa. Esse tipo também está associado a poros estreitos em fenda e sua forma semelhante à isoterma do tipo 1 é sugestiva de porosidade (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Figura 9 – (a) Modelos de isotermas de adsorção de N_2 e (b) modelos de histereses (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987 Adaptado).

4.5.1.2 EQUIPAMENTOS

As medidas de área superficial e volume de poros das amostras dos óxidos e catalisadores foram realizados em um equipamento de marca Quantachrome, modelo NOVA 1000, empregando-se a técnica de adsorção física de nitrogênio a -196°C . Previamente, as amostras foram tratadas *in situ* sob aquecimento a vácuo na temperatura de 200°C por 2 horas, com a finalidade de retirar a água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido. Na análise, é adicionada uma quantidade de N_2 gasoso no tubo, onde está contida a amostra resfriada a temperatura do nitrogênio líquido, a pressões atmosféricas relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,35. Calculou-se a área superficial específica através do gás adsorvido fisicamente pela amostra. Para o cálculo de volumes de poros, aplicou-se o método BJH a partir das isotermas de dessorção.

4.5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

4.5.2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A difração de raios X baseia-se na reflexão de ondas eletromagnéticas incidentes por planos sucessivos de átomos em um cristal. Ao incidir um feixe de raios X, segundo um ângulo θ (Figura 10), os diferentes planos ou camadas de átomos dos cristais refletem parte da radiação, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência. Para que as ondas refletidas pelos diferentes planos cristalinos estejam em fase, isto é, para que seja máxima a intensidade da radiação refletida, é necessário que se verifique certa relação entre o comprimento de onda da radiação, a distância entre os planos dos cristais (distância interplanar) e o ângulo de incidência (lei de Bragg).

Figura 10 - Condição de “reflexão” de Bragg.

Assim, para as ondas “refletidas” em um ponto qualquer no cristal e fazendo com que a separação entre sucessivos planos atômicos seja igual a d , verifica-se que a diferença de caminho entre os dois raios incidentes 1 e 2 será dada por $AB + BC = n\lambda$. Por simetria $AB = BC$ e $n\lambda = 2 \times AB$ resultando $n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$. A condição de “reflexão” elaborada por William Lawrence Bragg indica que a diferença de caminhos percorrida é múltipla inteira do comprimento de onda.

Na difração de raios X pelo método do pó, a amostra a ser analisada é reduzida a um pó muito fino e colocada em um feixe de raios X monocromático. Se a amostra for um composto cristalino, cada partícula de pó é um pequeno cristal, ou um conjunto de pequenos cristais orientados aleatoriamente em relação ao feixe incidente. Desse modo, todo o conjunto de planos cristalinos será capaz de refletir, ou seja, fará o ângulo de Bragg correto para todas as possíveis orientações de planos ao redor do eixo do feixe incidente. A massa de pó é

equivalente, então, a um cristal simples rodando, não ao redor de um eixo, mas ao redor de todos os eixos possíveis.

A reflexão cristalográfica de uma massa estacionária de pó tem a forma de um cone de radiação refletida, e um cone separado é formado por cada conjunto de planos cristalográficos igualmente espaçados. A radiação refletida é registrada, e o registro é conhecido como difratograma. No diagrama que consiste de intensidade da reflexão (Contagens por segundo - CPS) versus ângulo de Bragg (2θ) aparece uma série de picos, que constituem uma característica própria da substância estudada, possibilitando identificá-la.

As análises de difração de raios X, pelo método do pó, desempenham um papel importante na caracterização dos catalisadores, especialmente na identificação de estruturas e fases cristalinas presentes.

4.5.2.2 EQUIPAMENTO

Os estudos por difração de raios X dos catalisadores foram realizados em um difratômetro de marca Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Os difratogramas de raios X foram obtidos aplicando-se para 2θ um passo de 0,05, no intervalo de 10 a 80° em um tempo de contato de 1 segundo. A identificação dos compostos foi feita por comparação com os padrões de DRX de compostos conhecidos (POWDER DIFFRACTION FILE, 1983).

4.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

4.5.3.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, os resultados são micrografias de interpretação não complexa.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 X) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da intensidade de elétrons que interagiram com a amostra, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados. O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o microscópio ótico (MO) e o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na

ordem de 2 a 5 nm - atualmente existem instrumentos com até 1 nm - enquanto que no ótico é de 0,5 μm . Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos mesmos antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Os elétrons ao atingirem a superfície da amostra irão interagir com os átomos da amostra. Como consequência da presença do potencial atômico e nuclear da amostra estes elétrons sofrerão modificações na sua velocidade inicial. Esta variação da velocidade pode ser somente na direção ou pode ocorrer tanto na direção quanto no módulo (magnitude). As interações nas quais ocorre a mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética são ditas interações elásticas. Aquelas em que há transferência de energia do elétron primário (ep) para os átomos da amostra são chamadas de interações inelásticas. Como resultado destas interações, elétrons das várias camadas do átomo poderão ser liberados e/ou excitados, com emissão de elétrons secundários ou radiação eletromagnética.

4.5.3.2 EQUIPAMENTO

O MEV, Figura 11, consiste basicamente da coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

Figura 11 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Na coluna óptico-eletrônica fica localizado o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que fazem as correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cuja finalidade é a produção dos elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna. Este feixe de elétrons deve ser estável e com intensidade suficiente para que, ao atingir a amostra, possa produzir um bom sinal. O diâmetro do feixe produzido diretamente pelo canhão de elétrons é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos e por isso precisa ser reduzido pelas condensadoras (lentes eletromagnéticas). A maioria dos MEV é capaz de produzir um feixe de elétrons que ao atingir a amostra tenha um diâmetro da ordem de 10 nm e que ainda possua corrente suficiente para formar uma imagem com boa resolução.

As amostras foram colocadas em estufa a 120° C por 24h e então a aquisição das imagens foi feita por um programa específico, e por microscopia eletrônica de varredura – MEV, da marca LEO-450 VP (Figura 12) A tensão de aceleração utilizada foi de 20 kV.

Figura 12 - Foto do microscópio eletrônico de varredura – MEV.

4.5.4 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

4.5.4.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A técnica de redução a temperatura programada baseia-se em uma reação química do tipo sólido-gás, controlada em função do aumento da temperatura. O gás redutor mais usado é o H_2 , diluído em um gás inerte (Ar ou He), apesar de que podem ser utilizados outros gases redutores como CO e CH_4 . A redução de um óxido metálico MO_n com H_2 é mostrada pela equação 8:

O perfil de RTP mostra o consumo de H_2 em função da temperatura, o qual proporciona parâmetros como a temperatura máxima de redução (T_m), largura e forma dos picos e consumo total de H_2 .

Diferentes perfis de redução estão associados a diferentes fases de óxidos metálicos que possuem, portanto, diferentes propriedades redox. Assim, a técnica RTP é amplamente utilizada para o estudo da redutibilidade ou disponibilidade do oxigênio do óxido metálico, assim como o grau de redução do catalisador.

Os parâmetros de RTP, temperatura máxima de redução (T_m), largura e forma dos picos e consumo total de H_2 podem ser sensíveis a muitas variáveis de operação, incluindo velocidade de aquecimento, tamanho de partícula, concentração do componente ativo,

temperatura inicial, concentração do gás redutor e velocidade de fluxo. Quando se examina a redução de vários catalisadores, é importante encontrar as condições ótimas experimentais para limitar a influência dessas variáveis e poder comparar a redução intrínseca e o grau de redução das espécies ativas de óxidos metálicos em diferentes catalisadores.

4.5.4.2 EQUIPAMENTO

A medida de redução a temperatura programada foi realizada em um equipamento com detector de condutividade térmica (DCT), marca Quantachrome, modelo Chembet-3000. A Figura 13 representa esquematicamente o equipamento utilizado nesta análise.

Para a análise por RTP, foi utilizada uma mistura redutora contendo 5% H_2/N_2 (v/v) com um fluxo total de 30 mL min^{-1} . O catalisador foi colocado dentro de um reator tubular de quartzo em forma de U, ficando suportado no interior deste por um leito de lã de rocha. Este reator se encontra no interior de um forno, cuja temperatura é controlada por um programador linear que usa um termopar tipo K situado na parede do forno. A temperatura da amostra é medida com um termopar tipo K de haste flexível localizada no interior do reator. Antes da análise, as amostras foram submetidas à secagem, sob fluxo de He a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora. A água gerada pela secagem foi condensada em uma outra célula dentro de um “trap”, contendo nitrogênio líquido.

Durante a análise, o fluxo de gás (H_2/N_2) de saída do trap, proveniente da redução da amostra, chega ao detector de condutividade térmica (DCT), que trabalha com uma corrente de 150 mA. O detector compara a diferença de condutividades térmicas entre a corrente de análise e a de referência, relacionando esta medida com o consumo de hidrogênio. A aquisição dos dados foi realizada por um computador acoplado, cujo programa permite o acompanhamento em tempo real e seu posterior processamento.

Figura 13 - Diagrama esquemático do fluxo gasoso do CHEMBET 3000 utilizado para a obtenção dos perfis de RTP.

As medidas foram realizadas com uma massa de catalisador de 40 mg. A velocidade de aquecimento foi de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ numa faixa de temperatura entre 50 e 900°C . Após a coleta de dados foram plotados os gráficos de intensidade (CPS) versus temperatura de redução para análise dos perfis de redução dos catalisadores.

4.5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

4.5.5.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. A chamada radiação infravermelha (IR)

corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível, em que o olho humano não mais responde ($0,75\ \mu\text{m}$ ou $13333\ \text{cm}^{-1}$) e das microondas ($300\ \mu\text{m}$ ou $33\ \text{cm}^{-1}$). Os espectros de absorção no infravermelho são, geralmente, muito complexos e exibem numerosos máximos e mínimos, muito apropriados para fins de comparação. Como as demais técnicas espectroscópicas, esta também pode ser utilizada na identificação de um composto ou na investigação de sua composição; sendo também muito útil na elucidação de estruturas moleculares desconhecidas e encontra aplicação na análise quantitativa. Tal técnica baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula (chamados de níveis vibracionais). Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. A radiação no infravermelho em frequência menor do que $100\ \text{cm}^{-1}$, quando absorvida por uma molécula converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas. Já na faixa de 10000 a 100cm^{-1} , quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, pois a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações, da superfície de energia potencial da molécula, da geometria dos átomos e do acoplamento vibrônico. Se uma molécula receber luz com “exatamente” a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidas determinadas condições.

A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção no infravermelho compreende a faixa de 4000 a $200\ \text{cm}^{-1}$. A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada (Figura 14). Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de ondas de interesse (normalmente 4000 a $400\ \text{cm}^{-1}$) pode-se construir um gráfico. Gráficos bem resolvidos podem ser produzidos com amostras de uma única substância com elevada pureza. Contudo, a técnica costuma ser usada para identificação de misturas bem mais complexas.

Figura 14 - Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho.

A absorção de radiação infravermelha envolve transições vibracionais-rotacionais. Como há vários níveis rotacionais para cada nível vibracional, o espectro vibracional-rotacional de um gás consiste em uma série de raias muito próximas. No estado condensado, as raias vibracionais-rotacionais tendem a se aglutinar, formando picos vibracionais mais ou menos largos.

Para uma espécie molecular absorver radiação infravermelha, é preciso que ela possa sofrer uma variação no momento dipolar como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Assim, o campo alternado da radiação é capaz de interagir com a molécula e ocasionar variações em seu movimento. A ocorrência ou não de uma variação semelhante depende da distribuição das cargas elétricas na molécula. Desta forma, o campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética, o que resulta em absorção de energia radiante.

As moléculas têm tantos graus de liberdade quanto o total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Como cada átomo tem 3 graus de liberdade, correspondentes às coordenadas cartesianas (x, y, z) necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula (ex: uma molécula contendo n átomos terá $3n$ graus de liberdade). Para uma molécula não linear, 3 dos graus de liberdade descrevem a rotação e

3, a translação. A linear possui **3n-5** graus de liberdade vibracionais. As vibrações fundamentais não envolvem nenhuma alteração na posição de centro de gravidade da molécula. Pode-se estimar a frequência aproximada das deformações axiais pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico e equação abaixo, derivada da lei de Hooke, estabelecem a relação entre a frequência de oscilação, as massas atômicas e a constante de força da ligação (eq. 9).

$$\nu = \frac{1}{2 \pi c} \left[\frac{f}{(M_x \cdot M_y) \cdot (M_x + M_y)} \right] \quad (9)$$

onde:

ν : frequência vibracional (cm^{-1});

c: velocidade da luz (cm/s);

f: constante de força da ligação (dinas/cm);

M_x e M_y : massa (g) do átomo x e do y, respectivamente.

As moléculas poliatômicas originam espectros infravermelhos complexos, em virtude das numerosas vibrações que podem ocorrer em uma molécula com vários átomos e ligações. Os modos vibracionais dividem-se em:

- Vibrações de estiramento, em que os átomos se movimentam ao longo do eixo de ligação;
- Vibrações de flexão ou deformação, que envolvem movimento de átomos fora do eixo de ligação.

Figura 15 - Modos de vibração molecular. Os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.

No estiramento simétrico, os dois átomos se afastam e se aproximam a iguais distâncias do átomo central, sem alteração do ângulo de valência; não há variação no momento dipolar e a vibração é infravermelho-inativa. No estiramento assimétrico, um átomo se aproxima do centro enquanto que o outro se distancia; há variação do momento dipolar e as vibrações são efetivamente observadas (Figura 15).

Quando um sistema tri-atômico faz parte de uma molécula maior, podem ocorrer quatro tipos de vibrações de flexão ou deformação. A flexão no plano é uma vibração na qual a unidade estrutural oscila de um lado para o outro no plano de simetria da molécula. A flexão fora de plano é uma vibração em que a unidade estrutural oscila de um lado para o outro em um plano perpendicular ao plano de simetria da molécula. Na deformação no plano, os dois átomos ligados a um átomo central se aproximam e se afastam um do outro com alteração do ângulo de valência. Na deformação fora do plano, a unidade estrutural gira de um lado para o outro em torno da ligação que a une ao resto da molécula.

O número de modos vibracionais nem sempre corresponde exatamente ao dos picos de absorção no espectro. O número de picos pode ser menor por várias razões:

- A simetria da molécula é tal que a vibração não ocasiona variação no momento dipolar;
- As energias de duas ou mais vibrações são muito próximas;
- A absorção é tão fraca que não chega a ser detectada. Por outro lado, podem aparecer picos adicionais oriundos de sobre-tons ou tons de combinação, bem como acoplamentos de vibrações com modificação das características das vibrações envolvidas.

A energia de uma vibração pode ser afetada pela presença de outros vibradores na molécula, o que se reflete na frequência da vibração. Há vários fatores que influem na extensão com que ocorre o acoplamento vibracional. O acoplamento entre vibrações de estiramento é forte quando há um átomo comum às duas vibrações, já aqueles entre vibrações de flexão requerem em uma ligação comum entre os grupos vibrantes. O acoplamento entre uma vibração de estiramento e outra de flexão ocorre quando a ligação de estiramento é um lado do ângulo que varia na vibração de flexão. A interação é maior quando os grupos responsáveis pelo acoplamento possuem energias individuais mais ou menos iguais, ou seja, o acoplamento requer que as vibrações sejam da mesma espécie de simetria.

Os espectrofotômetros de infravermelho não são equipados com lentes para evitar perdas de radiação por absorção. A focagem da radiação infravermelha é feita mediante espelhos com a superfície frontal aluminizada, que absorvem muito pouca radiação. Prismas, cubetas de absorção e janelas devem ser de material com transmissão satisfatória. No caso dos prismas, deve ser ainda considerada a propriedade óptica da dispersão e, no das cubetas, o possível ataque pela amostra.

Enfim, a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Ao invés de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IR (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiado através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra, o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal, resulta em um espectro idêntico ao da espectroscopia IR convencional (dispersiva). Os espectrofotômetros FT-IR são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples de ser construído com relação ao monocromador. Em adição, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica, pois as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se faça múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim a sensibilidade da análise.

4.5.5.2 EQUIPAMENTO

Os suportes e os catalisadores foram analisados na região do infravermelho em espectrofotômetro Spectrum One Perkin Elmer. As amostras foram previamente secadas em dessecador com P_2O_5 sob vácuo durante 4 dias. Uma mistura de KBr (250 mg) e cerca de 1,5 a 2,0 mg de amostra foram maceradas em gral e pistilo de ágata. As pastilhas de 1 cm de diâmetro foram obtidas no pastilhador utilizando uma pressão de 10 kgfcm^{-2} sob vácuo durante 5 min. A faixa espectral varrida foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 1 varredura.

4.5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) COM PIRIDINA ADSORVIDA.

A espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) com adsorção de piridina foi usada para avaliar qualitativamente e quantitativamente os sítios ácidos (Lewis e/ou Brønsted) de todas as amostras. Os espectros foram obtidos através de um espectrofotômetro Nicolet Magna, modelo 560 FT-IR. A faixa espectral varrida, a acumulação e a resolução foram respectivamente, $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, 256 acumulações e 4 cm^{-1} . Uma pastilha auto-suportada (28-30 mg, 13 mm diâmetro) foi primeiramente tratada termicamente em uma célula de vidro *in situ* a 400°C sob vácuo por 1 h, seguido por um fluxo de ar por 30 min à mesma temperatura e, finalmente, evacuou-se novamente por mais 30 min. Após este tratamento, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente e o primeiro espectro foi registrado. Depois, piridina a 10 torr foi admitida dentro da célula e a adsorção foi processada por 30 min. A molécula sonda em excesso foi então removida da célula por vácuo a aproximadamente 10^{-5} Pa e o espectro da piridina adsorvida sobre a amostra foi registrado à temperatura ambiente.

4.5.7 ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN

4.5.7.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

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 adsorvidas (moléculas sonda) e sua interação com sítios ácidos ou básicos (BUSCA, 1998). O estado de oxidação, natureza ou disposição espacial destes grupos são, em princípio, responsáveis pela atividade e seletividade dos catalisadores (BUSCA, 1998; IMELIK; VEDRINE, 1993). No caso dos catalisadores à base de vanádio, a análise das espécies superficiais; vanadilos monoméricos, vanadilos poliméricos e vanádia na forma cristalina são fundamentais 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 observação do sinal produzido é distinta para as duas técnicas (IMELIK; VEDRINE, 1993). Deste modo, alguns modos (vibracionais ou rotacionais) podem ser detectados por Raman (Raman ativo) e outros somente por infravermelho (infravermelho ativo). Sendo assim, as técnicas em diversos casos tornam-se complementares.

A técnica Raman apresenta vantagens por não detectar modos vibracionais da água (estes são Raman inativos) sobrepostos aos dos grupos vanadilos e vanadatos. Já na espectroscopia no infravermelho estes modos são ativos e dificultam a análise, uma vez que é preciso usar artifícios técnicos que evitem a adsorção de água pelo sistema catalítico (RODELLA *et al.*, 2001).

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 (NIEMANTSVERDIET, 1995).

Na espectroscopia 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 re-emitidos em todas as direções, sem ocorrer mudança de frequência, onde este processo é um espalhamento

elástico, chamado de Efeito Rayleigh (Figura 16). Entretanto, em muitos casos, o espalhamento ocorre com o deslocamento de frequência originando 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 (NIEMANTSVERDIET, 1995; IMELIK; VEDRINE, 1993).

Figura 16 - Espalhamento elástico e inelástico.

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 (Figura 17). 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 conforme apresentado na equação 10:

$$h\nu_d = h\nu_0 - (E_i - E_0) = h\nu_0 - h\nu_i = h(\nu_0 - \nu_i) \quad (10)$$

Figura 17 - Banda Stokes, Banda Rayleigh e Banda anti-Stokes.

Nesta expressão ν_i é a frequência vibracional ou rotacional de um nível de energia E_i . Este processo é chamado de espalhamento Raman Stoke 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, como podemos ver na equação 11:

$$h\nu_d = h\nu_0 + h\nu_i = h(\nu_0 + \nu_i) \quad (11)$$

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. Isto porque o número de moléculas no estado excitado é muito menor do que no estado fundamental. Assim, as linhas anti-Stokes são menos intensas em relação às linhas Stokes, mas de mesmo número.

4.5.7.2 EQUIPAMENTO

Para as análises de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento Micro-Raman Sistema 2000 Renishaw com energia de excitação de laser de Argônio de 2,41 eV cujo comprimento de onda foi de 514,5 nm e profundidade de penetração do laser de 5µm. Equipado com um detector CCD refrigerado a -73°C, o sistema é provido de um monocromador simples e um filtro holográfico Notch que minimiza a dispersão elástica obtendo um sinal Raman maior que nos espectros com triplo monocromador. A resolução espectral foi de 2 cm⁻¹.

4.6 ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, sendo esta muito usada como uma reação modelo na caracterização de sítios ácidos e/ou básicos superficiais dos sólidos e de suas respectivas forças (GERVASINI *et al.*, 1997). Em contato com um sólido ácido e/ou básico, o isopropanol pode ser submetido a três tipos de reações: desidrogenação, desidratação e desidratação por acoplamento. Os principais produtos destas reações são: acetona e hidrogênio, propeno e água, éter diisopropílico e água, respectivamente (Figura 18).

Figura 18 - Reação de decomposição do isopropanol.

A atividade catalítica dos catalisadores na reação de decomposição do isopropanol foi analisada em um equipamento mostrado na Figura 19. Este sistema consiste basicamente de

uma bomba de alimentação do reagente, um reator catalítico de leito fixo e de um cromatógrafo gasoso em linha para análise dos produtos de reação.

Figura 19 - Esquema do equipamento de reação utilizado na decomposição do isopropanol.

4.6.1 ALIMENTAÇÃO DOS REAGENTES

O sistema reacional trabalha em uma pressão próxima da atmosférica e conta com uma alimentação de gases controlada por reguladores de fluxo mássico MKS, modelo 247C, para hélio, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio que estão conectados por meio de válvulas e pelos seus respectivos cilindros de gases. O isopropanol é injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes ao reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spetra P100, na vazão de $0,05 \text{ mLmin}^{-1}$ e diluído em gás He na vazão de 40 mLmin^{-1} . O sistema possui duas válvulas de três vias, o que possibilita realizar um “by-pass” pelo reator catalítico, tornando possível o ajuste da vazão do gás He junto ao isopropanol sem o contato com o catalisador.

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

4.6.2 REATOR CATALÍTICO

Os ensaios catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo, que consta de um tubo de vidro borossilicato de 10 mm de diâmetro interno até o leito catalítico, com um estreitamento no centro sobre o qual se deposita uma camada de lã de vidro, que suporta o catalisador. A partir do leito, o reator apresenta um capilar com diâmetro interno de 2 mm. Este estreitamento no reator é para diminuir o volume morto depois do leito catalítico e evitar uma decomposição dos produtos da reação na saída da zona de reação. A eliminação do volume morto (volume da mistura isopropanol + hélio) antes do leito catalítico tem por objetivo evitar reações em fase gasosa e assim assegurar que a reatividade seja proporcionada somente pelo catalisador. Para isto, introduz-se uma bainha de vidro borossilicato de 6 mm de diâmetro externo, que contenha um termopar tipo K conectado a um regulador Gefran 330 e que ajusta a temperatura do forno, como se observa na figura 18. Todas as canalizações que conduzem ao cromatógrafo são construídas em tubo inox 1/8" e envoltas em uma resistência elétrica isolada, evitando a condensação dos reagentes e produtos da reação com baixa pressão de vapor.

4.6.3 SISTEMA DE INJEÇÃO DE AMOSTRAS

A análise dos produtos realizou-se em um cromatógrafo a gás (conectado em linha) marca VARIAN, modelo 3350, acoplado a uma estação de trabalho para processamento dos dados cromatográficos. O cromatógrafo está equipado com detector de condutividade térmica (DCT). Os efluentes do reator passam por uma válvula automática de seis vias a qual permite sua injeção à coluna do cromatógrafo.

Para a separação dos componentes contidos no efluente do reator foi utilizada uma coluna cromatográfica de aço inoxidável, com 4,5 m de comprimento, 3,2 mm de diâmetro externo e 2 mm de diâmetro interno, tendo como fase estacionária Carbowax 20M com 20% de Chromosorb-W depositado (80/100 mesh). As condições de análise do cromatógrafo foram:

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

4.6.4 METODOLOGIA

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

- 1) Pesagem de 100 mg da amostra do catalisador, previamente secado e armazenado em dessecador.
- 2) Introdução da amostra no microreator, sobre a camada de lã de quartzo.
- 3) Tomada de pressão no sistema para se verificar a ocorrência de vazamentos entre as conexões que unem o reator com as linhas de tubo de inox.
- 4) Aquecimento do microreator até 200°C por 2 horas, sob fluxo de O₂ na vazão de 50 mL min⁻¹, para a ativação “in situ” do catalisador.
- 5) Passagem da mistura He e isopropanol, na vazão de 50 mL min⁻¹ pelo by-pass, até atingir o regime estacionário.
- 6) Início da primeira injeção dos produtos da reação através do microreator na temperatura de 150°C, na qual, a princípio, a conversão é zero.
- 7) Análises subseqüentes espaçadas de 20 em 20 min, sendo que cada uma delas tem um aumento de 10°C na temperatura do leito catalítico.
- 8) Fim do teste catalítico, ao se atingir a temperatura de 300°C
- 9) Para assegurar a reprodutibilidade dos dados, são realizados no mínimo três testes catalíticos para cada catalisador. Dependendo da qualidade dos pontos no gráfico gerados pela análise, realiza-se um quarto teste. Os gráficos foram construídos em mol m⁻² min⁻¹ versus a temperatura.

4.6.5 CÁLCULOS

Conversão do isopropanol:

$$X_{\text{Isop.}} (\%) = \left(1 - \frac{\text{moles de isopropanol na saída}}{\text{moles de isopropanol na entrada}} \right) \times 100$$

Atividade do catalisador (r_j):

$$r_j = \frac{F_{\text{Isop.}} (\text{entrada}) \cdot X_{\text{Isop.}}}{M \cdot 100} \quad (\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1})$$

onde: r_j = atividade do catalisador no tempo j

F_{Isop.} (fluxo de isopropanol na entrada do reator) = 0,00065652 mol min⁻¹

M = massa do catalisador (g)

Velocidade de formação dos produtos i:

$$VFP_i = \left(\frac{S_i \cdot r_j}{100} \right) \quad (\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1})$$

$$\text{onde: } S_i (\%) = \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \right) 100$$

onde: S_i = seletividade ao produto i

n_i = número de moles do produto i no efluente do reator

$\sum_{i=1}^n n_i$ = somatória de moles de todos os produtos i formados no efluente do reator.

Rendimento dos produtos i:

$$Ri (\%) = X_{\text{iso}} (\%) \times Si (\%)$$

onde: Ri = rendimento dos produtos i

X_{iso} = conversão do isopropanol

Si = seletividade ao produto i

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VOLUMETRIA DE NITROGÊNIO

Na Tabela 2 estão apresentados os dados teóricos de vanádio em % peso e os resultados de área superficial específica (S_g) obtidos pelo método BET estático e o volume de poros (V_p) medido pelo método BJH, para os suportes $y\text{TaAl}$ e, para os catalisadores $x\text{V}/y\text{TaAl}$ (x = átomos de V/nm², y = 15-30 % Ta₂O₅ p/p)

Tabela 2 - Área superficial total, % em peso de vanádio por grama de catalisador, área específica e volume de poros do suporte e catalisadores.

Catalisadores	% V peso	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	-	267	0,297
Ta ₂ O ₅ 600°C	-	79	0,111
15TaAl	-	246	0,228
30TaAl	-	96	0,148
2V/15TaAl	4,0	85	0,146
4V/15TaAl	7,7	71	0,127
8V/15TaAl	14,3	57	0,105
2V/30TaAl	1,6	82	0,155
4V/30TaAl	3,1	62	0,118
8V/30TaAl	6,1	50	0,093

A Al₂O₃ e o Ta₂O₅ apresentaram uma área superficial de 267 m²/g e 79 m²/g, respectivamente, sendo ambos precursores puros para a obtenção dos suportes $y\text{TaAl}$ obtidos pelo método sol-gel. O suporte 15TaAl apresentou uma área superficial próxima à da alumina, 246 m²/g, enquanto que o suporte 30TaAl possui área superficial próxima à do óxido de tântalo, 96 m²/g. Nota-se uma queda na área superficial com o aumento da adição de tântalo. O mesmo ocorreu com o volume médio dos poros, sendo que o valor obtido para os precursores foi de 0,297 cm³/g para o Al₂O₃ e de 0,111 cm³/g para o Ta₂O₅, e para os suportes foram obtidos os resultados de 0,228 cm³/g para o 15TaAl e 0,148 cm³/g para o 30TaAl. Neste caso, observou-se que o aumento do óxido de tântalo no processo de síntese do sistema Ta-Al proporcionou uma diminuição da área e do volume de poros do suporte $y\text{TaAl}$.

Verificou-se pela Figura 20, que a impregnação do óxido de vanádio sobre os suportes $y\text{TaAl}$, causou uma diminuição na área específica. O aumento na quantidade de vanádio superficial, no suporte 15TaAl , de 2 para 4 átomos de V/nm^2 , provocou uma queda de 16% e de 4 para 8 átomos de V/nm^2 , uma diminuição de 20% na área específica total. O mesmo ocorreu para o suporte 30TaAl , de 2 para 4 átomos de V/nm^2 , onde observou-se uma queda de 24% e de 4 para 8 átomos de V/nm^2 , uma diminuição de 20% na área específica total. Quando se compara os catalisadores $2\text{V}/15\text{TaAl}$ com o suporte 15TaAl , percebe-se uma diminuição acentuada na área específica, em torno de 65%, contra uma queda de 15% na série 30TaAl .

Figura 20 - Comparação relativa da área específica em relação ao número de átomos de vanádio impregnados no suporte.

A Figura 21 mostra o volume de poros médio dos catalisadores $x\text{V}/y\text{TaAl}$ e dos respectivos suportes em função da concentração de vanádio no catalisador. Observou-se que a diminuição no volume de poros na série $x\text{V}/15\text{TaAl}$ foi relativamente maior. Para o catalisador com 2 átomos de V/nm^2 houve uma diminuição de 36%, com 4 átomos foi de 44% e com 8 átomos foi de 54%, em relação ao volume de poros do suporte. Para a série $x\text{V}/30\text{TaAl}$, o volume de poros permaneceu praticamente o mesmo com a adição de 2 átomos de V ao suporte, enquanto que para o catalisador com 4 átomos houve uma diminuição de 20% e para o catalisador com 8 átomos houve uma queda de 37%.

Figura 21 - Comparação relativa do volume de poros em relação ao número de átomos de vanádio impregnados no suporte.

Argyle *et al.* (2002) obtiveram uma redução na área superficial por grama de catalisador com o aumento da quantidade de vanádio impregnado em γ -alumina pelo método de impregnação por via úmida. Em amostras com alto teor de vanádio, 30% em peso, observou-se uma diminuição de 59% em relação ao suporte, sugerindo a formação de cristais grandes de V_2O_5 , os quais estariam bloqueando alguns poros do suporte. Essa diminuição na área superficial com o aumento na concentração de VO_x superficial também foi obtida por Marínez-Huerta *et al.* (2006) e Shiju (2005).

A quantidade de V_2O_5 necessária para cobrir um determinado suporte com uma monocamada, isto é, a quantidade máxima de vanádio na forma amorfa ou bidimensional em contato com o óxido do suporte, de acordo com a força da ligação V-O, foi estimada através de cálculos a partir de 0,145 % em peso de vanádio por m^2 (BOND *et al.*, 1986). Porém a quantidade para formar uma monocamada depende do suporte utilizado e da concentração de grupos hidroxilas superficiais, além de variáveis do processo de preparação do catalisador (BOND; TAHIR, 1991). Por esse motivo, outras técnicas como DRX, espectroscopia Raman e infravermelho, foram utilizadas para melhor caracterização da estrutura dos catalisadores.

As Figuras 22 e 23 mostram as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a -196°C, dos suportes γ TaAl e catalisadores xV/γ TaAl calcinados. Para todas as amostras foram observadas isotermas do tipo IV, onde o ramo inferior mostra a quantidade de nitrogênio

adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade do gás desorvido no processo inverso. Esse tipo de isoterma é característico de sólidos mesoporos e macroporos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Esses diferentes ramos caracterizam histerese entre os processos de adsorção e dessorção. O fenômeno da histerese é mais pronunciado quanto maior for a dispersão do tamanho dos poros (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A histerese apresentada pelas amostras é do tipo 3, $0,4 \leq P/P_0 \leq 0,9$, caracterizada por dois ramos das isotermas assintóticos em relação à vertical e está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fendas. A histerese do tipo 3 está associada à formação de poros mais largos (SING *et al.*, 1985). A única exceção é o suporte 15TaAl que apresentou histerese do tipo 4, $0,3 \leq P/P_0 \leq 0,9$, que está associada a poros mais estreitos em fendas (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Verifica-se também que a adição de vanádio não alterou o perfil das isotermas.

Figura 22 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores xV/15TaAl.

Figura 23 - Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores xV/30TaAl.

As Figuras 24 e 25 mostram a distribuição do diâmetro dos poros e do volume dos poros. O suporte 15TaAl apresentou um comportamento monomodal, com distribuição de poros na faixa de 20 a 40 Å, isto é, em sua maioria poros mais estreitos, com alto volume. Isto justifica sua alta área superficial. No suporte 30TaAl, a adição de tântalo causou a formação de um suporte com poros mais largos, visto que apresentou a maioria dos poros na faixa de 20 a 130 Å com pico em 50 Å, característico de mesoporos, e uma queda significativa do volume dos poros. Esse resultado justifica a alta área superficial do suporte 15TaAl em relação às demais amostras. O suporte 30TaAl apresentou uma redução significativa no volume de poros e um aumento no diâmetro médio dos poros em relação ao suporte 15TaAl. Isso pode ser devido à adição de tântalo, por ser um átomo maior em relação ao átomo de alumínio.

Figura 24 - Volume de poros versus diâmetro de poros para a série $x\text{V}/15\text{TaAl}$.

A adição de vanádio nos catalisadores $x\text{V}/15\text{TaAl}$ e $x\text{V}/30\text{TaAl}$ proporcionou uma obstrução nos poros com menor diâmetro, atingindo um limite, visto por uma pequena moda na região de 20 $\text{\AA}$, de volume constante presente em todos os catalisadores. Para a série $x\text{V}/15\text{TaAl}$, a adição de vanádio promoveu uma diminuição dos poros na faixa de 30 $\text{\AA}$ e um aumento dos poros mais largos, com uma constante queda no volume dos poros. Esse aumento na largura dos poros pode estar relacionado com uma acomodação dos átomos durante a preparação do catalisador, bem como durante o tratamento térmico. O mesmo comportamento foi verificado para a série $x\text{V}/30\text{TaAl}$. A adição crescente de vanádio causou um aumento no diâmetro dos poros e uma redução no volume dos poros, efeito este que pode estar relacionado a um colapso nos poros de menor diâmetro durante o processo de calcinação dos catalisadores impregnados com o sal de vanádio.

Figura 25 - Volume de poros versus diâmetro de poros para a série xV/15TaAl.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A Figura 26 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos puros Al_2O_3 e Ta_2O_5 , assim como da série de catalisadores xV/15TaAl calcinados a 450°C.

O perfil de DRX do Ta_2O_5 calcinado a 950°C é apresentado na Figura 26-a. Ele apresenta vários picos estreitos o que caracteriza um material de alta cristalinidade. Apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (ficha JCPDS nº 25-0922), com picos mais intensos em 2θ igual a 23° (100%), 28,45° (82,40%) e 36,85° (57,71%) de acordo com os valores apresentados na Tabela 3, que apresenta a posição dos picos, as distâncias interplanares e a intensidade relativa dos picos característicos do Ta_2O_5 . O perfil do Ta_2O_5 calcinado a 600°C, figura 26-b apresenta estrutura de baixa cristalinidade, com pico mais intenso em 2θ igual a 23,05°.

Tabela 3 - Posição dos picos no DRX; distância interplanares, obtidas pela Lei de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$ com λ (CuK α)=1,54Å) e intensidade relativa dos picos, de acordo com a ficha JCPDS 25-0922 do Ta₂O₅.

2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀ (%)
23	3,86	100
28,25	3,13	82,40
36,85	2,44	57,71

O perfil de DRX do precursor bohemita (ficha JCPDS nº 21-1307) calcinado a 600°C é apresentado na Figura 26-c. Esta estrutura cristalina mostra ausência de picos estreitos, o que caracteriza esse material como sendo de baixa cristalinidade, com início de formação de planos nos ângulos 2 θ iguais a 46,05° e 67,1°, característicos de uma γ -Al₂O₃.

O perfil de DRX do V₂O₅ mássico é mostrado na Figura 26-d, apresenta uma estrutura ortorrômbica (ficha JCPDS nº 09-387), sendo os picos mais intensos correspondentes a 2 θ iguais a 15,3° (48,67%), 20,25° (100%), 21,65° (35,87%), 26,1° (85,80%), 30,95° (53,74%), 32,3° (29,53%) e 34,3° (27,76%) de acordo com os valores apresentados na Tabela 4, que apresenta a posição dos picos, as distâncias interplanares e a intensidade relativa dos picos característicos do V₂O₅.

Tabela 4 - Posição dos picos no DRX; distância interplanares, obtidas pela Lei de Bragg ($\lambda=2d\sin\theta$ com λ (CuK α)=1,54Å) e intensidade relativa dos picos, de acordo com a ficha JCPDS 09-387 do V₂O₅ mássico.

2 θ (°)	d (Å)	I/I ₀ (%)
20,25	4,38	100
26,10	3,41	85,80
30,95	2,89	53,74
15,30	5,78	48,67
21,65	4,10	35,87
32,30	2,77	29,53
34,30	2,61	27,76

O perfil de DRX do suporte 15TaAl está representado pela Figura 26-e. Pode-se identificar a presença de dois picos pouco intensos em 2 θ iguais a 46,15° e 66,55° referentes à presença de fase cristalina da γ -Al₂O₃.

Os perfis dos catalisadores da série x V/15TaAl são apresentados pelas figura 26-f, 26-g e 26-h, com 8, 4 e 2 átomos de V/nm² respectivamente. Pode-se observar, para o

catalisador 2V/15TaAl, a presença dos dois picos pouco intensos, em 2θ iguais a $46,15^\circ$ e $67,4^\circ$, evidenciando a presença da fase cristalina da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesmo após a adição do vanádio, assim como a ausência de picos referentes às fases cristalinas do óxido de tântalo. Nota-se também a ausência de picos referentes à fase cristalina do óxido de vanádio cristalino, o que indica a presença deste elemento na forma de espécies vanadatos superficiais, isto é, a concentração de óxido de vanádio não ultrapassou uma monocamada. Este resultado pode ser associado a uma boa dispersão das partículas de óxido de vanádio superficiais. Shiju *et al.*, (2005), para catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ com concentração de até 10% em peso de vanádio, também observaram apenas picos referentes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Klose *et al.*, (2007), para catalisadores com densidade do vanádio de 4,9 átomos/nm², obteve difratogramas sem reflexão aparentes indicando a presença apenas de vanadato, o qual não apresenta aspecto cristalino ao DRX. Estes resultados estão em acordo aos publicados por outros autores (KHODAKOV *et al.*, 1998; ARGYLE *et al.*, 2002). O catalisador 4V/15TaAl apresentou os mesmos picos, pouco intensos, referentes à fase cristalina da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2θ iguais a $46,15^\circ$ e $67,05^\circ$, e nenhum pico referente à fase cristalina do óxido de tântalo. O aumento na densidade superficial do vanádio no suporte levou ao aparecimento de alguns picos pouco intensos referentes ao V_2O_5 cristalino, isto é, na formação de pequenos agregados tridimensionais, em 2θ iguais a $15,5^\circ$ e $26,3^\circ$, de acordo com a Tabela 4. Aumentando-se a densidade de V para 8 átomos de vanádio por nm², verificamos uma diminuição na intensidade dos picos referentes à fase cristalina da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2θ iguais a $45,8^\circ$ e $66,75^\circ$, e um aumento nos picos referentes à fase cristalina do V_2O_5 . No catalisador com 8 átomos de vanádio, a concentração de vanádio superficial foi de 14,3% em peso, o que está em acordo com o resultado obtido por Klose *et al.*, (2007) que evidenciaram a presença de agregados tridimensionais de óxido de vanádio para uma cobertura acima de uma monocamada, com um aumento na intensidade dos picos em 2θ iguais a $15,5^\circ$ e $26,3^\circ$, e o aparecimento dos picos em 2θ iguais a $20,25^\circ$, $30,05^\circ$ e $34,3^\circ$ do V_2O_5 .

A Figura 27 apresenta os difratogramas de raios X dos óxidos puros Al_2O_3 e Ta_2O_5 , assim como a série de catalisadores $x\text{V}/30\text{TaAl}$ calcinados a 450°C . Os perfis de DRX dos óxidos puros (Ta_2O_5 , Al_2O_3 e V_2O_5), foram discutidos anteriormente. O perfil de DRX do suporte 30TaAl esta representado na Figura 27-e. Pode-se identificar a presença de dois picos pouco intensos em 2θ iguais a $45,8^\circ$ e $66,75^\circ$ referentes à presença de fase cristalina da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os perfis dos catalisadores da série $x\text{V}/30\text{TaAl}$ são apresentados pelas figura 27-f, 27-g e 27-h, com 8, 4 e 2 átomos de V/nm², respectivamente. Pode-se verificar, para o catalisador 2V/30TaAl, a presença de dois picos, pouco intensos, em 2θ iguais a $46,0^\circ$ e

67,15°, evidenciando que a fase cristalina da γ - Al_2O_3 se manteve presente mesmo após a adição do vanádio, assim como se manteve a ausência de picos referentes às fases cristalinas do óxido de tântalo. Nota-se também a ausência de picos referentes à fase cristalina do óxido de vanádio, comportamento este semelhante ao obtido pelo catalisador 2V/15TaAl. O catalisador 4V/30TaAl também só apresentou picos referentes à fase cristalina da γ - Al_2O_3 com 2θ iguais a 46,35° e 67,15°. Aumentando-se a densidade de V para 8 átomos de vanádio por nm^2 , verifica-se uma diminuição na intensidade dos picos referentes à fase cristalina da γ - Al_2O_3 , e a ausência de picos referentes à fase cristalina do óxido de vanádio.

Figura 26 - Difratomogramas de raios X: (a) Ta_2O_5 calcinado a 950°C, (b) Ta_2O_5 calcinado a 600°C, (c) Al_2O_3 , (d) V_2O_5 , (e) 15TaAl, (f) 8V/15TaAl, (g) 4V/15TaAl, (h) 2V/15TaAl. Picos referentes às fases (■) V_2O_5 (mássico), (●) Al_2O_3 e (◆) Ta_2O_5 .

Figura 27 - Difrátogramas de raios X: (a) Ta_2O_5 calcinado a 950°C , (b) Ta_2O_5 calcinado a 600°C , (c) Al_2O_3 , (d) V_2O_5 , (e) 30TaAl, (f) 8V/30TaAl, (g) 4V/30TaAl, (h) 2V/30TaAl. Picos referentes às fases (■) V_2O_5 (mássico), (●) Al_2O_3 e (◆) Ta_2O_5 .

Pode-se verificar, ao comparar as duas Figuras 26 e 27, referentes às séries xV/15TaAl e xV/30TaAl, respectivamente, que o aumento da concentração de tântalo dispersou melhor o óxido de vanádio na superfície do suporte, visto que, diferentemente da série xV/15TaAl, não houve detecção de cristais de V_2O_5 nos catalisadores da série xV/30TaAl com o aumento da concentração do vanádio.

Kondratenko e Baerns (2001) reportaram resultados similares nas análises de DRX para catalisadores $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Em amostras com baixo teor de óxido de vanádio superficial, foram observados apenas picos referentes à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, provavelmente devido à presença de pequenos cristais não detectáveis por DRX ou devido à presença de fases amorfas. Em amostras com teor de 4,6% e 9,5% em peso foram detectados picos referentes ao V_2O_5 , sendo que a intensidade dos picos aumentou com o aumento da concentração de óxido de vanádio.

Wachs *et al.*, (1997) descrevem que a cobertura de uma monocamada é definida pela quantidade máxima de óxido de vanádio superficial amorfo ou bidimensional em contato com a superfície do óxido suporte. Para a ligação V-O do V_2O_5 cristalino, a cobertura superficial de uma monocamada é estimada em 10 VO_x por nm^2 para camadas de polivanadato bidimensional e de 2,5 VO_x por nm^2 para unidades de óxido de vanádio monoméricas isoladas, considerando que a estrutura molecular da camada do V_2O_5 superficial seja similar à presente no V_2O_5 cristalino. Essa relação depende do suporte utilizado.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com a microscopia eletrônica de varredura pode-se observar a morfologia dos suportes e dos catalisadores. A ampliação utilizada para os suportes foi limitada a 5000 vezes e para os catalisadores foi limitada a 1000 vezes, pois a alta concentração de energia danificava a região de incidência do feixe de elétrons. Isto impediu a visualização em ampliações superiores, não sendo possível, portanto, discutir a porosidade dos materiais, tampouco a presença de cristais nanométricos. Esse tipo de caracterização seria possível somente com DRX com radiação síncroton.

Através da Figura 28, observam-se micrografias do V_2O_5 mássico, com ampliação de 1000 vezes (Figura 28-a) e 5000 vezes (Figura 28-b). Além das micrografias do Ta_2O_5 calcinado a 950°C , com ampliação de 1000 vezes (Figura 28-c) e 5000 vezes (Figura 28-d).

Figura 28 - Micrografia dos óxidos: V_2O_5 , com ampliação de 200x (a) e 5000x (b) e do Ta_2O_5 , com ampliação de 200x (c) e 5000x (d).

Através da Figura 29, pode-se observar as micrografias do suporte 15TaAl, com ampliação de 200 vezes (Figura 29-a) e 1000 vezes (Figura 29-b). Além das micrografias do suporte 30TaAl, com ampliação de 200 vezes (Figura 29-c) e 1000 vezes (Figura 29-d). As micrografias mostraram claramente a ausência de cristais, em acordo com os difratogramas que foram descritos anteriormente, mostrando um material de baixa cristalinidade.

Figura 29 - Micrografia dos suportes 15TaAl, com ampliação de 200x (a) e 1000x (b) e do suporte 30TaAl, com ampliações de 200x (c) e 1000x (d).

Pode-se verificar na Figura 30, as micrografias da série de catalisadores xV/15TaAl, sendo as Figuras 30-a e 30-b para o suporte 15TaAl, as Figuras 30-c e 30-d para o catalisador 2V/15TaAl, as Figuras 30-e e 30-f para o catalisador 4V/15TaAl e as Figuras 30-g e 30-h para o catalisador 8V/15TaAl. E na Figura 30, as micrografias da série xV/30TaAl, sendo as Figuras 31-a e 31-b para o suporte 30TaAl, as Figuras 31-c e 31-d para o catalisador 2V/30TaAl, as Figuras 31-e e 31-f para o catalisador 4V/30TaAl e as Figuras 31-g e 31-h para o catalisador 8V/30TaAl. Para todos os catalisadores foram feitas micrografias com ampliação de 200 e 1000 vezes.

Figura 30 - Micrografia da série xV/15TaAl. Micrografias do suporte 15TaAl com ampliações de 200x (a) e 1000x (b) e dos catalisadores 2V/15TaAl, ampliações de 200x (c) e 1000x (d); 4V/15TaAl, ampliações de 200x (e) e 1000x (f) e para o catalisador 8V/15TaAl, ampliações de 200x (g) e 1000x (h).

Figura 31 - Micrografia da série xV/30TaAl. Micrografias do suporte 15TaAl com ampliações de 200x (a) e 1000x (b) e dos catalisadores 2V/30TaAl, ampliações de 200x (c) e 1000x (d); 4V/30TaAl, ampliações de 200x (e) e 1000x (f) e para o catalisador 8V/30TaAl, ampliações de 200x (g) e 1000x (h).

Pode-se verificar que a preparação dos catalisadores não causou alteração na morfologia. Todos os catalisadores apresentam material particulado e ausência de cristais em todos os catalisadores, conforme a análise de DRX já descrita, exceto para o catalisador 4V/15TaAl e 8V/15TaAl que apresentaram, mesmo com ampliação de 200 vezes, a presença de aglomerados de maior diâmetro.

5.4 ESPECTROSCOPIA LASER-RAMAN.

As espécies poliméricas desidratadas podem apresentar ligações M-O-M que podem ser detectadas em 900 cm^{-1} , estiramento assimétrico, em 600 cm^{-1} , estiramento simétrico e em 200 cm^{-1} , modo dobramento (Figura 32). A ligação terminal M=O e a ligação M-O-M são detectáveis por espectroscopia Raman, porém a ligação M-O-suporte não é detectável, visto que ela é muito iônica para ser ativa (BAÑARES; WACHS, 2002).

Figura 32 - Modos de vibrações moleculares: (a) estiramento simétrico, (b) estiramento assimétrico e (c) dobramento.

Por impregnação via úmida, espécies VO_x formam no suporte Al_2O_3 , a baixas concentrações de vanádio, espécies isoladas tetraédricas VO_4^{3-} , banda Raman em 830 cm^{-1} e uma rede bidimensional polimérica octaédrica distorcida, banda Raman em 970 cm^{-1} e um ombro em 995 cm^{-1} (ROOZEMBOOM *et al.*, 1980). Para concentrações de vanádio acima de uma monocamada, uma banda estreita em 995 cm^{-1} é formada, caracterizando ligações V=O (BOND *et al.*, 1986).

O óxido suporte influencia a posição da banda Raman do óxido de vanádio superficial, sendo a ligação V=O do óxido de vanádio suportado em alumina a mais intensa, localizada em 1026 cm^{-1} , característica do grupo vanádilo monomérico superficial no estado de oxidação V^{4+} (RODELLA, 2001). Esta variação entre suportes parece estar relacionada com a coordenação dos ânions dos óxidos com os diferentes óxidos suportes, sendo que no suporte Al_2O_3 , estão presentes ligações V-O(-Al)₃ e o anion oxigênio possui número de coordenação 4 (DEO; WACHS, 1991). Essa banda é detectada quando as amostras estão desidratadas. Com a absorção de água ocorre um aumento no grau de desordem do grupo vanádil monomérico, o que afeta a vibração de estiramento das espécies V=O. Deste modo a banda

diminui de intensidade, alargando-se e passa a ser observada na região 900 a 1000 cm^{-1} , característico de grupos vanadilos hidratados (RODELLA, 2001).

A Figura 33 apresenta os espectros Raman para os óxidos Ta_2O_5 , V_2O_5 e para a série de catalisadores $x\text{V}/15\text{TaAl}$. Pode-se notar que o óxido de tântalo possui uma banda larga em aproximadamente 674 cm^{-1} , o que pode ser relacionado à ligação Ta-O, modo estiramento simétrico, ou com a ligação Ta-O-Ta, modo estiramento assimétrico, segundo Chen *et al.*, (2003). Eles verificaram que o óxido de tântalo hidratado apresentou banda Raman em 660 devido à vibração da ligação Ta-O. O óxido de tântalo cristalino após tratamento térmico apresentou vibrações em 200, 340, 490 e 843 cm^{-1} , TaO_6 com dobramento simétrico em 340 cm^{-1} , Ta-O com estiramento simétrico em 621 e 843 cm^{-1} , e Ta-O-Ta com dobramento, estiramento simétrico e assimétrico em 251, 490 e 705 cm^{-1} , respectivamente. O espectro Raman do óxido de vanádio está de acordo com a literatura, apresentando bandas Raman em 284, 405, 528, 699 e 994 (MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006), além das bandas 305 e 481. O V_2O_5 cristalino apresenta vibrações em 141, 191, 281, 406, 526, 695 e 993 cm^{-1} (MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006), sendo esta última, associada ao estiramento simétrico dos átomos de oxigênio terminais, $\text{V}=\text{O}$ (BOND; TAHIR, 1991).

No suporte 15TaAl, verifica-se que a banda referente à ligação Ta-O, modo estiramento simétrico, ou com a ligação Ta-O-Ta, modo estiramento assimétrico continua presente, porém levemente deslocada para 684 cm^{-1} , possivelmente devido à interação com a alumina, que por seu caráter iônico, não apresenta bandas Raman. Na espectroscopia Raman *in situ*, sob condições desidratadas a 450°C, a Al_2O_3 não exibe nenhuma banda Raman devido ao caráter iônico da ligação Al-O (MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006). O catalisador 2V/15TaAl não apresentou nenhuma vibração, enquanto que o catalisador 4V/15TaAl apresentou uma vibração em 703 cm^{-1} e em 995 cm^{-1} , que podem estar associadas à presença de ligações V-O-V poliméricas e ligação $\text{V}=\text{O}$ em concentrações acima de uma monocamada, respectivamente (WACHS, 1996). Para o catalisador 8V/15TaAl, pode-se observar a formação de várias bandas com intensidades significantes em 284, 302, 405, 483, 527, 703 e 995 cm^{-1} , assemelhando-se muito ao espectro do óxido de vanádio mássico, caracterizando a presença de cristais de V_2O_5 . Assim como foi observado por Wachs e Deo (1991) nos catalisadores com 3 a 5% (p/p) de V_2O_5 em Al_2O_3 , a presença de uma banda Raman mais intensa em 940 cm^{-1} , acompanhada por bandas mais fracas em 550, 350 e 220 cm^{-1} . Estas bandas foram relacionadas a espécies metavanadatos superficiais $(\text{VO}_3)_n$. Nos catalisadores com quantidades acima de 5% (p/p) de V_2O_5 em Al_2O_3 , bandas Raman assumem valores mais

elevados, e uma nova banda aparece entre $990\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, assim como outras bandas Raman nas faixas de $810\text{--}830$, $550\text{--}580$, 500 , $290\text{--}300$, 250 e 180 cm^{-1} .

Pode-se verificar a concordância entre os espectros Raman e os difratogramas de raios X, visto que em ambos foi evidenciada a presença de estruturas tridimensionais a partir do catalisador $4\text{V}/15\text{TaAl}$, que se intensificaram para o catalisador $8\text{V}/15\text{TaAl}$.

Figura 32 - Espectros Raman em condições ambientes das amostras calcinadas para a série de catalisadores $x\text{V}/15\text{TaAl}$, para o suporte 15TaAl e para os óxidos puros Ta_2O_5 e V_2O_5 .

A Figura 34 apresenta os espectros Raman para os óxidos secos Ta_2O_5 , V_2O_5 e para a série de catalisadores $x\text{V}/30\text{TaAl}$. Como ocorreu com o suporte 15TaAl , o suporte 30TaAl também apresentou um deslocamento da banda referente à ligação Ta-O ou Ta-O-Ta, porém este deslocamento foi maior, coerente com o maior teor de tântalo no suporte, portanto, maior interação com a alumina. Os catalisadores $2\text{V}/30\text{TaAl}$ e $4\text{V}/30\text{TaAl}$ não apresentaram nenhuma vibração. Para o catalisador $8\text{V}/30\text{TaAl}$, pode-se observar a formação de várias bandas com intensidades significantes em 283 , 305 , 406 , 483 , 525 , 697 e 995 cm^{-1} , característicos de V_2O_5 cristalino, e observou-se também uma redução significativa da linha de base na região de 800 a 900 cm^{-1} , indicando a diminuição nas espécies V-O-V e V-O-suporte presentes na superfície do catalisador.

Verifica-se que, para a série $x\text{V}/30\text{TaAl}$, os resultados de espectroscopia Laser-Raman complementaram os resultados obtidos na difratometria de raios X, pois os cristais que não foram detectados nos difratogramas de raios X do catalisador $8\text{V}/30\text{TaAl}$, puderam ser

detectados nos espectros Raman, possivelmente por se tratarem de cristais de dimensões nanométricas.

Figura 33 - Espectros Raman em condições ambientes das amostras calcinadas para a série de catalisadores xV/30TaAl, para o suporte 30TaAl e para os óxidos puros Ta₂O₅ e V₂O₅.

Martinez-Huerta *et al.* (2006) também não encontraram bandas Raman de V₂O₅ cristalino para baixas concentrações de vanádio, isto é, abaixo de uma monocamada, a qual corresponde a aproximadamente 8 átomos de V/nm². Em seu estudo, a vibração em 1010 cm⁻¹ é predominante para baixas concentrações de vanádio, até 5% (p/p) de V, caracterizando ligações V=O terminais de espécies de óxido de vanádio superficiais isoladas (Al-O)₃-V-O (AKBAS *et al.*, 2005). Com o aumento da concentração de vanádio superficial, a vibração V=O terminal passou para frequências mais altas e uma banda em 860 cm⁻¹ se tornou aparente, caracterizando a ligação V-O-Al (MAGG *et al.*, 2004). A banda Raman presente em 620 e 780 cm⁻¹, em amostras com alta concentração de vanádio são originadas de expansões simétricas e assimétricas da ligação V-O-V das espécies poliméricas superficiais.

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

O espectro FTIR da alumina apresenta três regiões de absorção principais, referentes ao estiramento da ligação OH, 3770, 3730 e 3685 cm⁻¹, assim como um ombro que se estende em 3770 cm⁻¹ (ABDEL-REHIM *et al.*, 2006). De acordo com Knözinger e Ratnasamy (1978), as principais bandas nesta região, correspondem, respectivamente, ao grupo hidroxila isolado

coordenado ao íon Al^{3+} número um - hidroxila tipo I, número dois - hidroxila tipo II, e número três - hidroxila tipo III.

Baltes *et al* (2001) publicaram que a espectroscopia no infravermelho traz informações sobre a interação do óxido metálico superficial com o suporte, ao examinar a região com hidroxilas superficiais. Após a modificação do Al_2O_3 com TaO_x e/ou VO_x , a intensidade das várias bandas OH da alumina no espectro IR diminuem gradualmente com o aumento de suas concentrações, devido ao consumo das hidroxilas superficiais na reação com o metal de transição precursor. Conseqüentemente, o óxido depositado se liga ao suporte através de ligações suporte-oxigênio-metal. Entretanto, mesmo até em altas coberturas, nem todos os grupos OH superficiais são removidos. Baltes *et al.*, (2001) tiveram dificuldade na interpretação da presença de espécies V-OH e Ta-OH, devido à predominância de bandas referentes à alumina. Porém com altas concentrações de Ta, um aumento na intensidade da banda em 3743 cm^{-1} foi observado, atribuído a novos grupos OH criados nessas amostras. Os espectros IR nos mostram também importantes vibrações das ligações V-O e Ta-O. Infelizmente algumas dessas vibrações são sobrepostas por bandas do suporte. Para verificar as regiões indicativas da ligação metal-oxigênio, Baltes *et al.*, (2001) subtraíram o espectro da alumina, apresentando um novo espectro. Eles observaram para as amostras do catalisador $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraram bandas em 1025 cm^{-1} , assinalando uma vibração de estiramento simétrico da ligação terminal V=O (SCHARF *et al.*, 1991; VUURMAN *et al.*, 1996) com três ligações V-O-Al com a superfície do suporte. O catalisador $\text{TaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ exibiu banda em 980 cm^{-1} . E a altas concentrações de Ta, uma banda de absorção é observada em 2336 cm^{-1} . Esta vibração é associada à ligação Ta=O em modo de vibração estiramento em uma cobertura amorfa de óxido de tântalo (ONO; KOYANAGI, 2000). Quando uma fase amorfa de óxido de tântalo é formada, é observada uma banda em 2335 cm^{-1} ; ela passa para 2340 cm^{-1} no óxido de tântalo cristalino. A banda OH em 3743 cm^{-1} , a qual é produzida simultaneamente com a formação da camada de óxido de tântalo amorfo, pode ser então atribuída a espécies Ta-OH na camada amorfa. O catalisador suportado VO_x/TaO_x misto exibe várias bandas IR de ambos óxido de vanádio e de tântalo. Verifica-se que a intensidade da banda em 3743 cm^{-1} , referente à ligação Ta-OH, quando o óxido de tântalo está em fase amorfa, diminui de intensidade, sugerindo que parte do óxido de vanádio está ligado às espécies TaO_x .

Reddy *et al.*, (1999) também observou para o óxido de vanádio puro bandas em 1020 e 825 cm^{-1} as quais estão relacionadas com o estiramento da ligação V=O à ligação V-O-V do óxido de vanádio. Os espectros FTIR para os catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ indicaram que o óxido de vanádio estava altamente disperso. O espectro do catalisador 2% em peso de V_2O_5

apresentou uma única banda em 935 cm^{-1} e aquele com 16% em 970 cm^{-1} . Portanto, o aumento gradual na vibração foi relacionado com o aumento da concentração de vanádio nos catalisadores. Bandas na região de 1000 a 940 cm^{-1} podem ser atribuídas a espécies vanadatos (BOND *et al.*, 1979; BUSCA; ZECCHINA, 1994). Os catalisadores com concentrações de vanádio 16% (p/p) ou menores não apresentaram evidência de vibrações V=O e toda espécie de óxido de vanádio presente estava disposta em uma monocamada bidimensional na superfície do suporte.

Reddy *et al.*, (2004), em estudos realizados por FTIR nos catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, com 20-25% em peso de V_2O_5 , observaram uma banda fraca a 1020 cm^{-1} , a qual foi associado a espécies de óxido de vanádio amorfos na superfície do suporte relacionada à ligação V=O em modo estiramento nos cristais V_2O_5 . Os espectros de FTIR para os catalisadores com baixo teor de vanádio não mostraram a presença de bandas relacionadas a V_2O_5 . A ausência de umidade adsorvida produz uma banda relacionada à alumina em 3400 cm^{-1} devido à vibração Al-OH em modo estiramento. A intensidade da vibração de estiramento da ligação –OH diminui com o aumento da concentração de vanádio no catalisador.

A Figura 35 apresenta os espectros de FTIR dos óxidos puros de Al_2O_3 , Ta_2O_5 e V_2O_5 e dos óxidos suportes 15TaAl e 30TaAl. De acordo com os dados da literatura, o espectro do óxido de alumínio (Figura 35-a) apresenta uma região de vibração entre 400 e 1000 cm^{-1} e uma banda pouco intensa em 3596 cm^{-1} , associada à presença da ligação Al-OH (ABDELREHIM *et al.*, 2006; KNÖZINGER; RATNASAMY, 1978; BALTES *et al.*, 2001). Na Figura 35-b, o óxido de vanádio apresenta três bandas a 630 , 816 e 1019 cm^{-1} , onde as duas últimas bandas podem estar associadas a vibrações da ligação V-O-V e da ligação V=O por estiramento simétrico, respectivamente (REDDY *et al.*, 2004). Nota-se que o óxido de tântalo, representado pela Figura 35-c, não apresentou vibrações referentes a espécies superficiais de tântalo. O suporte 15TaAl, Figura 35-d, apresentou uma banda em 668 cm^{-1} e uma pequena banda a 3487 cm^{-1} , possivelmente associados ao óxido de alumínio. O suporte 30TaAl, Figura 35-e, apresentou bandas deslocadas, em 705 cm^{-1} e também a 3500 cm^{-1} com maior intensidade.

Figura 34 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier: (a) Al_2O_3 (b) V_2O_5 (mássico), (c) Ta_2O_5 (d) 15TaAl , (e) 30TaAl .

A Figura 36 apresenta os espectros IR para a série $x\text{V}/15\text{TaAl}$, incluindo o suporte 15TaAl . O catalisador $2\text{V}/15\text{TaAl}$, representado na figura 36-b, apresenta bandas IR em 687 e 3464 cm^{-1} , associadas ao suporte Al_2O_3 e em 1639 . O catalisador $4\text{V}/15\text{TaAl}$, representado na Figura 36-c, conserva apenas a banda em 669 cm^{-1} e com metade da intensidade do catalisador $2\text{V}/15\text{TaAl}$. Já o catalisador $8\text{V}/15\text{TaAl}$, Figura 36-d, apresenta bandas em 668 e 1625 cm^{-1} , mas com quase a metade da intensidade das bandas presentes no $2\text{V}/15\text{TaAl}$. Nota-se que o aumento na concentração de vanádio diminui a vibração das ligações Al-OH do suporte visto as hidroxilas superficiais são consumidas na reação do V_2O_5 com o metal a alumina do suporte (BALTES *et al.*, 2001).

Figura 35 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier: (a) 15TaAl, (b) 2V/15TaAl, (c) 4V/15TaAl e (d) 8V/15TaAl.

A Figura 37 apresenta os espectros de FTIR para a série $xV/30TaAl$. O catalisador 2V/30TaAl, Figura 37-b, apresenta bandas de IR a 713 e 3572 cm^{-1} , associadas ao suporte Al_2O_3 . O catalisador 4V/30TaAl, Figura 37-c, apresenta somente a banda a 714 cm^{-1} com a mesma intensidade do catalisador 2V/30TaAl. No catalisador 8V/30TaAl, Figura 37-d, apresenta bandas a 715 cm^{-1} e um ombro a 3500 cm^{-1} , mas com intensidade maior que nos catalisadores 2V e 4V/30TaAl.

Figura 36 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier: (a) 30TaAl, (b) 2V/30TaAl, (c) 4V/30TaAl e (d) 8V/30TaAl.

5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM PIRIDINA ADSORVIDA.

Os melhores resultados na determinação da acidez total da maioria dos óxidos metálicos podem ser obtidos através da adsorção-dessorção de piridina, Py (KNÖZINGER, 1976). Apesar de a piridina ser menos básica que a amônia, ainda é uma base forte e pode interagir com sítios de diferentes forças ácidas. Além disso, em sistemas não fortemente básicos, a piridina adsorvida não se submete a reações superficiais, pelo menos até temperaturas relativamente altas. A piridina oferece uma melhor titulação da acidez superficial entre todas as bases fortes (MONTERRA; MAGNACCA, 1996).

A piridina pode interagir com a superfície de um sistema óxido de três formas: (i) um par de elétrons não compartilhado pode se ligar ao H do grupo OH superficial fracamente ácido, produzindo uma fraca perturbação na molécula adsorvida; esta interação é representada

por [Py-H]; (ii) se a acidez de Brønsted do grupo OH superficial for suficientemente alta, um próton pode ser extraído para formar uma espécie iônica piridínica, representada por PyH^+ ou Py-B; (iii) o par não compartilhado do nitrogênio pode interagir por doação de carga σ para o centro catiônico superficial insaturado coordenativamente, atuando como sítios ácidos de Lewis, simbolicamente [Py-L] (MONTERRA; MAGNACCA, 1996).

A espectroscopia no infravermelho com piridina adsorvida é um método muito útil para determinação da acidez superficial do catalisador, visto que esta técnica pode distinguir os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, que quimissorvem a piridina molecular e protonada, respectivamente (WACHS *et al.*, 2003). Neste presente trabalho, foi realizada a adsorção e dessorção de piridina, seguida por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, buscando identificar os sítios ácidos de Lewis e de Brønsted dos catalisadores $x\text{V}/y\text{TaAl}$.

A alumina pura, segundo resultados obtidos por Baltes *et al.*, (2001), exibe bandas em 1449, 1491 e 1614 cm^{-1} , caracterizando fortes sítios ácidos de Lewis. O óxido de tântalo puro apresentou vibrações em 1448, 1489, 1577 e 1611 cm^{-1} , caracterizando sítios ácidos de Lewis, no trabalho de Guiu e Grange (1995).

A Figura 38 apresenta os espectros FTIR com piridina adsorvida-dessorvida para a série de catalisadores $x\text{V}/15\text{TaAl}$ e para o suporte 15TaAl e a Figura 39 para a série de catalisadores $x\text{V}/30\text{TaAl}$ e para o suporte 30TaAl. Verifica-se que o suporte 15TaAl apresentou vibração em 1445 cm^{-1} ; e o suporte 30TaAl em 1445 e 1580 cm^{-1} , caracterizando acidez de Lewis ($\nu \text{PyN} = 1450, 1578 \text{ cm}^{-1}$) (LE BARS *et al.*, 1994; KASILEV; LYGIN, 1975; MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006).

Os catalisadores 2V/15TaAl, 4V/15TaAl e 8V/15TaAl, assim como os catalisadores 2V/30TaAl, 4V/30TaAl e 8V/30TaAl apresentaram vibrações em 1445 e 1580 cm^{-1} , referente a sítios ácidos de Lewis. Todos os catalisadores apresentaram vibrações em 1490 cm^{-1} , que pode ser uma combinação de diferentes modos de adsorção, Lewis, Brønsted e ligações com hidrogênio (LE BARS *et al.*, 1994). Os catalisadores com 2 e 4 átomos de V/ nm^2 para as duas séries apresentaram também pequenas vibrações em 1595 cm^{-1} , referente a piridina molecularmente adsorvida com formação de ponte de hidrogênio com grupos hidroxilas superficiais. Verifica-se também a presença de vibrações em 1615 cm^{-1} no catalisador 2V/15TaAl e 2V/30TaAl e em 1610 cm^{-1} nos catalisadores 4V/15TaAl e 8V/15TaAl, referentes a combinação dos modos de adsorção do tipo Brønsted e ponte de hidrogênio. Apenas os catalisadores com 8 átomos de V/ nm^2 apresentaram vibrações em 1540 e 1638 cm^{-1}

referentes a acidez do tipo Brønsted ($\nu \text{ PyNH}^+ = 1540 \text{ cm}^{-1}$) (LE BARS *et al.*, 1994; MARTINEZ-HUERTA *et al.*, 2006).

Figura 37 - Adsorção e dessorção de piridina, seguidos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série xV/15TaAl.

Figura 38 - Adsorção e dessorção de piridina, seguidas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série $xV/30TaAl$.

Nas Figura 40 e 41 são apresentadas comparações entre os espectros de FTIR com piridina adsorvida para as séries $xV/15TaAl$ e $xV/30TaAl$. Pod-se observar um aumento na absorvância com a adição do vanádio ao suporte, porém esse sinal cai com o aumento da concentração de vanádio superficial. Nota-se que os picos ficam mais estreitos com a adição de vanádio.

Figura 40 - Comparativo da adsorção de piridina, seguidos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série xV/15TaAl.

Figura 39 - Comparativo da adsorção de piridina, seguidos de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para a série xV/30TaAl.

Através das equações 12 e 13 podemos calcular a densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted (EMEIS, 1993).

$$C(\text{piridina sobre sítios Brønsted}) = 1,88 \cdot \text{IA(B)} \cdot \frac{R^2}{M} \quad \text{Eq. 12}$$

$$C(\text{piridina sobre sítios Lewis}) = 1,42 \cdot \text{IA(L)} \cdot \frac{R^2}{M} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

C = Concentração em mmol/gcat.

IA(B) ou IA(L) = área integrada da absorbância das bandas de B (Brønsted) ou L (Lewis)

R = Raio da pastilha da amostra do catalisador (cm)

M = Massa da pastilha da amostra do catalisador (mg)

Os resultados para o suporte 15TaAl e para a série xV/15TaAl são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes no suporte 15TaAl e na série de catalisadores xV/15TaAl.

Amostras	Massa (mg)	Área superficial (m ² /gcat)	Densidade de sítios ácidos de Brønsted em 1640 cm ⁻¹ (μmol/m ²)	Densidade de sítios ácidos de Brønsted em 1538 cm ⁻¹ (μmol/m ²)	Densidade de sítios ácidos de Lewis em 1450 cm ⁻¹ (μmol/m ²)
15TaAl	17,6	246	0,009	0,004	0,193
2V/15TaAl	13,3	85	0,044	0,019	0,748
4V/15TaAl	22,9	71	0,045	0,018	0,592
8V/15TaAl	11,9	57	0,140	0,025	0,898

Os resultados para o suporte 30TaAl e para a série xV/30TaAl são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Densidade de sítios ácidos de Lewis e Brønsted presentes no suporte 30TaAl e na série de catalisadores xV/30TaAl.

Amostra	Massa (mg)	Área superficial (m ² /gcat)	Densidade de sítios ácidos de Brønsted em 1640 cm ⁻¹ (μmol/m ²)	Densidade de sítios ácidos de Brønsted em 1538 cm ⁻¹ (μmol/m ²)	Densidade de sítios ácidos de Lewis em 1450 cm ⁻¹ (μmol/m ²)
30TaAl	18,6	96	0,028		0,881
2V/30TaAl	13,5	82	0,020	0,005	0,584
4V/30TaAl	12,9	62	0,055	0,018	0,682
8V/30TaAl	13,0	50	0,096	0,054	0,776

Os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6 mostram que o aumento do tântalo no suporte aumentou muito a densidade de sítios ácidos de Lewis. Pode-se perceber também que a adição de vanádio sobre os suportes promoveu um aumento na densidade de sítios ácidos de Brønsted na banda a 1640 cm⁻¹ para a série xV/15TaAl, e em ambas as bandas na série xV/30TaAl, na qual a densidade de sítios ácidos de Brønsted foi quase cinco vezes maior, na banda a 1640cm⁻¹, e foi dez vezes maior na banda a 1538cm⁻¹.

Baltes *et al.* (2001) observaram bandas típicas de sítios ácidos de Lewis e Brønsted para o óxido de vanádio suportado. Os resultados mostraram somente sítios ácidos de Lewis para baixas concentrações de tântalo. Para altas concentrações de tântalo, sítios ácidos de Brønsted foram identificados, em concordância com a formação de espécies Ta-OH para altas concentrações. Baltes *et al.* (2001) também verificaram as características ácidas de catalisadores mistos Ta₂O₅/V₂O₅ suportados em Al₂O₃, verificando um aumento na acidez de Lewis com o aumento da concentração de tântalo.

Martinez-Huerta *et al.* (2006) descreveram em seus resultados que a densidade de sítios ácidos de Lewis superficiais diminuem com o aumento da concentração de V₂O₅, sugerindo que eles foram originados principalmente por sítios da alumina expostos. No caso dos catalisadores xV/yTaAl estudados, devido principalmente à presença do tântalo. Nenhum sítio ácido de Brønsted superficial foi detectado em catalisadores com concentrações abaixo da metade de uma monocamada de espécies de vanádio superficiais. O número de sítios ácidos de Brønsted atinge seu máximo em 10 átomos de V/nm², que correspondeu à cobertura

de uma monocamada de vanádio. Em concentrações acima de uma monocamada, os sítios ácidos de Brønsted apresentaram uma pequena queda, quando partículas cristalinas de V_2O_5 estão presentes no topo da monocamada de VO_x superficial. Esta diminuição na densidade de sítios ácidos de Brønsted não foi observada neste trabalho possivelmente devido à boa dispersão do vanádio superficial promovida pelo tântalo.

5.7 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

Os parâmetros utilizados na redução a temperatura programada são determinantes nos resultados encontrados, dificultando a comparação entre os resultados de um pesquisador e outro. Parâmetros como gás de redução utilizado, concentração e fluxo desse gás, taxa de aquecimento utilizada pode diferenciar os resultados obtidos daqueles observados na literatura. Para o presente trabalho, foi utilizada, como gás redutor, uma mistura de H_2/Ar 5%, com um fluxo de 30ml/min e uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$.

A Figura 42 apresenta o perfil de redução dos óxidos mássicos de vanádio, Figura 42-a, alumínio, Figura 42-b e tântalo, Figura 42-c, além dos suportes 15TaAl, Figura 42-d e 30TaAl, Figura 42-e. Verifica-se que apenas o óxido de vanádio apresenta picos de redução, sendo três picos com temperaturas máximas de redução. Estes picos podem ser atribuídos à seguinte seqüência de redução (BOSH *et al.*, 1984):

Nas três etapas de redução acima, o vanádio (V^{+5}) é reduzido às espécies $V^{+4,33}$, V^{+4} e V^{+3} , respectivamente, à medida que a temperatura aumenta. Para reduzir o Ta_2O_5 mássico para Ta_2O_4 é necessário atingir temperaturas superiores a $1000^\circ C$. Em comparação com os metais do grupo V, o vanádio é o mais facilmente redutível (WACHS *et al.*, 2003).

A Figura 43 a seguir, apresenta os perfis de redução para a série xV/15TaAl, sendo o V_2O_5 mássico representado na Figura 43-a, suporte 15TaAl representado na Figura 43-b e os catalisadores 8V/15TaAl na Figura 43-c, 4V/15TaAl na Figura 43-d e o catalisador 2V/15TaAl está representado na Figura 43-e. Verifica-se que a temperatura de redução dos catalisadores 2V/15TaAl e 4V/15TaAl permaneceu praticamente constantes, $521^\circ C$, e para o catalisador 8V/15TaAl apresentou um pequeno aumento na temperatura de redução, de $521^\circ C$ para $566^\circ C$, mas em todos os três catalisadores verifica-se a presença de um único pico de redução, que pode ser associado à redução do V_2O_5 à V_6O_{13} .

Figura 40 - Perfis de RTP: (a) V_2O_5 (mássico), (b) Al_2O_3 , (c) Ta_2O_5 , (d) 15TaAl e (e) 30TaAl.

A Figura 44 a seguir, apresenta os perfis de redução para a série xV/30TaAl, sendo o V_2O_5 mássico representado na Figura 44-a, suporte 30TaAl representado na Figura 44-b e os catalisadores 8V/30TaAl na Figura 44-c, 4V/30TaAl na Figura 44-d e o catalisador 2V/30TaAl está representado na Figura 44-e. Nota-se um aumento na temperatura de redução do catalisador 2V/30TaAl para o 4V/30TaAl, de 531°C para 576°C respectivamente, e para o catalisador 8V/30TaAl, de 576°C para 588°C, respectivamente.

Figura 41 - Perfis de RTP: (a) V_2O_5 (mássico), (b) 15TaAl, (c) 8V/15TaAl, (d) 4V/15TaAl e (e) 2V/15TaAl.

Nas Figuras 43 e 44 podem-se verificar temperaturas relativamente baixas de redução em ambos os catalisadores, se comparados com o V_2O_5 mássico, o que correspondem a altos graus de dispersão do vanádio (GERVASINI *et al.*, 2004; BESSELMANN *et al.*, 2001). Verifica-se também um aumento na temperatura de redução com o aumento no teor de vanádio, isto pode estar relacionado com o fato de que catalisadores com espécies V_2O_5 tridimensionais superficiais, observadas nos difratogramas de raios X para a série xV/15TaAl e nos espectros Raman para o catalisador 8V/30TaAl, são mais difíceis de serem reduzidos que catalisadores com espécies isoladas e com vanadatos superficiais (KANERVO *et al.*, 2003; KORANNE *et al.*, 1994; Klose *et al.*, 2007). Observa-se também um aumento das

temperaturas de redução da série xV/30TaAl em relação à série xV/15TaAl, possivelmente devido à interação do vanádio com o tântalo do suporte.

Figura 42 - Perfis de RTP: (a) V_2O_5 (mássico), (b) 30TaAl, (c) 8V/30TaAl, (d) 4V/30TaAl e (e) 2V/30TaAl.

Martinez-Huerta *et al.*, (2006), trabalhando com catalisadores V_2O_5/Al_2O_3 e utilizando H_2 10% com um fluxo de 80 ml/min a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$, também observaram a partir do catalisador com 15%V um aumento na temperatura de redução com o aumento da concentração de vanádio superficial, associado a concentrações de vanádio acima de uma monocamada. Outro ponto a ser notado é que as temperaturas de redução foram inferiores às temperaturas do V_2O_5 mássico, assim como o apresentado neste presente trabalho.

Koranne *et al.*, (1994) concluíram que o nível de impurezas assim como o método de preparação do óxido de vanádio também representa um importante papel na determinação da redutibilidade do óxido de vanádio, que também são, provavelmente, umas das causas das diferenças observadas nos graus de redução e nos perfis de redução encontrados pelos diversos pesquisadores.

5.8 MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA, SELETIVIDADE E RENDIMENTOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL.

A Figura 45 representa o teste em branco, ou seja, a passagem do reagente pelo reator sem a presença do catalisador. A finalidade deste teste foi verificar a influência da reação homogênea, em função da temperatura de reação, durante as medidas de atividade catalítica. Neste caso, observou-se a formação de propeno na temperatura de 333°C, o qual demonstra que a atividade catalítica não é influenciada pela reação homogênea até essa temperatura.

Figura 43 - Teste em branco em função da temperatura.

A seguir são mostrados os resultados de atividade catalítica na reação de decomposição do isopropanol das séries de catalisadores $xV/15TaAl$ e $xV/30TaAl$.

5.8.1 RESULTADOS DA SÉRIE $xV/15TaAl$

A Figura 46 mostra a atividade catalítica e a velocidade de formação dos produtos (VFP) na decomposição do isopropanol, frente à temperatura de reação do suporte 15TaAl. Nos resultados observados, a reação teve início próximo à temperatura de 220°C com produção de propeno e éter diisopropílico, que se manteve durante toda a reação. Para uma taxa máxima do isopropanol de 16,5 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ a 274°C sobre o suporte 15TaAl, a velocidade de formação do propeno foi 11 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ e de éter diisopropílico foi de 5,5 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

Figura 44 - Atividade catalítica do suporte 15TaAl em função da temperatura de reação.

As Figuras 47 a 48 mostram os resultados de atividade catalítica na decomposição do isopropanol para a série $xV/15TaAl$. Quando da adição de 2 átomos de V por nm^2 sobre o suporte 15TaAl, Figura 47, a decomposição do isopropanol iniciou-se em torno de 210°C, aproximadamente 10°C abaixo da atividade catalítica do suporte 15TaAl, figura 46. Os produtos de reação foram propeno, éter diisopropílico e acetona, sendo que o éter começou a ser produzido a 220°C e a acetona a 250°C. A atividade do isopropanol observada com o catalisador 2V/15TaAl foi mais alta do que o suporte 15TaAl, visto que a 272°C atingiu-se

uma atividade de $19 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, com um valor máximo de $48 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ a 295°C . Para a formação de propeno e éter, foram obtidos praticamente os mesmos valores de velocidades obtidos para o suporte 15TaAl, sendo $11 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno e $6,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e também $1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de acetona, que não foi produzida pelo suporte. Na atividade máxima, os valores de velocidade de formação de produto obtidos foram $30 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno, $16 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e $2 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de acetona.

Figura 45 - Atividade catalítica do catalisador 2V/15TaAl em função da temperatura de reação.

Nos resultados apresentados pela Figura 48, com a adição de 4 átomos de V por nm^2 sobre o suporte 15TaAl, a decomposição do isopropanol teve início em torno de 200°C , aproximadamente 20°C abaixo da atividade catalítica do suporte, e 10°C abaixo da atividade do catalisador 2V/15TaAl, figura 47. Os produtos de reação foram propeno, éter diisopropílico e acetona, sendo que o éter começou a ser produzido com 210°C e a acetona a 250°C . A atividade do isopropanol atingida pelo catalisador 4V/15TaAl foi mais alta do que o suporte 15TaAl e o catalisador 2V/15TaAl, visto que a 272°C atingiu-se uma atividade de $21 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, com um valor máximo de $35 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ a 286°C . Para a formação de

propeno e éter, foram obtidos praticamente os mesmos valores que os obtidos para o suporte 15TaAl, $12 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno, $7,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e $1 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de acetona. Na atividade máxima, os valores de velocidade de formação dos produtos obtidos foram $21 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno, $12 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e $1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de acetona.

Figura 46 - Atividade catalítica do catalisador 4V/15TaAl em função da temperatura de reação.

Com o catalisador 8V/15TaAl, Figura 49, a decomposição do isopropanol teve início em torno de 220°C, mesma temperatura encontrada para o suporte 15TaAl, aproximadamente 20°C acima da atividade catalítica do catalisador 4V/15TaAl, Figura 48, e 10°C acima da atividade do catalisador 2V/15TaAl, Figura 47. Os produtos de reação foram propeno e éter diisopropílico, sendo que o éter começou a ser produzido com 230°C. A atividade do isopropanol atingida pelo catalisador 8V/15TaAl foi mais alta do que o suporte 15TaAl e os catalisadores 2V e 4V/15TaAl, visto que a 272°C atingiu-se uma atividade de $27 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, com um valor máximo de $43 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ a 287°C. Para a formação de propeno e éter, as velocidades de formação dos produtos foram superiores, sendo $17 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno e $10 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico. Na atividade

máxima, os valores de velocidade de formação dos produtos obtidos foram $27,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno e $16 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico.

Figura 47 - Atividade catalítica do catalisador 8V/15TaAl em função da temperatura de reação.

Comparando as velocidades de formação da série de catalisadores e do suporte na temperatura de 270°C, Figura 50, observa-se que o catalisador 8V/15TaAl apresentou uma maior velocidade de formação para propeno em comparação ao suporte e catalisadores 2V e 4V/15TaAl. Verifica-se a presença de acetona como produto nos catalisadores 2V e 4V/15TaAl. Nota-se também que a velocidade de formação dos produtos nos catalisadores 2V e 4V/15TaAl foram muito semelhantes, inclusive em relação ao suporte 15TaAl. Diferenciou-se somente o catalisador 8V/15TaAl que obteve velocidades maiores na formação de produtos sobre sítios ácidos (propeno e éter) e ausência de produto sobre sítios básicos (acetona) na reação de decomposição do isopropanol.

Figura 50 - Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série $xV/15TaAl$ e o suporte $15TaAl$.

5.8.2 RESULTADOS DA SÉRIE $xV/30TaAl$

As Figuras 51 e 52 mostram a atividade catalítica e a velocidade de formação dos produtos na decomposição do isopropanol, frente à temperatura de reação com o suporte $30TaAl$ e catalisadores $xV/30TaAl$. Nos resultados do suporte $30TaAl$, Figura 51, a reação teve início próximo à temperatura de $220^{\circ}C$ com produção de propeno e éter diisopropílico, que se manteve durante toda a reação. Para uma atividade máxima do isopropanol de $26,5 \mu mol.m^{-2}.min^{-1}$ a $274^{\circ}C$ sobre o suporte $30TaAl$, a velocidade de formação do propeno foi de $17,5 \mu mol.m^{-2}.min^{-1}$ e do éter diisopropílico foi de $9 \mu mol.m^{-2}.min^{-1}$.

Figura 48 - Atividade catalítica do suporte 30TaAl em função da temperatura de reação.

Com a adição de 2 átomos de V por nm^2 sobre o suporte 30TaAl, Figura 52, a decomposição do isopropanol teve início em torno de 220°C , assim como com o suporte 30TaAl. Os produtos de reação foram propeno, éter diisopropílico e acetona, sendo que o éter começou a ser produzido com 220°C e a acetona a 240°C . A atividade do isopropanol atingida pelo catalisador 2V/30TaAl foi menor que o suporte 30TaAl, visto que a 260°C atingiu-se uma atividade máxima de $13 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

Para a formação de propeno e éter, foram obtidos valores mais baixos de velocidade que os obtidos para o suporte 30TaAl, $7 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno, $4,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e $1,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de acetona.

Figura 49 - Atividade catalítica do 2V/30TaAl em função da temperatura de reação.

Com a adição de 4 átomos de V por nm^2 sobre o suporte 30TaAl, Figura 53, a decomposição do isopropanol teve início em torno de 190°C , aproximadamente 30°C abaixo da atividade catalítica do suporte, figura 51, e 30°C abaixo da atividade do catalisador 2V/30TaAl, figura 52. Os produtos de reação foram propeno, éter diisopropílico e acetona, sendo que o éter começou a ser produzido com 210°C e a acetona a 230°C . A atividade do isopropanol do catalisador 4V/30TaAl foi superior à obtida pelo suporte 30TaAl e também pelo catalisador 2V/30TaAl, visto que a 250°C observou-se um valor de $35 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Para a formação de propeno e éter, foram obtidas velocidades de formação dos produtos superiores às obtidas com o suporte 30TaAl e com o catalisador 2V/30TaAl, $20,5 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ de propeno, $11 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e $3 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ de acetona.

Figura 50 - Atividade catalítica do 4V/30TaAl em função da temperatura de reação.

A Figura 54 mostra os resultados da adição de 8 átomos de V por nm^2 sobre o suporte 30TaAl. A decomposição do isopropanol teve início em torno de 215°C , aproximadamente 5°C acima da atividade catalítica do suporte, figura 51, e 25°C acima da atividade do catalisador 4V/30TaAl, Figura 53, e 5°C abaixo da atividade do catalisador 2V/30TaAl, Figura 52. Os produtos de reação foram propeno, éter diisopropílico e acetona, sendo que o éter começou a ser produzido com a mesma temperatura que o propeno, 215°C e a acetona começou a ser produzida a 250°C . A atividade do catalisador 8V/30TaAl foi menor que a com suporte 30TaAl e com catalisador 4V/30TaAl e superior à encontrada com o catalisador 2V/30TaAl, visto que a 260°C atingiu-se uma atividade de $15 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, com um valor máximo de $43 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ a 280°C . Para a formação de propeno, éter e acetona, as velocidades de formação dos produtos foram superiores ao suporte e ao catalisador 2V/30TaAl, mas foram inferiores ao catalisador 4V/30TaAl, sendo $9 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ de propeno, $5 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e $1 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ de acetona. Na atividade máxima da decomposição do isopropanol, os valores de velocidade de formação dos produtos

foram $26 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de propeno, $14,5 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de éter diisopropílico e $3 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ de acetona.

Figura 51 - Atividade catalítica do 8V/30TaAl em função da temperatura de reação.

Comparando a velocidade de formação da série de catalisadores e do suporte na temperatura de 260°C , Figura 55, observa-se que o catalisador 4V/30TaAl apresentou uma maior velocidade de formação para propeno em comparação ao suporte e aos catalisadores 2V e 8V/30TaAl. Verifica-se a presença de acetona como produto em todos os catalisadores 2V, 4V e 8V/15TaAl.

Figura 52 - Comparação da velocidade de formação do propeno entre a série $xV/30TaAl$ e o suporte $30TaAl$.

A Tabela 7 mostra a variação da concentração do tântalo nos suportes $yTaAl$ e de vanádio nos catalisadores $xV/yTaAl$ em função da velocidade de formação dos produtos (VFP) na temperatura de 260°C. O suporte $30TaAl$ teve um melhor desempenho que o suporte $15TaAl$, relacionado com o aumento da densidade de sítios ácidos em função da adição de tântalo, observado na análise de FTIR com piridina adsorvida. Na série $xV/15TaAl$, a adição de vanádio ocasionou uma diminuição na velocidade de formação do propeno, porém quando a concentração de vanádio passou de 4 para 8 átomos por nm^2 , a velocidade aumentou. Ao serem observados os dados de acidez, percebe-se que a acidez total também caiu no catalisador $4V/15TaAl$ e voltou a aumentar no catalisador $8V/15TaAl$.

Para a série $xV/30TaAl$, a adição de vanádio proporcionou um aumento significativo quando a concentração de vanádio superficial passou de 2 para 4 átomos V/nm^2 , porém quando passou para 8 átomos V/nm^2 , a velocidade de formação do propeno diminuiu quase que pela metade. O catalisador $4V/30TaAl$ apresentou um melhor desempenho, visto que o vanádio presente na superfície não está sob a forma cristalina. Já o catalisador $8V/30TaAl$, apresentou espécies cristalinas, de acordo com os resultados espectroscopia Laser Raman, porém de tamanho nanométrico, não detectável por XRD.

Observa-se um melhor desempenho da série xV/30TaAl em comparação com a série xV/15TaAl. Este fato pode estar relacionado com a melhor dispersão do vanádio superficial devido à maior concentração de tântalo, observada na série xV/30TaAl, e também com o aumento da densidade de sítios ácidos para esta série.

Tabela 7 - Resultados da velocidade de formação dos produtos dos suportes e catalisadores na temperatura de 260°C e densidade de sítios ácidos.

Catalisadores	Densidade total de sítios ácidos ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	VFP ($\mu\text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) / 260°C	
		Propeno	Acetona
15TaAl	0,206	6,5	-
30TaAl	0,909	17,5	-
2V/15TaAl	0,811	4,0	0,65
4V/15TaAl	0,655	3,3	0,48
8V/15TaAl	1,063	4,8	-
2V/30TaAl	0,609	6,3	1,44
4V/30TaAl	0,755	20,6	3,27
8V/30TaAl	0,926	9,0	1,03

Na ausência de oxigênio no meio reacional, a seletividade na conversão do isopropanol para propileno e acetona, tem sido empregada para determinar as propriedades ácidas e básicas de catalisadores (HAFFAD *et al.*, 2001). A altas temperaturas, no intervalo de 300 a 600°C, a decomposição do isopropanol a elevadas temperaturas pode romper a ligação C-C, resultando na formação de alcanos, monóxido de carbono e dióxido de carbono (KRYLOV, 1970). Outros autores reportam que a decomposição do isopropanol ocorre através de duas reações paralelas: a desidratação conduzida pelos sítios ácidos, formando propileno e éter diisopropílico e a desidrogenação para formação de acetona sobre sítios básicos ou redox (HEESE *et al.*, 1999; CHANG, 1999; SWIERKOSZ, 1987). As pesquisas sobre catalisadores de óxidos metálicos para a oxidação seletiva de hidrocarbonetos têm focado na correlação entre propriedades ácido-base desses sistemas e sua atividade e seletividade. Em vista disso, de maneira geral, os suportes γ TaAl apresentaram predominantemente sítios ácidos, evidenciado pela formação de éter diisopropílico como subproduto. Com a impregnação de vanádio no suporte 15TaAl, verifica-se que apenas o catalisador 8V/15TaAl não formou acetona como subproduto, isto é, não apresenta sítios

básicos ou redox. Quanto à série $xV/30TaAl$, verifica-se a formação de acetona em todos os catalisadores. Mas vale ressaltar que, em ambas as séries, a formação de acetona foi relativamente pequena em comparação com a formação de propeno e éter diisopropílico, evidenciando a predominância de sítios ácidos sobre os sítios básicos e redox. A partir da reação de decomposição do isopropanol não é possível estabelecer a natureza dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted.

6. CONCLUSÃO

O método sol-gel, juntamente com a impregnação do vanádio no suporte por via úmida com excesso de solvente, não alteraram a morfologia dos catalisadores, resultado este observado na microscopia eletrônica de varredura.

Como pode ser encontrado facilmente na literatura, foi observado que a crescente adição de vanádio no suporte tende a formar espécies poliméricas e tridimensionais, e a aumentar a acidez nos catalisadores, consequentemente melhorando seu desempenho na reação de decomposição do isopropanol.

Já a adição de tântalo, pouco encontrada na literatura, provou facilitar a dispersão do vanádio mesmo para elevados teores, 8 átomos de V/nm², verificado pela presença de V₂O₅ tridimensionais no catalisador 8V/30TaAl, na série xV/30TaAl, de tamanho nanométrico, pois foram somente visíveis na espectroscopia Laser Raman e não na difratometria de raios X. Enquanto que na série xV/15TaAl, os catalisadores 4V e 8V/15TaAl apresentaram picos cristalinos na difratometria de raios X e banda Raman de V₂O₅ cristalinos. A adição de tântalo também promoveu um aumento significativo na densidade de sítios ácidos de Lewis, melhorando o desempenho dos catalisadores na reação de decomposição do isopropanol.

Ao analisar os resultados pode-se verificar que o catalisador que apresentou o melhor desempenho foi o 4V/30TaAl, pois apresentou uma boa dispersão do vanádio, não apresentando cristais de V₂O₅ em sua superfície, alta densidade de sítios ácidos e a melhor velocidade de formação de propeno.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-REHIM, M. A.; SANTOS, A. C. B.; CAMORIM, V. L. L.; FARO JR., A. C. Acid-base reactions on alumina supported niobia. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, p. 211-218, 2006.
- AKBAS, A.; MÍTZEL, H.; HÖNÍCE, D. Investigation of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ catalysts by FTIR. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 59, p. 59-65, 2005.
- AMIDIRIS, M. D.; DUEVEL, R. V.; WACHS, I. E. The effect of metal oxide additives on the activity of V_2O_5/TiO_2 catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 20, p. 111-122, 1999.
- ANDERSSON, A.; Activities of V-Ti-O catalysts in the ammoxidation of 3-picoline : II. Acid-base properties and infrared spectra. **Journal of Catalysis**, v. 76, p. 144-156, 1982.
- ANSELL, S. ; KRISHNAN, S.; WEBER, J. K. R.; FELTER, J. J.; NORDINE, P. C.; BENO, M. A.; PRICE, D. L.; SABOUNGI, M. Structure of liquid aluminum oxide. **Physical Review Letters**. v. 78, p. 464-466, 1997.
- ARGYLE, M. D.; CHEN, K.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Effect of catalyst structure on oxidative dehydrogenation of ethane and propane on alumina supported vanadia. **Journal of catalysis**, v. 208, p. 139-149, 2002.
- ARGYLE, M. D.; CHEN, K.; RESINI, C.; KREBS, C.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Extent of reduction of vanadium oxides during catalytic oxidation of alkanes measured by in-situ UV-visible spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 2345-2353, 2004.
- AUROUX, A., GERVASINI, A. Infrared spectroscopic study of the acidic character of modified alumina surfaces. **Adsorption Science & Technology**, v. 21, p. 721-737, 2003.
- AUROUX, A., GERVASINI, A. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 6371-6379, 1990.
- BADLANI, M., WACHS, I. E. Methanol: A “smart” chemical probe molecule. **Catalysis Letters**, v. 75, p. 137-149, 2001.
- BALTES, M.; KYTÖKIVI, A.; WECKHUYSSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E. Supported tantalum oxide and supported vanadia-tantala

mixed oxides: Structural characterization and surface properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 6211-6220, 2001.

BAÑARES, M. A.; WACHS, I. E. Molecular structures of supported metal oxides catalysts under different environments. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 359-380, 2002.

BAUMANN, T.F.; GASH, A.E.; CHINN, S.C.; SAWVEL, A.M.; MAXWELL, R.S.; SATCHER, J.H. Synthesis of high-surface-area alumina aerogels without the use of alkoxide precursors. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 395-401, 2005.

BESSELMANN, S.; FREITAG, C.; HINRICH, O.; MUHLER, M. Temperature programmed reduction and oxidation experiments with V_2O_5/TiO_2 catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 4633-4638, 2001.

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

BLONSKI, S.; GAROFALINI, S. H. Molecular dynamics simulations of α -alumina and γ -alumina surfaces. **Surface Science**, v. 295, p. 263-274, 1993.

BOND, G. C.; SARKANY, J.; PARFITT, G. D. The vanadium pentoxide–titanium dioxide system structural investigation and activity for the oxidation of butadiene. **Journal of Catalysis**, v. 57, p. 476-493, 1979.

BOND, G. C.; TAHIR, S. F. Vanadium oxide monolayer catalysts. Preparation, characterization and catalytic activity. **Applied. Catalysis**, v. 71, p. 1-31, 1991.

BOND, G. C.; ZURITA, J. P.; FLAMERZ, S. Structure and reactivity of titania supported oxides. Part 2: characterization of various vanadium oxide on titania catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Catalysis**, v. 27, p. 353-362, 1986.

BOSCH, H; JANSSEN, F. J. J. G.; Van den KERKHOF, F. M. G.; OLDINGIEL, J.; Van OMMENS, J. G.; ROSS, J. R. H. The activity of supported vanadium oxide catalysis for the selective reduction of NO with ammonia. **Applied Catalysis**, v. 25, p. 239-248, 1986.

BOSCH, H.; KIP, B. J.; VAN OMMEN, J. G.; GELLINGS, P. J. Factors influencing the temperature programmed reduction profiles of vanadium pentoxide. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction**, v. 80, p. 2479 - 2488, 1984.

BUDOACE, S.; CIMPEANU, V.; PÂRVULESCU, V.; CENTENO, M. A.; GRANGE, P.; PÂRVULESCU, V. I. Chemoselective oxidation of 2-thiomethyl-4,6-dimethyl-pyrimidine on nanostructured tantalum oxides. **Applied Catalysis**, v. 91-92, p. 219-223, 2004.

BUSCA, G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, p. 191-206, 1998.

BUSCA, G.; ZECCHINA, A. Characterization of V₂O₅-TiO₂ Eurocat catalysts by vibrational and electronic spectroscopies. **Catalysis Today**, v. 20, p. 61-76, 1994.

CATANA, G.; RAO, R. R.; WECKHUYSEN, B. M.; VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E.; SCHOONHEYDT, R. A. Supported vanadium oxide catalysts: Quantitative spectroscopy, preferential adsorption of V^{4+/5+}, and Al₂O₃ coating of zeolite Y. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 8005-8012, 1998.

CAVANI, F.; CENTI, G.; FORESTI, E.; TRIFIRÔ, F.; BUSCA, G. Surface structure and reactivity of vanadium oxide supported on titanium dioxide. V₂O₅/TiO₂ (rutile) catalyst prepared by hydrolysis. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 84(1), p. 237-254, 1988.

CENTI, G.; GIAMELLO, E.; PINELLI, D.; TRIFIRÔ, F. Surface structure and reactivity of V-Ti-O catalysts prepared by solid-state reaction. **Journal of Catalysis**, v. 130, p. 220-237, 1991.

CHANG, T. Controversy over MTBE in gasoline rages on. **Oil & Gas Journal**, v. 97, p. 34-36, 1999.

CHEN, Y.; FIERRO, J. L. G.; TANAKA, T.; WACHS, I. E. Supported Tantalum Oxides Catalysts: Synthesis, Physical Characterization, and Methanol Oxidation Chemical Probe Reaction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 5243-5253, 2003.

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

COURTINE, P.; BORDES, E.; Mode of arrangement of components in mixed vanadia catalyst and its bearing for oxidation catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, p. 45-65, 1997.

CRISTIANE, B. R.; LUIS, A. O. N.; MARGARIDA, J. S.; PEDRO M.P.; ARIODALDO, O. F. Caracterização textural e estrutural de V_2O_5/TiO_2 obtidos via sol-gel: Comparação entre secagem convencional e supercrítica. **Química Nova**, v. 25, p. 209–213, 2002

DALL'ACQUA, L.; BARICCO, M.; BERTI, F.; LIETTI, L.; GIAMELLO, E. Spectroscopic and diffractometric study of the V_2O_5/TiO_2 system prepared viamechanochemical activation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, p.1441-1446, 1998.

DEO, G.; WACHS, I. E. Reactivity of supported vanadium oxide catalysts: The partial oxidation of methanol. **Journal of Catalysis**, v. 146, p. 323-334, 1994.

DEO, G.; WACHS, I. E. Surface oxide-support interaction (SOSI) for surface redox sites. **Journal of Catalysis**, v. 129, p. 307-312, 1991.

DIAS, C. R.; PORTELA, M. F.; BOND, G. C. Oxidation of *o*-xylene to phthalic anhydride over V_2O_5/TiO_2 Catalysts, Influence of catalyst composition, preparation method and operating conditions on conversion and product selectivities. **Journal of Catalysis**, v. 157, p. 344-352, 1995.

DIBENEDETTO, A.; PASTORE, C.; ARESTA, M. Direct carboxylation of alcohols to organic carbonates: Comparison of the group V element alkoxides catalytic activity an insight into the reaction mechanism and its key steps. **Catalysis Today**, v. 115, p. 88-94, 2006.

EMEIS, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 141, p. 347-354, 1993.

FERREIRA, R. S. G.; OLIVEIRA, P. G. P.; NORONHA, F. B. The effect of the nature of vanadium species on benzene total oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 275–283, 2001.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. Catálise Heterogênea. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FLORY, P. J. Principles of Polymer Chemistry. NY: Cornell University Press 1953, Cap. 9

GAO, X.; BARE, S. R.; WECKHUYSEN, B. M.; WACHS, I. E. In situ spectroscopy investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 10842-10852, 1998.

GAO, X.; WACHS, I. E. Investigation of surface structures of supported vanadium oxide catalysts by UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104(52), p. 1261-1268, 2000.

GERVASINI, A.; CARNITI, P.; KERÄNEN, J.; NIINISTÖ, L.; AUROUX, A. Surface characteristics and activity in selective oxidation of o-xylene of supported V_2O_5 catalysts prepared by standard impregnation and atomic layer deposition. **Catalysis Today**, v. 96, p. 187-194, 2004.

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

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. 2nd ed. London Academic Press, 1982.

GRYMONPREZ, G.; FIERMANS, L.; VENIK, J. Crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. **Acta Crystallographica Section A**, v. 33, p. 834-837, 1977.

GUIU, G.; GRANGE, P. Acid and catalytic properties of SiO_2 - Ta_2O_5 mixed oxides prepared by sol-gel method. **Journal of Catalysis**, v. 156, p. 132-138, 1995.

HABER, J. The concept of structure-sensitivity in catalysis by oxides. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 48, p. 447-467, 1989.

HABER, J.; LALIK, E. Catalytic properties of MoO_3 revisited. **Catalysis Today**, v. 33, p. 119-137, 1997.

HABER, J.; WITKO, M.; TOKORZ, R. Vanadium pentoxide I. Structures and properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, p. 3-22, 1997.

HAFFAD, D.; CHAMBELLAN, A.; LAVALLEY, J. C. Propan-2-ol transformation on simple metal oxides TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 . **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 168, p. 153-164, 2001.

HASAN, M. A.; ZAKI, M. I.; PSUPULETY, L. A spectroscopy investigation of isopropanol and methylbutynol as infrared reactive probes for base sites on polycrystalline metal oxide surfaces. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.178, p.125-137, 2002.

HAUSINGER, H.; SCHMELZ, H.; KNÖZINGER, H. Effect of the method of preparation on the properties of titania-supported vanadia catalysts. **Applied Catalysis**, v. 39, p. 267-283, 1988.

HEESE, F. P.; DRY, M.; MOLLER, K. P. Single stage synthesis of diisopropyl ether – An alternative octane enhancer for lead-free petrol. **Catalysis Today**, v. 49, p. 327-335, 1999.

IGLESIA, E.; BARTON, D. G.; BISCARDI, J. A.; GINES, M. J. L.; SOLED, S. L. Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases. **Catalysis Today**, v. 38, p. 339-360, 1997.

IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. Catalyst characterization: physical techniques for solid materials. New York: Plenum Press, 1993, p. 702

JAIN, J. R.; PILLAI, C. N. Catalytic dehydration of alcohols over alumina: Mechanism of ether formation. **Journal of Catalysis**, v. 9, p. 322-330, 1967.

JHENG, J-M.; WACHS, I. E. Molecular design of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 16, p. 417-426, 1993.

KANERVO, J.M.; HARLIN, M.E.; KRAUSE, A.O.I.; BAÑARES, M.A. Characterization of alumina-supported vanadium oxide catalysts by kinetic analysis of H_2 -TPR data. **Catalysis Today**, v. 78, p. 171-180, 2003.

KANTCHEVA, M. M.; HADJIVANOV, K.I.; KLISSURSKI, D. G. An IR spectroscopy study of the state and localization of vanadium-redox species adsorbed on TiO₂ (anastase). **Journal of Catalysis**, v. 134, p. 299-310, 1992.

KASILEV, A.V.; LYGIN, V. I. Infrared spectra of surface compounds. 1975.

KHODAKOV, A.; OLTHOF, B.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Structure and catalytic properties of supported vanadium oxides: Support effects on oxidative dehydrogenation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 181: p. 205-216, 1998.

KLOSE, F.; WOLFF, T.; LORENZ, H.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.; SUCHORSKI, Y.; PIÓRKOSWKA, M.; WEISS, H. Active species on γ -alumina-supported vanadia catalysts: Nature and reducibility. **Journal of Catalysis**, v. 247, p. 176-193, 2007.

KNÖZINGER, H. Specific poisoning and characterization of catalytically active oxide surfaces. **Advances in Catalysis**, v. 25, p. 184-271, 1976.

KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic aluminas surface models and characterization of surface sites. **Catalysis Review, Science and Engineering**, v. 17, p. 31-70, 1978.

KONDRATENKO, E. V.; BAERNS, M. Catalytic oxidative dehydrogenation of propane in the presence of O₂ and N₂O: The role of vanadia distribution and oxidant activation. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 133-143, 2001.

KORANNE, M. M.; GOODWIN, J. G.; MARCELIN Jr., G.; Characterizations of silica- and alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 369-377, 1994.

KRYLOV, O. V. Catalysis by nonmetals: rules for catalyst selection. New York. Academic Press, 1970.

KUKLI, K.; RITALA, M.; MATERO, R.; LESKELÄ, L. Influence of atomic layer deposition parameters on the phase content of Ta₂O₅ films. **Journal of Crystal Growth**, v. 212, p. 459-468, 2000.

LE BARS, J.; VÉDRINE, J. C.; AUROUX, A.; TRAUTMANN, S.; BAERNS, M. Microcalorimetric and infrared studies of the acid-base properties of V₂O₅/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 119, p. 341-354, 1994.

LI, C.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; WAN, H. Preparation, characterization and catalytic activity of palladium nanoparticles encapsulated in SBA-15. **Catalysis Letters**, v. 120, p. 126-136, 2008.

LIETTI, L. et al. Characterization and reactivity of V_2O_5 - MoO_3 / TiO_2 De- NO_x SCR catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 187, p. 419-435, 1999.

LIPPENS, B. C. Structure and texture of aluminas. Dissertação (Pós-doutorado). Holanda: Technische Hogeschool of Delft, 1970.

LOWEL, S. Introduction to Power Surface Area and Porosity. 2nd Ed. London: Champion and Haal, 1982.

MAGG, N.; IMMARAPORN, B.; GIORGI, J. B.; SCHROEDER, T.; BÄUMER, M.; DÖBLER, J.; WU, Z.; KONDRATENKO, E.; CHERIAN, M.; BAERNS, M.; STAIR, P. C.; SAUER, J.; FREUND, H. Vibrational spectra of alumina and silica-supported vanadia revisited: An experimental and theoretical model catalyst study. **Journal of Catalysis**, v. 226, p. 88-100, 2004.

MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical reactivity. **Catalysis Today**, v. 118, p. 279–287, 2006.

McHALE, J. M; AUROUX, A.; PERROTTA, A. J.; NAVROTSKY, A. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. **Science**, v. 277, p. 788-791, 1997. energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas

MIYATA, H.; FUJII, K; ONO, T. Acid properties of vanadium oxide on titania. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 84, p. 3121-3128, 1988.

MONGKHONSI, T.; KERSHENBAUM, L. The effect of deactivation of a V_2O_5 / TiO_2 (anatase) industrial catalyst on reactor behavior during the partial oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, p. 33-48, 1998.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, p. 497-532, 1996.

MURRELL, L. L.; GRENOBLE, D. C. U.S Patent, 4,415,480, 1983.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. Spectroscopy in Catalysis: An Introduction. Weinheim: VCH, 1995.

NOBBENHUIS, M. G.; HUG, P.; MALLAT, T.; BALKER, A. Promoted vanadia/titania catalysts for foro-xylene oxidation: influence of acid-base and redox properties. **Applied Catalysis A: General**, v. 108, p. 241-260, 1994.

OBERLANDER, R. K. Aluminas for catalysts – Their preparation and properties. **Applied Industrial Catalysis**, v. 3, p. 63, 1984.

ONO, H.; KOYANAGI, K. Infrared adsorption peak due to Ta=O bonds in Ta₂O₅ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 77, p. 1431-1433, 2000.

OSHIO, T.; SAKAI, Y.; MORIYA, T.; EHARA, S.; MARTI, O. A scanning tunneling microscopy study of vanadium oxide. **Scanning Microscopy**, v. 7, p. 33-36, 1993.

PAJONK, G. M. Aerogel catalysts. **Applied Catalysis**, v. 72, p. 217-266, 1991.

PERI, J. B. Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -Alumina. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, p. 211-219, 1965.

POLLARD, K. D.; PUDDEPHATT, R. J. Chemical vapor deposition of tantalum oxide from tetraethoxo (β -diketonato) tantalum (V) complexes. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 1069-1074, 1999.

REDDY, B. M.; GANESH, I.; CHOWDHURY, B. Design of stable and reactive vanadium oxide catalysts supported on binary oxides. **Catalysis Today**, v. 49, p. 115-121, 1999.

REDDY, E.P.; VARMA, R.S. Preparation, characterization, and activity of Al₂O₃-supported V₂O₅ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 221, p. 93-101, 2004.

REICHE, M. A.; ORTELLI, E.; BAIKER, A. Vanadia grafted on $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, TiO_2 and SiO_2 aerogels: Structural properties and catalytic behavior in selective reduction of NO by NH_3 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 187-203, 1999.

RODELLA, C.B.; NASCENTE, P.A.P.; FRANCO, R.W.A.; MANGON, C.J.; MASTCLARO, V.R.; FLORENTINO, A. O.. Surface Characterisation of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ Catalytic System. **Physica Status Solidi A**, v. 187, p. 161-169, 2001.

ROOZEBOOM, F.; MITTELMEIJER-HAZELEGER, J.; MOULIJN, A.; DE BEER, V. H. J.; GELLINGS, J. Vanadium oxide monolayer catalysts: A Raman spectroscopy and temperature programmed reduction study of monolayer and crystal type vanadia on various support. **Journal of Physics Chemistry**, v. 84, p. 2783-2791, 1980.

RUITENBEEK, M.; VAN DILLEN, A.J.; DE GROOT, F.M.F.; WACHS, I.E.; GEUS, J.W.; KONINGSBERGER, D.C. The structure of vanadium oxide species on γ -alumina, an in situ X-ray absorption study during catalytic oxidation. **Topics in Catalysis**, v.10, p. 241-254, 2000.

SANATI, M.; ANDERSSON, A. Amoxidation of toluene over TiO_2 (B)-supported vanadium oxide catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 59, p. 233-255, 1990.

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

SCHARF, U.; SCHRAML-MARTH, M.; WOKAUM, A.; BAIKER, A. Comparison of grafted vanadia species on ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixed oxides. **Journal of Chemical Society, Faraday Transaction**, v. 87, p. 3299-3307, 1991.

SCHWARZ, J. A; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 477-510, 1995.

SHIJU, N.R.; ANILKUMAR, M.; MIRAJKAR, S.P.; GOPINATH, C.S.; RAO, B.S.; SATYANARAYANA, C.V. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: Structure-activity relationship. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 484-492, 2005.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SWIERKOSZ, B. G. Acidic properties of mixed transition metal oxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 17, p. 121-144, 1987.

TAKITA, Y; KIKUTANI, K; XIA, C.; TAKAMI, H.; NAKAOKA, K. Oxidation of isobutene over complex oxides containing V, Nb, Ta and Mo under aerobic and anaerobic reaction conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 283, p. 209-216, 2005.

TANAKA, T.; NOJIMA, H.; YAMAMOTO, T.; TAKENAKA, S. FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. Structure of surface tantalite species and photo-oxidation of carbon monoxide over silica-supported tantalum oxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 5235-5239, 1999.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24(6), p. 808-818, 2001.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P. γ -Alumina as a supported for catalysts: A review of fundamental aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 3393-3403, 2005.

TUREK, A. M.; WACHS, I. E; DECANIO, E. Acid Properties of alumina supported metal oxide catalysts: An infrared spectroscopy study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 5000-5007, 1992.

USHIKUBO, T.; WADA, K. Vapor phase beckmann rearrangement over silica-supported tantalum oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 148, p. 138-148, 1994.

USHIKUDO, T. Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides. **Catalysis Today**, v. 57, p. 331-338, 2000.

USHIKUDO, T; WADA, K. Preparation, characterization, and catalytic activities of silica-supported tantalum oxide for the vapor phase decomposition of methyl *tert*-butyl ether. **Applied Catalysis**, v. 124, p. 19-31, 1995.

VASSILEVA, M.; ANDREEV, A.; DANCHEVA, S.; KOTSEV, N. Complete catalytic oxidation of benzene over supported vanadium oxides modified by palladium. **Applied Catalysis**, v. 49, p. 125-141, 1989.

VUURMAN, M. A.; STUFKENS, D. J.; OSKAM, A.; DEO, G.; WACHS, I. E. Combined Raman and IR study of $\text{MO}_x\text{-V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MO}_x = \text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{NiO}, \text{CoO}$) catalysts under dehydrated conditions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 92, p. 3259-3265, 1996.

WACHS, I. E. et al. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 57, p. 323-330, 2000.

WACHS, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 27, p. 437-455, 1996.

WACHS, I. E.; CHEN, Y.; JEHNG, J. M.; BRIAND, L. E.; TANAKA, T. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 78, p. 13-24, 2003.

WACHS, I. E.; DEO, G. Predicting molecular structures of surface metal oxide species on oxide supports under ambient conditions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5889-5895, 1991.

WACHS, I.E.; WECKHUYSEN, B.M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. **Applied Catalysis A: General**, v. 157, p. 67-90, 1997.

WANG, C.; CAI, Y.; WACHS, I. E. Reaction-induced spreading of metal oxides onto surfaces of oxide supports during alcohol oxidation: Phenomenon, nature and mechanisms. **Langmuir**, v. 78, p. 13-24, 1999.

WENT, G. T.; LEU, L. J.; BELL, A. T. Quantitative structural analysis of dispersed vanadia species in TiO_2 (anatase)-supported V_2O_5 , **Journal of Catalysis**, v.134, p. 479-491, 1992.

ZEGAOUI, N.; HOANG-VAN, C.; KARROUA, M. Selective catalytic reduction of nitric oxide by propane over vanadia-titania aerogels. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 9, p. 211-227, 1996.

ANEXOS

ANEXO A – DISTÂNCIAS INTERPLANARES DA FASE γ -Al₂O₃ E FICHA JCPDS N° 10-0425.

Resultados Experimentais			Ficha JCPDS N° 10-0425 da γ -Al ₂ O ₃		
d (Å)	2 θ	I/Ii	d (Å)	2 θ	I/Ii
-	-	-	4,56	19,466	40
-	-	-	2,8	31,962	20
-	-	-	2,39	37,635	80
-	-	-	2,28	39,524	50
1,98	45,8	100	1,977	45,901	100
-	-	-	1,52	60,951	30
1,396	67	100	1,395	67,093	100
-	-	-	1,14	85,099	20
-	-	-	1,027	97,29	10
-	-	-	0,989	102,42	10
-	-	-	0,884	121,39	10
-	-	-	0,806	146,05	20

ANEXO B - DISTÂNCIAS INTERPLANARES DA FASE V_2O_5 E FICHA JCPDS Nº 09-387.

Resultados Experimentais			Ficha JCPDS Nº 09-387 do V_2O_5		
d (Å)	2 θ	I/I _i	d (Å)	2 θ	I/I _i
5,79	15,25	38	5,76	15,37	40
4,38	20,25	100	4,38	20,258	100
4,11	21,6	33	4,09	21,711	35
3,5	25,4	7	3,48	25,576	8
3,41	26,1	90	3,4	26,188	90
2,89	30,9	57	2,88	31,06	65
2,77	32,3	31	2,76	32,411	35
2,69	33,2	12	2,687	33,317	16
2,62	34,1	28	2,61	34,33	40
2,49	36	6	2,492	36,01	8
2,41	37,2	5	2,405	37,36	8
2,19	41	16	2,185	41,284	18
2,15	41,9	10	2,147	42,049	12
2	45,3	11	2,042	44,323	4
1,92	47,3	16	1,992	45,497	18
1,9	47,8	12	1,919	47,331	25
1,87	48,5	11	1,864	48,817	14
1,78	51,2	21	1,757	52,005	30
1,76	51,9	9	1,74	52,551	14
1,65	55,6	9	1,648	55,732	12
1,64	56	6	1,632	56,327	8
1,57	58,7	10	1,5764	58,501	10
1,52	60,9	13	1,5149	61,124	18
1,5	61,8	14	1,4925	62,142	18