

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE $\text{VO}_x/\text{Mg}_y\text{AlO}_x$ NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

Gilberto G. Cortez* e Débora M. Meira

Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, CP 116, 12602-810 Lorena – SP, Brasil

Recebido em 23/2/07; aceito em 14/11/07; publicado na web em 13/8/08

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC EVALUATION OF $\text{VO}_x/\text{Mg}_y\text{AlO}_x$ IN THE DECOMPOSITION OF ISOPROPANOL. Vanadium oxide supported on hydrotalcite-type precursors was studied in the decomposition of isopropanol. Hydrotalcite-type compounds with different $y = \text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ ratios were synthesized by the method of coprecipitating nitrates of Mg^{2+} and Al^{3+} cations with K_2CO_3 as precipitant. The X-ray diffraction patterns of Al-rich hydrotalcite precursors showed the presence of crystalline phases of brucite and gibbsite. It was shown that chemical composition, texture, acid-base properties of the active sites and also Mg/Al ratio strongly affect the formation of the products in the oxidation of isopropanol. The Al-rich catalysts were much more active than the Mg-rich ones, converting isopropanol mainly to propylene.

Keywords: mixed oxide; hydrotalcite; V-Mg-Al catalyst.

INTRODUÇÃO

Desde a década passada tem sido observado um aumento crescente de compostos tipo hidrotalcita como catalisadores.^{1,2} A hidrotalcita, em sua forma natural,³⁻⁵ encontra-se como $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ cujos materiais possuem uma camada dupla de brucita octaédrica, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, carregada positivamente e neutralizada por uma camada aniônica. A fórmula geral da hidrotalcita sintética⁶⁻⁹ pode ser representada por $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})^x \cdot m\text{H}_2\text{O}$, na qual M^{2+} representa os cátions bivalentes, M^{3+} os cátions trivalentes, A^{n-} o ânion da intercama com x variando de 0,17 a 0,33 e $m = 1 - 3x/2$. Diferentes tipos de hidrotalcitas podem ser preparados por uma possível combinação de cátions bivalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ou Ca^{2+}), cátions trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} ou La^{3+}) e uma grande variedade de ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- ou OH^-). Desta forma, obtém-se uma estrutura constituída por uma camada básica, carregada positivamente, e uma camada intermediária de ânions e moléculas de água.⁴ As intercama da hidrotalcita podem ainda ser constituídas por ânions,⁵ tais como SO_4^{2-} , WO_4^{2-} e Cr_4^{2-} .

A hidrotalcita é estável a 400 °C, e em temperaturas superiores se transforma numa mistura de óxidos mistos.⁹⁻¹⁶ Os óxidos mistos, tipo espinélios, podem ser usados numa grande variedade de reações químicas, tais como condensação de ceto-aldólicas,^{12,13} alquilações,¹⁴ isomerização de alquenos,¹³ oxidação de mercap-tanas,¹¹ condensação de Knoevenagel¹⁵ e adição de Michael.¹⁷ Apesar de serem muito utilizados como catalisadores em diversas reações, os óxidos mistos, derivados das hidrotalcitas, também podem ser usados como suportes de catalisadores devido à sua alta área superficial, pureza química, propriedades ácidas e básicas superficiais e estabilidade estrutural.² As propriedades estruturais e superficiais dos óxidos mistos Mg-Al dependem da composição química e dos procedimentos de síntese.²

Estudos sobre as propriedades ácidas e/ou básicas em óxidos metálicos têm sido investigados por meio da reação de decomposição do isopropanol.¹⁸ Corma *et al.*¹⁹ relataram a influência da composição de Mg e Al nos óxidos mistos na reação de desidrogenação do isopropanol e observaram que as amostras com maior teor de magnésio

(Mg/Al = 3/1) foram mais seletivas à acetona e esse bom desempenho foi atribuído ao maior número de sítios básicos, devido à presença da fase MgO. Entretanto, o catalisador mais seletivo a propileno foi aquele com maior número de sítios ácidos, produzidos pela maior quantidade de alumínio.

Óxidos mistos de vanádio e magnésio, em particular, vanadato de magnésio, são catalisadores muito utilizados na desidrogenação oxidativa de alcanos leves para a produção de olefinas lineares.²⁰⁻²³ Os catalisadores são usualmente preparados por impregnação de um suporte contendo magnésio (MgO ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$) com uma solução precursora contendo vanádio, seguido por calcinação a altas temperaturas ou de uma reação no estado sólido entre magnésio e vanádio. O comportamento catalítico desses óxidos mistos tem sido relacionado com a formação de três tipos de fases cristalinas, tais como ortovanadato de magnésio ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$), pirovanadato de magnésio ($\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$) e metavanadato de magnésio (MgV_2O_6) e também por espécies tetraédricas isoladas (VO_4) sobre a superfície de MgO . Além disso, interações entre as fases podem dar origem a catalisadores com mais de uma fase cristalina com desempenho superior àquele com uma única fase.²⁴ Em muitos casos, íons vanádio foram considerados como sítios ativos, porém, sua estrutura e seu estado de valência vêm sendo discutidos amplamente na literatura.²⁵⁻²⁸ Catalisadores de VMgO suportados são uma alternativa aos óxidos mistos de vanadato de magnésio.²⁹ Neste sistema, a natureza do suporte controla as espécies VMgO formadas sobre a superfície, enquanto que o desempenho catalítico é determinado principalmente pela composição química através da relação entre Mg/V.³⁰

Estudos sobre sistemas catalíticos $\text{VO}_x/\text{suporte}$ na reação de desidrogenação oxidativa de alcanos leves, segue um mecanismo redox proposto por Mars e Van Krevelen,³¹ no qual a ativação da ligação C-H do alcano pelos centros ativos do óxido metálico, requer a existência de uma afinidade do tipo ácido-base que promova uma aproximação entre o alcano e a superfície do catalisador.³² Nesse mecanismo, a ativação da ligação C-H ocorre de forma irreversível através das espécies VO_x superficiais, mediante oxigênios da rede e grupos hidróxidos superficiais terminais. Os centros ativos que podem promover o rompimento da ligação C-H, são as ligações terminais³³ V=O, ou as ligações ponte³⁴ V-O-V e V-O-Suporte.³⁵ Por outro lado, uma interação forte do alcano sobre a superfície ácido-base

*e-mail: cortez@dequi.eel.usp.br

do catalisador pode afetar a seletividade da reação, promovendo a degradação dos produtos de oxidação parcial e a formação de produtos de combustão (CO_x).

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi preparar diferentes catalisadores à base de óxido de vanádio suportado sobre óxidos mistos Mg-Al, com diferentes propriedades ácidas e básicas, de modo a obter um catalisador que seja seletivo para o uso industrial na reação de desidrogenação oxidativa de parafinas leves. Para isso, foi utilizado, como suporte do catalisador, um precursor Mg-Al tipo hidrotalcita obtido através do método de coprecipitação contínua. Para obter óxidos mistos com diferentes propriedades ácidas e básicas, as relações molares entre Mg/Al foram variadas na síntese dos precursores. Vanádio foi escolhido como agente ativo para este estudo e sua concentração nos catalisadores foi fixada em uma monocamada, 8 átomos de V/nm² de suporte ($\approx 17,4\%$ p/p V_2O_5), que corresponde ao limite de dispersão máxima do óxido metálico sobre o suporte.³⁶ As propriedades físico-químicas dos precursores e catalisadores foram caracterizadas por diferentes técnicas e as propriedades ácidas e/ou básicas foram avaliadas na reação de decomposição do isopropanol.

PARTE EXPERIMENTAL

Os precursores tipo hidrotalcita foram preparados a partir de soluções aquosas contendo 1,0 mol/L dos sais de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, com diferentes relações molares $y = \text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ ($y = 1,0; 0,89$ e $0,5$). Utilizou-se como agente precipitante uma solução de 1,5 mol/L de K_2CO_3 . As soluções contendo os íons metálicos (Mg^{2+} e Al^{3+}) e o agente precipitante foram pré-aquecidas em um banho termostático e adicionadas continuamente, com auxílio de bombas dosadoras, em um reator (150 mL) de mistura contínuo sob agitação mecânica. Durante a etapa de precipitação o pH, medido por um pHmetro digital, foi ajustado através do fluxo dos reagentes no valor de $10 \pm 0,4$. A temperatura durante a reação foi mantida constante em 55°C . Após o término da coprecipitação, o precipitado foi submetido a um processo de envelhecimento por 24 h a 40°C sob lenta agitação mecânica e, em seguida, o precipitado foi separado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada até atingir um pH neutro. Os precipitados resultantes foram secos a 90°C por 24 h. Preparou-se, uma série de catalisadores $\text{VO}_x/\text{Mg}_y\text{AlO}_x$ por impregnação de uma solução aquosa de NH_4VO_3 sobre um precursor tipo hidrotalcita seco na forma de pó. As impregnações foram realizadas em um roto-evaporador sob vácuo na temperatura de 70°C para a eliminação total da água. A concentração de vanádio nos diferentes catalisadores foi fixada em 8 átomos de V/nm² de suporte ($\approx 17,4\%$ p/p de V_2O_5). Após as etapas de impregnações, os catalisadores foram secos a 90°C por 24 h e calcinados a 450°C por 4 h sob fluxo de ar sintético (30 mL min^{-1}). Os precursores impregnados com o sal de vanádio foram identificados como V/Mg_yAl-PI e os precursores impregnados e calcinados como V/Mg_yAl-PIC.

A composição química das amostras foi determinada por espectrometria de absorção atômica, com atomização por chama, em um equipamento marca Perkin Elmer, modelo Analyst.

As medidas de áreas específicas (método BET) dos suportes e catalisadores foram determinadas a partir das isotermas de adsorção de N_2 a -196°C . As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob vácuo e aquecimento a 200°C , por 2 h. As medidas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1000.

As análises por difratometria de raios-X foram realizadas empregando-se o método do pó, utilizando-se um equipamento da marca Seisert, modelo Isodebyefley 1001, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), filtro de Ni e potência de 40 kV. Os difratogramas de raios-X foram

obtidos com 2θ variando de 5 a 80° . As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do JCPDS³⁷ (*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*).

Para a determinação do perfil de redução das espécies redutíveis presentes nos catalisadores, as amostras (25 mg) foram secas *in situ* a 200°C por 1 h sob fluxo de hélio (AGA, 99,999%). Posteriormente, os sólidos foram resfriados à temperatura ambiente e, em seguida, reduzidos até 900°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) com mistura de 10% H_2/N_2 (30 mL min^{-1}). Esta análise foi realizada em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas em um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo Spectrum One. As amostras foram secas ao ar em estufa a 100°C por 24 h e, em seguida, foram colocadas num dessecador com P_2O_5 sob vácuo durante 4 dias. Uma mistura de KBr grau espectroscópico e cerca de 1,5 mg de cada amostra foram preparadas em pastilhas de 1 cm de diâmetro a uma pressão de 10 kgf cm^{-2} sob vácuo durante 5 min. A faixa espectral varrida foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Para efetuar a análise por componentes principais, os espectros foram graficados e suas bandas analisadas.

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. A ativação do catalisador foi realizada *in situ* a 200°C por 2 h em fluxo de oxigênio (AGA, 99,9999%). O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%, Merck) com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, à vazão de $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ e diluído em uma mistura de He e O_2 (razão molar de 3/1) na vazão de 74 mL min^{-1} . Toda a tubulação do sistema catalítico foi aquecida por uma resistência elétrica para evitar a condensação do reagente e dos produtos da reação. A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 170 a 290°C , utilizando-se uma massa de catalisador de 100 mg e um fator tempo de residência (W/F_{A0}) igual a $2,4 \text{ g h mol}^{-1}$. Os gases efluentes do reator foram analisados, em linha, por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo Varian CG-3350, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e dotado de uma coluna empacotada Carbowax 20M, com rampa de aquecimento entre 30 e 150°C . Utilizou-se hélio como gás de arraste na coluna. Baseado nas concentrações de entrada e de saída e assumindo as condições de um reator diferencial, a conversão (X_A), a seletividade (S_p) e a atividade específica (moles de produtos convertidos por m^2 por min) foram calculadas através das Equações 1 a 3

$$X_A (\%) = \left(\frac{n_I}{n_{I0}} \right) 100 \quad (1)$$

$$S_p (\%) = \left(\frac{n_p}{n_I} \right) \left(\frac{N_{CP}}{N_{CI}} \right) 100 \quad (2)$$

$$\text{Atividade específica} = \frac{F_{A0} X_A S_p}{W_A S_g} \quad (3)$$

onde n_I , n_{I0} são os números de moles do isopropanol consumidos e alimentados, respectivamente; n_p o número de moles dos produtos formados; N_{CP} e N_{CI} são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no isopropanol, respectivamente; F_{A0} são os moles de isopropanol alimentados por min; W_A a massa do catalisador (g) e S_g a área específica do catalisador ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os dados referentes à composição química dos metais (% em peso) e área específica (Sg) dos catalisadores estudados.

Tabela 1. Análise química e área específica (Sg) das amostras V/Mg_yAl-PIC

Amostras	Análise química por AA					Sg (m ² g ⁻¹)
	R* (nominal)	R* (real)	Mg (%p/p)	Al (%p/p)	V ₂ O ₅ (%p/p)	
Mg _{1,0} Al	0,50	0,48	17,9	16,8	—	311
Mg _{0,89} Al	0,53	0,53	15,1	17,0	—	173
Mg _{0,50} Al	0,67	0,68	10,6	22,7	—	227
V/Mg _{1,0} Al-PIC	0,50	0,43	15,6	11,7	18,1	99
V/Mg _{0,89} Al-PIC	0,53	0,54	11,8	13,8	15,6	105
V/Mg _{0,50} Al-PIC	0,67	0,66	8,2	15,6	16,3	128

(* R = Al³⁺/(Al³⁺ + Mg²⁺))

As análises elementares de Mg e Al nas amostras revelaram que as medidas das relações molares de R = Al³⁺/(Mg²⁺ + Al³⁺) reais foram próximas aos valores nominais. Quanto ao teor de vanádio nos catalisadores, os valores reais apresentaram diferenças em relação ao valor nominal. Estas diferenças podem estar relacionadas com a perda de massa (água e carbonato) da hidrotalcita durante a etapa de tratamento térmico após a adição do vanádio sobre os precursores Mg-Al secos. A concentração de potássio nos catalisadores foi inferior a 0,1% (p/p), confirmando que o processo de lavagem das amostras eliminou praticamente quase todo o conteúdo de potássio nos precursores.

Nos resultados de áreas específicas, a adição de vanádio sobre os precursores secos promoveu uma diminuição da área específica quando comparado com os valores dos respectivos suportes calcinados, o qual pode estar relacionado com as diferentes características estruturais dos precursores após o tratamento térmico a 450 °C.

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos precursores secos a 90 °C, com diferentes relações molares (R), são apresentados na Figura 1. A presença da estrutura tipo hidrotalcita (JCPDS, 22-0700) foi revelada nas amostras com diferentes relações molares (R) e também alguns picos de difração correspondentes a outras fases segregadas, identificadas como gibbsita (JCPDS, 7-324), para R = 0,53 (2θ ≈ 18,33° e 20,33°) e R = 0,67 (2θ ≈ 18,42°, 20,43°, 36,72° e 64,07°), e brucita (JCPDS, 7-239), para R = 0,53 (2θ ≈ 18,33°) e R = 0,67 (2θ ≈ 18,42°), que aumentam de intensidades com o aumento da quantidade de íons alumínio (Al³⁺) no precursor. A variação na intensidade dos picos da hidrotalcita está relacionado com o parâmetro de rede *a* que diminui linearmente, seguindo a lei de Vegar,³⁸ com o aumento da concentração de alumínio nos precursores, ou seja, para R = 0,5 (*a* = 3,08 Å), R = 0,53 (*a* = 3,06 Å) e R = 0,67 (*a* = 3,04 Å). Esta variação do parâmetro de rede *a* foi atribuído à substituição isomórfica dos cátions Mg²⁺ pelos cátions Al³⁺ na estrutura da hidrotalcita. Em outros trabalhos, Díez *et al.*³⁹ encontraram as mesmas fases e determinaram que o valor do parâmetro de rede *a* diminui quando a quantidade de Al no precursor aumenta desde R = 0,10 (*a* = 3,132 Å) a R = 0,67 (*a* = 3,020 Å).

A Figura 2 apresenta os resultados de difração de raios-X dos precursores impregnados com vanádio (PI) e secos a 90 °C. Nota-se um pico intenso nas três amostras em 2θ = 18,32° (R = 0,50), 2θ = 18,47° (R = 0,53) e 2θ = 18,89° (R = 0,67), o qual pode estar relacionado com a presença de espécies vanadatos (VO_x) na intercâmara da fase hidrotalcita após a impregnação do vanádio sobre o precursor seco. Outros autores,⁴⁰⁻⁴² adotando outras condições experimentais, observaram a presença de um pico semelhante quando ânions vanádio foram introduzidos na intercâmara da fase hidrotalcita. Outros picos menos

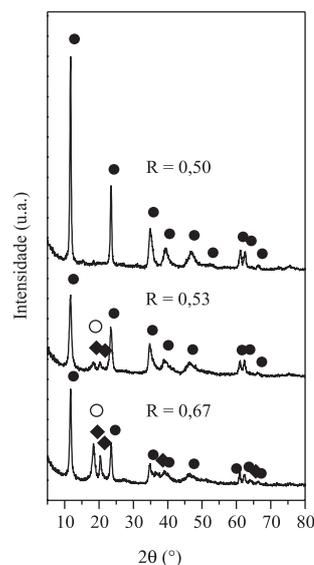


Figura 1. DRX dos precursores Mg-Al secos a 90 °C: (●) hidrotalcita, (◆) gibbsita e (○) brucita

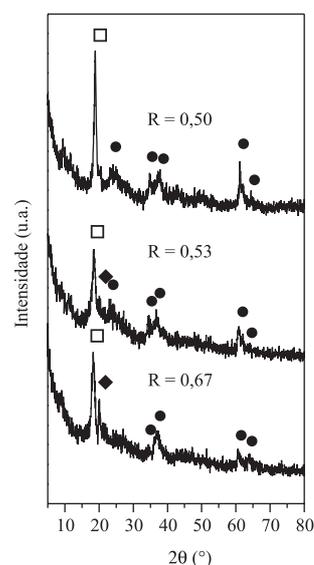


Figura 2. DRX dos precursores impregnados com vanádio (PI) e secos a 90 °C: (●) hidrotalcita, (◆) gibbsita e (□) pico não identificado

intensos correspondem às fases gibbsita (2θ ≈ 20,04°) e hidrotalcita Mg-Al (2θ ≈ 24,12°, 35,21°, 39,01° e 61,21°), respectivamente.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores (PIC), são apresentados na Figura 3. Nota-se nas três amostras a presença de picos intensos em 2θ ≈ 35,10°, 43,03° e 63,12° correspondentes à fase MgO (JCPDS, 45-946) e um pequeno pico a 2θ ≈ 65,03° atribuído à fase MgAl₂O₄ (JCPDS, 84-0377) para o catalisador com R = 0,67. Nenhum pico referente à fase cristalina V₂O₅ (JCPDS, 9-387) foi observado nos catalisadores. A ausência de picos de difração referentes à fase cristalina V₂O₅ pode estar relacionada à alta dispersão do óxido e/ou ao pequeno tamanho do cristalito (< 5 nm) que os tornam amorfos à difração de raios-X.

A Figura 4 mostra os perfis de redução a temperatura programada (RTP) do V₂O₅, MgO e dos catalisadores V/Mg_yAl-PIC. O V₂O₅ mássico apresenta três temperaturas máximas de redução a 663 °C (V^{+4,33}), 696 °C (V⁺⁴) e 836 °C (V⁺³), que correspondem às diferentes espécies de vanádio reduzidos. Este perfil de RTP está coerente com

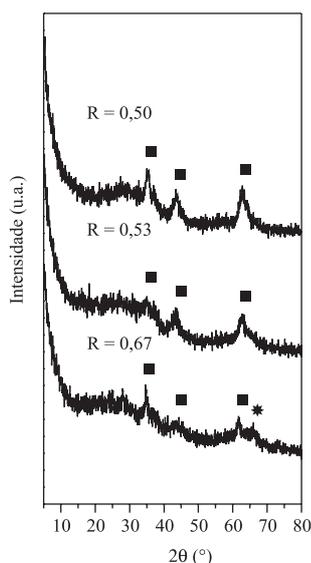


Figura 3. DRX dos precursores impregnados com vanádio e calcinados (PIC) a 450 °C: (■) MgO e (*) MgAl_2O_4

o perfil do V_2O_5 mássico reportado por Bosch *et al.*⁴³ O perfil de redução do MgO puro apresentou uma banda larga de consumo de hidrogênio entre 82 a 436 °C que pode estar relacionado à formação do Mg^0 . Kumar *et al.*⁴⁴ observaram que o MgO puro apresenta um pico de redução à 491 °C. Os resultados de RTP dos catalisadores indicam a presença de um único pico de redução nos catalisadores, correspondente à redução da espécie V^{+5} à V^{+4} .³³ Observa-se que a temperatura máxima de redução do vanádio aumenta com a quantidade de magnésio no catalisador, ou seja, $R = 0,67$ (568 °C), $R = 0,53$ (608 °C) e $R = 0,50$ (614 °C). Este comportamento pode estar relacionado a uma provável interação entre as espécies de vanádio e magnésio do suporte durante a etapa de impregnação, formando uma fase vanadato de magnésio de difícil redutibilidade da espécie V^{+5} à V^{+4} .³³

A Figura 5 apresenta os espectros de infravermelho na região de 400 a 4000 cm^{-1} dos diferentes precursores impregnados com vanádio (PI). Os espectros apresentam vibrações moleculares dos grupos hidróxidos, vibrações de redes das camadas octaédricas e vibrações das espécies

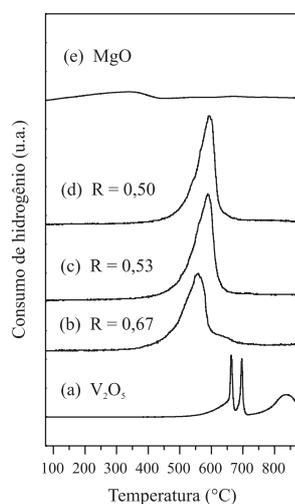


Figura 4. Perfil de RTP de (a) V_2O_5 mássico, (b) $\text{V}/\text{Mg}_{0,5}\text{Al-PIC}$, (c) $\text{V}/\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PIC}$, (d) $\text{V}/\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PIC}$ e (e) MgO puro

nas intercamladas atribuídas à hidrotalcita.⁴⁵ As bandas de absorção na região entre 3234 a 3472 cm^{-1} pertencem ao modo de vibração de tensão $\nu(\text{OH})$ de grupos hidroxilas na camada brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e as bandas entre 1630-1640 cm^{-1} estão associadas ao modo de vibração de flexão $\delta(\text{H-O-H})$ da água. O aparecimento da banda a 1380 cm^{-1} nas amostras foi atribuído ao modo de vibração do carbonato (CO_3^{2-}) presente nas intercamladas da hidrotalcita e a banda a 2360 cm^{-1} pode estar associada ao CO_2 atmosférico.⁴⁶ As bandas na região entre 962-963 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional de tensão $\nu(\text{V=O})$ e de deformação axial simétrica $\nu_s(\text{VO}_4)$ das espécies monoméricas ligadas à matriz da hidrotalcita. As bandas observadas entre 823-824 cm^{-1} pertencem ao modo de deformação axial assimétrica de $\nu_{as}(\text{VO}_4)$ e $\nu_{as}(\text{VO}_6)$.⁴⁷ Algumas bandas pertencentes aos grupos vanadatos poliméricos aparecem na região de 710 a 650 cm^{-1} e a banda a 447 cm^{-1} foi atribuída ao modo de deformação axial assimétrica de $\nu_{as}(\text{VOV})$ e ao modo de deformação axial simétrica de $\nu_s(\text{VOV})$, respectivamente. Segundo Holgado *et al.*⁴⁸ estas espécies correspondem ao vanádio na intercamlada da fase hidrotalcita. A identificação de algumas bandas correspondentes às fases vanadatos de magnésio na região do infravermelho ainda é muito discutida na literatura. No trabalho de Siew *et al.*,⁴⁹ a banda a 960 cm^{-1} foi atribuída à presença da fase $\alpha\text{-Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, enquanto que no trabalho de Gao *et al.*⁵⁰ a banda a 960 cm^{-1} foi relacionada a uma estrutura de ortovanadato de magnésio ($\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$) nas amostras que apresentavam um excesso de MgO . Segundo López Nieto *et al.*,⁵¹ algumas bandas a 420 e 643 cm^{-1} dos precursores hidrotalcita calcinados a 600 °C deslocam-se a 458 e 690 cm^{-1} , respectivamente, após a impregnação com vanádio. Em nossos resultados, estas bandas foram observadas nos precursores impregnados com vanádio (PI) na região entre 407 a 963 cm^{-1} . Nos resultados de DRX, as fases vanadatos de magnésio estariam presentes em $2\theta \approx 18,32^\circ$ ($R = 0,50$), $2\theta \approx 18,47^\circ$ ($R = 0,53$) e $2\theta \approx 18,89^\circ$ ($R = 0,67$), podendo ser atribuídas à presença de espécies oligovanadatos (ânions $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$) na intercamlada da estrutura da hidrotalcita.⁴⁰

Os espectros de infravermelho dos catalisadores são apresentados na Figura 6. Podem-se verificar bandas menos intensas entre 3443 a 3450 cm^{-1} características do modo de vibração de grupos hidroxilas

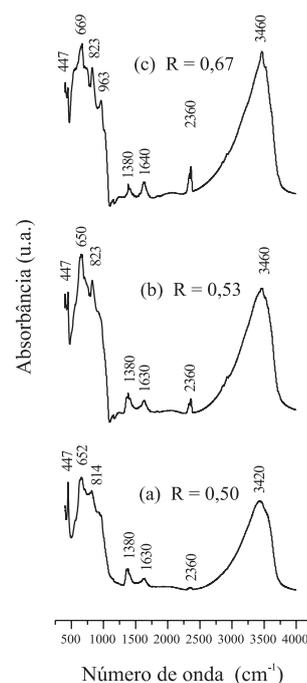


Figura 5. Espectros de infravermelho dos precursores impregnados com vanádio, (a) $\text{V}/\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PI}$; (b) $\text{V}/\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PI}$; (c) $\text{V}/\text{Mg}_{0,5}\text{Al-PI}$

$\nu(\text{OH})$ e bandas entre 1634 a 1637 cm^{-1} atribuídas ao modo de vibração de flexão $\delta(\text{H-O-H})$ da água. As bandas observadas entre 452-454 e 819 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de deformação axial simétrica de $\nu_s(\text{VOV})$ de espécies de vanádio poliméricas e ao modo de deformação assimétrica de $\nu_{as}(\text{VO}_4)$ e $\nu_{as}(\text{VO}_6)$, respectivamente. Uma banda larga na região de 723 cm^{-1} pode corresponder ao modo de deformação assimétrico $\nu_{as}(\text{VOV})$ de espécies de vanádio poliméricas.

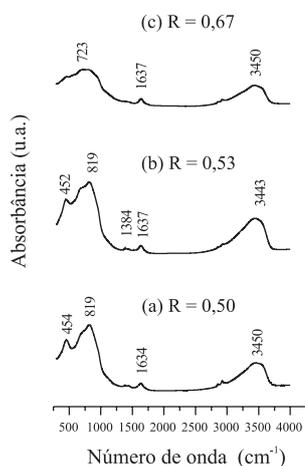


Figura 6. Espectros de infravermelho dos precursores impregnados e calcinados: (a) $\text{V}/\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PIC}$; (b) $\text{V}/\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PIC}$; (c) $\text{V}/\text{Mg}_{0,5}\text{Al-PIC}$

A Tabela 2 apresenta os resultados de atividade catalítica específica ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) dos suportes (Mg_yAl) e catalisadores ($\text{V}/\text{Mg}_y\text{Al-PIC}$), avaliados na reação de decomposição do isopropanol nas temperaturas de 270, 280 e 290 $^{\circ}\text{C}$. Os produtos principais foram propileno e acetona. A quantidade de éter diisopropílico esteve abaixo de 2% em todas as amostras.

Tabela 2. Resultados de atividade catalítica específica dos catalisadores $\text{V}/\text{Mg}_y\text{Al-PIC}$

Catalisador	Atividade catalítica específica ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)					
	Propileno			Acetona		
	270 $^{\circ}\text{C}$	280 $^{\circ}\text{C}$	290 $^{\circ}\text{C}$	270 $^{\circ}\text{C}$	280 $^{\circ}\text{C}$	290 $^{\circ}\text{C}$
$\text{Mg}_{1,0}\text{Al}$	0,19	0,36	0,65	0,01	0,04	0,18
$\text{Mg}_{0,89}\text{Al}$	0,27	0,45	0,67	0	0,01	0,01
$\text{Mg}_{0,50}\text{Al}$	0,43	0,76	1,29	0,03	0,05	0,15
$\text{V}/\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PIC}$	1,0	18,0	40,0	30,0	29,0	21,0
$\text{V}/\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PIC}$	9,0	29,0	38,0	26,0	23,0	21,0
$\text{V}/\text{Mg}_{0,50}\text{Al-PIC}$	38,0	40,0	41,0	12,0	11,0	9,0

A reação de decomposição do isopropanol forma produtos de desidrogenação (acetona) e de desidratação (propileno e éter diisopropílico) por sítios de diferentes naturezas e forças. Segundo Gervasini *et al.*,¹⁸ a decomposição do isopropanol pode ocorrer por três diferentes mecanismos, E_1 , E_2 e $\text{E}_{1\text{B}}$ (Figura 7). A formação de propileno pelo mecanismo E_1 ocorre sobre sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Dependendo das propriedades ácido-básico do catalisador, a desidratação do isopropanol pode acontecer via mecanismos $\text{E}_{1\text{B}}$ ou E_2 . Pelo mecanismo $\text{E}_{1\text{B}}$ pode formar propileno e acetona. A formação do propileno pelo mecanismo $\text{E}_{1\text{B}}$ requer sítios ácidos e básicos de forças desbalanceadas, isto é, sítios ácidos de Lewis fracos e bases de Brønsted fortes, e a formação de acetona ocorre sobre sítios básicos fortes. Pelo mecanismo E_2 , ocorre a formação de propileno e éter diisopropílico sobre sítios ácidos de Lewis, e sítios básicos de forças médias ou fortes.

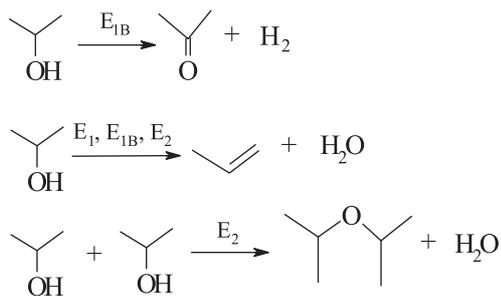


Figura 7. Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol

Nos resultados de atividade catalítica dos suportes, observou-se que o aumento da quantidade de alumínio favorece a produção de propileno, enquanto que a formação de acetona é favorecida pela maior quantidade de magnésio. Segundo Díez *et al.*,³⁹ a maior formação de acetona no catalisador se deve ao maior número de sítios básicos proporcionados pela maior densidade dos pares $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ no sistema catalítico Mg_yAlO_x ($y = \text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$). Por outro lado, a amostra com maior quantidade de alumínio foi mais seletiva para propileno por apresentar uma maior densidade dos pares $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ superficiais. Nos catalisadores, os resultados mostraram um aumento na atividade catalítica devido a maior densidade de sítios ativos gerados pelo vanádio. A partir da reação de decomposição do isopropanol não foi possível estabelecer a diferença entre sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Busca *et al.*⁵² encontraram acidez Lewis e Brønsted sobre V_2O_5 mássico. O aumento da quantidade das espécies de óxido de vanádio suportado sobre óxidos metálicos promoveu um aumento na acidez de Brønsted e uma diminuição na acidez de Lewis.⁵³ A diminuição na acidez Lewis parece estar associada com a coordenação das espécies VO_x sobre o suporte e o aumento na acidez Brønsted deve-se aos grupos V-OH das espécies VOH_4^{2-} e $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_2^{2-}$ sobre o suporte.⁵⁴ Em trabalhos anteriores, Aramendia *et al.*⁵⁵ relataram que a atividade desidratante na reação de decomposição do isopropanol sobre MgO esteve relacionada com a acidez Brønsted. Outros autores³⁹ encontraram que óxidos mistos Mg-Al ricos em alumínio ($R > 0,50$) transformam principalmente o isopropanol em propileno sobre sítios duplos $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$, por meio de um mecanismo E_2 . Estas amostras apresentaram uma fase segregada quase amorfa de Al_2O_3 , sendo que a segregação da fase alumina acontece na amostra $\text{Mg}_{0,5}\text{AlO}_x$ ($R = 0,67$) e promove a formação de sítios duplos ativos ($\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$) que desidratam o isopropanol para produzir propileno e éter diisopropílico, por meio de um mecanismo E_2 .

Nos resultados de DRX (Figura 1) foi evidenciada a presença da fase gibbsita nas amostras com $R = 0,53$ e $0,67$. Nas amostras calcinadas (Figura 3) não foi possível identificar a fase Al_2O_3 , entretanto a fase MgO foi identificada em todas as amostras e um pequeno pico a $2\theta \approx 65,0^{\circ}$ foi atribuído à fase MgAl_2O_4 para o catalisador com $R = 0,67$. Nos resultados de atividade catalítica dos suportes, o aumento na concentração de Al no óxido misto promoveu uma maior formação de propileno devido à criação de novos sítios ácidos ($\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$) atribuídos à substituição do Mg^{2+} pelo Al^{3+} no óxido misto. Nos catalisadores, o aumento da atividade catalítica deve-se à presença de novos sítios gerados pela incorporação do vanádio sobre o suporte.

Galli *et al.*⁵⁶ investigaram o caráter ácido-base de catalisadores de óxido de vanádio suportado sobre diferentes óxidos metálicos na reação de desidrogenação oxidativa do butano a 500 $^{\circ}\text{C}$ para uma conversão de 40%. Os resultados mostraram que o catalisador, com caráter básico (VO_x/MgO), apresentou uma seletividade para olefinas de 50%, enquanto que o catalisador, com caráter ácido ($\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$), teve uma seletividade de 25%. O catalisador à base de óxido de vanádio suportado sobre óxido misto Mg-Al , com propriedades ácidas e básicas, apresentou uma seletividade de 40%. Eles concluíram que a seletividade

para olefinas depende do caráter ácido-base do óxido metálico, utilizado como suporte, da quantidade de óxido de vanádio incorporado sobre o suporte e da natureza das espécies de vanádio superficiais.

CONCLUSÕES

A síntese dos precursores com diferentes relações molares (R), obtidas por coprecipitação contínua, promoveu a formação de fases cristalinas tipo hidrotalcita. O aumento da concentração de alumínio proporcionou a formação de fases segregadas de gibbsita e brucita na estrutura da hidrotalcita e aumentou a área específica dos suportes.

O estudo por DRX proporcionou a identificação das diferentes fases cristalinas nos precursores e catalisadores e por FT-IR foi possível identificar as espécies VO_x presentes na estrutura do catalisador.

Os resultados de RTP mostraram que o aumento crescente da quantidade de Mg no catalisador promove um aumento na temperatura máxima de redução das espécies de vanádio redutíveis. Este efeito pode ser devido à formação de uma maior quantidade da fase MgO no catalisador, que diminui a redutibilidade do vanádio sobre o suporte.

Nos resultados obtidos pela reação de decomposição do isopropanol, o suporte com maior concentração de magnésio foi o mais seletivo para acetona e aquele com maior quantidade de alumínio foi mais seletivo para propileno. A adição de vanádio nos suportes proporcionou um aumento dos sítios ácidos que estariam participando na transformação do isopropanol em propileno em todas as amostras.

AGRADECIMENTOS

Ao grupo de catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Cachoeira Paulista-SP) na determinação da área específica dos catalisadores, à FAPESP pela bolsa concedida a D. M. Meira (Proc.: 04/02099-5) e aos profs. da EEL-USP Dr. P. Suzuki e Dr. H. J. Izario Filho pelas análises de DRX e absorção atômica, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- Reichle, W. T.; *J. Catal.* **1985**, *94*, 547.
- Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
- Bish, D. L.; *Bull. Mineral.* **1980**, *103*, 170.
- Ross, G. J.; Kordarma, H.; *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 1037.
- Allmann, R.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *24*, 972.
- Taylor, H. F. W.; *Mineral. Mag.* **1969**, *37*, 338.
- Allmann, R.; *Chimia* **1970**, *24*, 99.
- Taylor, H. F. W.; *Mineral. Mag.* **1973**, *39*, 377.
- Sugier, A.; Freund, E.; *US pat.* **4,112,110** **1978**.
- Alcaraz, J. J.; Arena, B. J.; Gillispie, R.; Homgren, J. S.; *Proceedings of the 15th Meeting of the North American Catalysis Society, Chicago, USA*, 1997.
- Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Xu, M.; Iglesia, E.; *Proceedings of the 15th Meeting of the North American Catalysis Society, Chicago, USA*, 1997.
- Reiche, W. T.; *J. Catal.* **1985**, *94*, 547.
- Velu, S.; Swamy, C. S.; *Appl. Catal.* **1994**, *119*, 241.
- Corma, A.; Iborra, S.; Primo, J.; Rey, F.; *Appl. Catal.* **1994**, *114*, 215.
- Reichle, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S.; *J. Catal.* **1986**, *101*, 352.
- Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Reddy, C. R. V.; Rao, K. K.; Figueras, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 279.
- Gervasini, A.; Fenyvest, J.; Aurox, A.; *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 219.
- Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 205.
- Chaar, M. A.; Patel, D.; Kung, H. H.; *J. Catal.* **1988**, *109*, 463.
- Gao, X.; Ruiz, P.; Xin, Q.; Guo, X.; Delmon, B.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 56.
- Valenzuela, R. X.; Cortés Corberán, V.; *Top. Catal.* **2000**, *11*, 153.
- Cortez, G. G.; Fierro, J. L. G.; Bañares, M. A.; *Catal. Today* **2003**, *78*, 219.
- Carrazán, S. R. G.; Peres, C.; Bernard, J. P.; Ruwet, M.; Ruiz, P.; Delmon, B.; *J. Catal.* **1996**, *158*, 452.
- Michalakos, P. M.; Kung, M. C.; Jahan, I.; Kung, H. H.; *J. Catal.* **1993**, *140*, 226.
- Wachs, I. E.; Weckhuysen, B. M.; *Appl. Catal., A* **1997**, *157*, 67.
- Pantazidis, A.; Aurox, A.; Hermann, J. M.; Mirodatos, C.; *Catal. Today* **1996**, *32*, 81.
- Burrows, A.; Kiely, C. L.; Perregard, J.; Hojlund-Nielsen, P. E.; Vorbeck, G.; Cavino, J. J.; López-Cartes, C.; *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 121.
- Gao, X.; Xin, Q.; Guo, X.; *Appl. Catal., A* **1994**, *114*, 197.
- Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Caduz, L. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2137.
- Mars, P.; Van Krevelen, D. W.; *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41.
- Busca, G.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Ricchiardi, G.; *Catal. Today* **1996**, *32*, 133.
- Oyama, S. T.; *J. Catal.* **1991**, *128*, 210.
- Blasco, T.; Galli, A.; Nieto, J. M. L.; Trifirò, F.; *J. Catal.* **1997**, *169*, 203.
- Wachs, I. E.; Jehng, J. M.; Weckhuysen, B. M.; Gulians, V. V.; Benziger, J. B.; *Catal. Today* **1996**, *32*, 47.
- López Nieto, J. M.; Kremenic, G.; Fierro, J. L. G.; *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 235.
- PCPDFWIN v. 2.3; Program for Powder Diffraction Files*, JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2002.
- Cullity, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, INC: New York, 1978, cap. 12.
- Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I.; *J. Catal.* **2003**, *215*, 220.
- Bhattacharyya, A.; Hall, D. B.; Barnes, T. J.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 57.
- Dinka, P.; Prandová, K.; Hronec, M.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 467.
- Dula, R.; Wcislo, K.; Stoch, J.; Grzybowska, B.; Serwicka, E. M.; Kooli, F.; Bahranowski, K.; Gawel, A.; *Appl. Catal., A* **2002**, *230*, 281.
- Bosch, H.; Kip, B. J.; Van Ommen, J. G.; Gellings, P. J.; *J. Chem. Soc.* **1984**, *1*, 2479.
- Kumar, M.; Aberuagba, F.; Gupta, J. K.; Rawat, K. S.; Sharma, L. D.; Murali Dhar, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 217.
- Hernandez-Moreno, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J. L.; Serna, C.; *J. Phys. Chem. Miner.* **1985**, *12*, 34.
- Kustrowski, P.; Chmielarz, L.; Bozek, E.; Sawalha, M.; Roessner, F.; *Mater. Res. Bull.* **2003**, *39*, 263.
- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., Wiley: New York, 1997.
- Holgado, M. J.; Román, S. S.; Malet, P.; Rives, V.; *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *89*, 49.
- Siew Hew Sam, D.; Soenen, V.; Volta, J. C.; *J. Catal.* **1999**, *123*, 417.
- Gao, X.; Ruiz, P.; Xin, Q.; Guo, X.; Delomon, B.; *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 321.
- López Nieto, J. M.; Dejoz, A.; Vazquez, M. I.; *Appl. Catal., A* **1995**, *132*, 41.
- Busca, G.; Ramis, G.; Lorenzelli, V.; *J. Mol. Catal.* **1989**, *50*, 231.
- Datka, J.; Turek, A.; Jehng, M.; Waschs, I. E.; *J. Catal.* **1992**, *135*, 186.
- Ferreira, M. L.; Volpe, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 349.
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J.; *J. Catal.* **1996**, *161*, 829.
- Galli, A.; López Nieto, J. M.; Dejoz, A.; Vázquez, M. I.; *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 51.