



Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica
Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas



Università del Piemonte Orientale
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate
Alessandria Italia



Tese de Doutorado

[V,Al]-MCM-22 - Um Catalisador Redox Bifuncional

Aluna: Ângela Albuquerque

Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Campinas, julho de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

Al15v	Albuquerque, Ângela. [V,Al]-MCM-22 - Um catalisador redox bifuncional / Ângela Albuquerque. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.
	Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.
	Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	1. Zeólitos. 2. Vanádio. 3. Catalisador bifuncional. 4. Desidrogenação oxidativa de propano. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: [V,Al] -MCM-22 - A bifunctional redox catalyst

Palavras-chaves em inglês: Zeolites, Vanadium, Bifunctional catalyst, Propane oxidative dehydrogenation

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Heloise de Oliveira Pastore (orientadora), Paulo Gustavo Pries de Oliveira, Dilson Cardoso, Inez Valéria Pagotto Yoshida, Regina Buffon

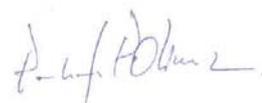
Data de defesa: 14/07/2006

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore (Orientadora)



Prof. Dr. Paulo Gustavo Pries de Oliveira (Instituto Nacional de Tecnologia-RJ)



Prof. Dr. Dilson Cardoso (DEQ-UFSCar)



Prof. Dra. Regina Buffon (IQ-UNICAMP)



Prof. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **ÂNGELA ALBUQUERQUE**, aprovada pela Comissão Julgadora em 14 de julho de 2006.



Prof. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore
(Presidente da Banca)

**minha alma breve breve
o elemento mais leve
da tabela de mendeleiev**

Paulo Leminsky

**Esta tese é dedicada ao Érico,
minha grande inspiração.**

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Heloise Pastore, por ter sempre acreditado no meu trabalho e por ter me ensinado o verdadeiro significado da palavra “pesquisa”;
- Ao Prof. Leonardo Marchese e a todos os seus alunos, pela ajuda e acolhida em Alessandria;
- À Profa. Luciana Lisi e a todos os seus alunos, especialmente ao Gianluca, pela ajuda com a linha catalítica em Nápoles;
- Aos meus “angeli custodi” na Itália, Enrico e Alberto;
- A todos os colegas e ex-colegas do GPMMM, em especial ao Artur, que me apresentou o MCM-22 e me ajudou sempre que pôde, mesmo de longe;
- A todos os docentes, funcionários e técnicos do Instituto de Química da Unicamp;
- Ao pessoal da CPG, em especial à Bel e ao Rodrigo, pela paciência e ajuda;
- À Profa. Ana Maria Ferreira (USP), pelos dados de EPR;
- Ao Prof. José Salvador Barone (Unicamp), pelos dados de análise elementar;
- À minha mãe, Eva, pelos conselhos, pelos votos de coragem, por ter participado de tudo e sofrido junto nos momentos mais difíceis;
- Ao meu pai, Paulo Fernando, pelo apoio – moral e financeiro – e por ter sempre acreditado em mim;
- À minha irmã, Estela, pela amizade e também pelos auxílios estéticos;
- Ao Érico, pelo carinho, companheirismo e também pelas imagens de MEV;
- À FAPESP (01/13971-7) e à CAPES (BEX 2804/03-4), pelas bolsas de estudo concedidas.

CURRICULUM VITAE

Formação

- Técnica em Alimentos pelo Colégio Técnico da UNICAMP, em 1996.
- Bacharel Pleno em Química pelo Instituto de Química/UNICAMP em 2000.
- Mestre em Química, na área de Físico-Química, pelo Instituto de Química/UNICAMP, sob orientação da Professora Heloíse de Oliveira Pastore, em 2002.
- Doutor em Química, na área de Química Inorgânica, pelo Instituto de Química/UNICAMP, sob orientação da Professora Heloíse de Oliveira Pastore, em 2006.

Artigos Publicados em Periódicos

- Albuquerque, L. Marchese, L. Lisi, H.O. Pastore, [V,Al]-MCM-22: A Novel Acid/Redox Bifunctional Molecular Sieve, *J. Cat.*, 241 (2006) 367.
- Albuquerque, L. Marchese, H.O. Pastore, Vanadium-Modified MCM-22 Zeolite, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 158 (2005) 901.
- Albuquerque, L. Marchese, H.O. Pastore, V-MCM-22: Synthesis and Characterization of a Novel Molecular Sieve. *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 155 (2005) 45.
- Albuquerque, C. Vautier-Giongo, H.O. Pastore, Physical chemistry of nanostructured molecular sieves by the study of phase diagrams: the case of the cetyltrimethylammonium bromide–tetramethylammonium silicate–water system, *J. Colloid Int. Sci.*, 284 (2005) 687.
- Albuquerque, S. Coluccia, L. Marchese, H.O. Pastore, Synthesis of SAPO-34 from the Lamellar AIPO-Kanemite, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 154 (2004) 966.
- B.I. Palella, R. Pirone, G. Russo, A. Albuquerque, H.O. Pastore, M. Cadoni, A. Frache, L. Marchese, On the activity and hydrothermal stability of CuMCM-22 in the decomposition of nitrogen oxides: a comparison with CuZSM-5, *Cat. Comm.*, 5 (2004) 191.

Trabalhos Apresentados em Encontros e Congressos

- Cristalização da Peneira Molecular Bifuncional [V,Al]-MCM-22, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, 2006.
- Vanadium-Modified MCM-22 Zeolite, 3rd International Feza Conference, Praga, República Tcheca, 2005.

- V-MCM-22: Synthesis and Characterization of a Novel Molecular Sieve, III Workshop on Oxide Based Materials, Como, Italia, 2004.
- Synthesis of SAPO-34 from the Lamellar AlPO-Kanemite, 14th International Zeolite Conference, Cape Town, Africa do Sul, 2004.
- Síntese e Caracterização Inicial de Peneiras Moleculares Contendo Vanádio: V-MCM-22 e VAPO-17, VI Encontro Regional de Catálise, Americana - SP, 2004.
- Síntese em Estado Sólido das Peneiras Moleculares SAPO-34 e SAPO-35, 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador - BA, 2004.
- A Atividade e Estabilidade Hidrotérmica do CuMCM-22 na Decomposição dos Óxidos de Nitrogênio em Comparação com o CuZSM-5. Influência do Grau de Troca Iônica, 12^o Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis - RJ, 2003.
- Síntese da Peneira Molecular SAPO-34 a partir de um Precursor Lamelar, 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas – MG, 2003.
- Diagrama de Fases do Sistema Brometo de Cetiltrimetilamônio/Silicato de Tetrametilamônio/Água, 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 2002.
- Physical Chemistry of the Nanostructured Molecular Sieves by the Study of the Phase Diagrams: the Case of the Cetyltrimethylammonium Bromide - Tetramethylammonium Silicate - Water System, I Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro - RJ, 2002.
- Influência dos Ânions Silicato sobre a Formação de Precursores Micelares de MCM-41 em Regime Semi-Diluído, 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas - MG, 2001.
- Diagrama de Fases Ternário do Sistema Brometo de Cetiltrimetilamônio/Silicato de tetrametilamônio/Água no Regime Diluído, 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat), São Pedro - SP, 2000.
- Emprego da Técnica de Amostragem de Suspensões para a Determinação de Mn em Leite, Chá e Frutos do Mar por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), VII Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos e II Simpósio sobre Essencialidade de Elementos na Nutrição Humana, Campinas - SP, 2000.
- Análise Direta de Leite (Amostras Líquidas e em Suspensão) por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama para Determinação de Magnésio, VI Encontro Nacional sobre Contaminantes Inorgânicos e I Simpósio sobre Essencialidade de Elementos na Nutrição Humana, Campinas - SP, 1998.

RESUMO

[V,Al]-MCM-22: UM CATALISADOR REDOX BIFUNCIONAL

A síntese da peneira molecular vanadoaluminossilicato com estrutura **MWW**, [V,Al]-MCM-22, foi realizada por tratamento hidrotérmico estático. Os materiais recém-sintetizados, calcinados e trocados com íons H^+ , Na^+ ou K^+ foram caracterizados por diversas técnicas analíticas e espectroscópicas. Foi preparado também um material por troca iônica do [Al]-MCM-22 com íons vanadila, o VO-[Al]-MCM-22. Todos os materiais apresentaram estrutura cristalina semelhante à observada para o [Al]-MCM-22. A presença de sítios redox (pares V^{5+}/V^{4+}) foi monitorada por espectroscopia no UV-Vis com refletância difusa e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com adsorção de CO a 100 K. As características ácidas foram monitoradas por FTIR com adsorção de NH_3 e por dessorção termoprogramada (TPD) de NH_3 . Em testes catalíticos na reação de desidrogenação oxidativa do propano, os vanadoaluminossilicatos apresentaram maiores valores de conversão em relação aos aluminossilicatos, com valores de seletividade semelhantes. A troca iônica com íons alcalinos pode promover modulação na acidez dos catalisadores, tornando-os mais seletivos, por diminuir a seletividade para produtos de craqueamento.

ABSTRACT**[V,Al]-MCM-22: A BIFUNCTIONAL REDOX CATALYST**

The synthesis of the vanadoaluminosilicate molecular sieve with **MWW** structure, [V,Al]-MCM-22, has been performed by static hydrothermal synthesis. As-synthesized, calcined, and H⁺, Na⁺ or K⁺ ion-exchanged materials were characterized by various analytical and spectroscopical techniques. It has also been prepared a material by ion-exchanging [Al]-MCM-22 with vanadyl ions, VO-[Al]-MCM-22. All the materials presented a crystalline structure similar to that observed for [Al]-MCM-22. The presence of redox sites (V⁴⁺/V⁵⁺ couples) was monitored by diffuse reflectance UV–vis spectroscopy and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) with CO adsorption at 100 K. Acid characteristics were monitored by FTIR with NH₃ adsorption and by thermoprogrammed NH₃ desorption (TPD). When tested in the oxidative dehydrogenation of propane catalytic reaction, vanadoaluminosilicates presented higher conversion values when compared to aluminosilicates, with similar selectivity data. Ion-exchange with alkaline ions may promote modulation in the acidity of the catalysts, making them more selective by decreasing their selectivity to products of cracking reactions.

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
DRX	difração de raios X
DTG	derivada da curva de termogravimetria
EPR	ressonância paramagnética de elétron
FRR	freqüência de rotação da reação
FTIR	espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
H ⁺ -HMI	hexametilenoimina protonada
HMI	hexametilenoimina
ODH	desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos
R	velocidade de reação
RMN	ressonância magnética nuclear
s	seletividade
SAR	razão SiO ₂ /Al ₂ O ₃
MEV	microscopia eletrônica de varredura
TG	termogravimetria
TPD	dessorção termoprogramada
x	conversão

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais materiais zeolíticos contendo vanádio relatados na literatura.	10
Tabela 2: Porcentagens de perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura, determinadas por TGA.	38
Tabela 3: Materiais utilizados nas etapas de caracterizações e catálise neste trabalho.	45
Tabela 4: Concentração de elementos nas amostras, determinada por análise elementar.	47
Tabela 5: Atribuição das bandas observadas nos espectros de adsorção de amônia em H-[Al]-MCM-22.	66
Tabela 6: Quantidades totais e parciais de amônia dessorvida durante os experimentos de TPD das diferentes amostras e temperaturas dos dois picos principais.	78
Tabela 7: Dados de seletividade para metano, velocidade de reação dos catalisadores (calculada através do consumo de propano) e frequência de rotação de reação, a 500°C	84
Tabela 8: Valores de FRR da literatura para diferentes catalisadores na ODH de propano.	86

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1:** (a) Representação esquemática do zeólito MCM-22 (MWW); (b) a grande cavidade MWW, no centro da representação (a) e (c) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos. 02
- Fig. 2:** Micrografias eletrônicas de varredura para amostras de MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparadas por (a) tratamento hidrotérmico dinâmico e (b) por tratamento hidrotérmico estático. 03
- Fig. 3:** Evolução do número de artigos publicados na literatura sobre aplicação catalítica do MCM-22 de 1994 a 2005. 05
- Fig. 4:** Projeção da topologia do MCM-22 indicando os oito sítios tetraédricos cristalograficamente inequivalentes. 14
- Fig. 5:** Representação esquemática do reator catalítico utilizado: 1) ingresso do gás; 2) leito catalítico; 3) septo poroso; 4) poço para termopar; 5) seção de passagem do gás: $D_i=6,35\text{mm}$ e $D_e=12,7\text{mm}$. 30
- Fig. 6:** Difratogramas de raios-X de amostras de [V,Al]-MCM-22 SAR=40 obtidas em 2, 4, 6, 8 e 10 dias e da amostra de 8 dias calcinada; f = ferrierita. 32
- Fig. 7:** Espectros FTIR das amostras recém-sintetizadas de [V,Al]-MCM-22, cristalizado em (a) 2, (b) 4, (c) 6 e (d) 8 dias e do [Al]-MCM-22 (SAR=34) (e), na região de $1000-400\text{ cm}^{-1}$ (A) e na região de $3300-2500\text{ cm}^{-1}$ (B). 33
- Fig. 8:** Micrografias eletrônicas de varredura de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado cristalizado em (a) 2 dias (x10,000), (a') 2 dias (x25,000), (b) 4 dias (x10,000), (b') 4 dias (x25,000), (c) 6 dias (x7,000), (c') 6 dias (x25,000), (d) 8 dias (x7,000), (d') 8 dias (x25,000) e de [Al]-MCM-22 (e) x7,000 e (e') x25,000. 36
- Fig. 9:** TGA (a e b) e DTG (c e d) de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado cristalizado em 2, 4, 6 e 8 dias sob argônio (a e c) e sob oxigênio (b e d). 38
- Fig. 10:** DTG de [Al]-MCM-22 (SAR=34) e de [V,Al]-MCM-22 (8 dias, SAR=40) sob argônio (a) e (b) sob oxigênio. 40
- Fig. 11:** Difratogramas de raios-X da síntese de [V,Al]-MCM-22 SAR=80 cristalizado em tempos variando de 7-13 dias e da amostra de 11 dias calcinada; k = kenyaíta, f = ferrierita. 42
- Fig. 12:** Espectros UV-vis em ar de amostras de VO-[Al]-MCM-22 preparadas em (a) pH=3,0 e (b) em pH=1,6. 43
- Fig. 13:** Espectros FTIR da amostra do [Al]-MCM-22 de partida e do VO-[Al]-MCM-22 preparado em pH=3,0 na região de $1500-400\text{ cm}^{-1}$. 44
- Fig. 14:** DRX de [V,Al]-MCM-22 SAR=40, VO-[Al]-MCM-22 SAR=42 preparado em pH=1,6 e de [Al]-MCM-22 SAR=60, com cristalinidades de 100%, 66% e 78%, respectivamente. 45

- Fig. 15:** DRX obtido em diferentes temperaturas da amostra [V,Al]-MCM-22 (a) recém-sintetizada e (b) calcinada. 46
- Fig. 16:** Espectros UV-vis em ar de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado e calcinado. 48
- Fig. 17:** Espectros UV-vis em ar de [V,Al]-MCM-22 calcinado, H-[V,Al]-MCM-22, Na-[V,Al]-MCM-22 e K-[V,Al]-MCM-22. 49
- Fig. 18:** EPR de amostras de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizada (curva tracejada), calcinada (curva cheia) e do tubo de quartzo utilizado para a medida (curva pontilhada) (a) e aumento da região do sinal referente a vanádio (IV) da amostra recém-sintetizada (b). 51
- Fig. 19:** Espectros UV-vis em ar de [V,Al]-MCM-22 calcinado e em vácuo de [V,Al]-MCM-22 calcinado e oxidado a 580°C. 52
- Fig. 20:** Espectros UV-vis sob vácuo de [V,Al]-MCM-22 (a), H-[V,Al]-MCM-22 (b) e Na-[V,Al]-MCM-22 (c) em suas formas oxidadas e reduzidas e a subtração entre cada dupla de espectros e (d) as curvas de subtração das três amostras 53
- Fig. 21:** Espectros UV-vis de VO-[Al]-MCM-22 (a) sob ar e submetido a tratamentos a 300 e 500°C e oxidado a 580°C, sob vácuo e (b) oxidado a 580°C e reduzido a 500°C, sob vácuo e a subtração entre os espectros da amostra oxidada e reduzida. 55
- Fig. 22:** Espectros UV-vis com adsorção de NH₃ de Na-[V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b). 58
- Fig. 23:** Representação das estruturas formadas pelo íon NH₄⁺ segundo Zecchina *et al.*: (a) NH₄⁺ livre; (b) NH₄⁺ monodentado (simetria C_{3v}); (c) NH₄⁺ bidentado (simetria C_{2v}); (d) NH₄⁺ tridentado (simetria C_{3v}); (d') NH₄⁺ tridentado (simetria C_s ou C₁). 61
- Fig. 24:** Espectros FTIR em diferença após a adsorção de 20Torr de amônia na região de hidroxilas (A) e na região de deformações N-H de NH₄⁺ (B) de H-[Al]-MCM-22 (a), Na-[V,Al]-MCM-22 oxidado (c) e reduzido (e) e após evacuação (b, d e f, respectivamente); as linhas g, h e i em (A) correspondem aos espectros das respectivas amostras antes da adsorção de amônia, em vácuo. 62
- Fig. 25:** Espectros FTIR em diferença de H-[Al]-MCM-22 após a adsorção de amônia em altas pressões na região de hidroxilas (a) e de NH₄⁺ (b). 64
- Fig. 26:** Espectros FTIR em diferença de H-[Al]-MCM-22 após a adsorção de amônia em baixas pressões na região de hidroxilas (a) e de NH₄⁺ (b). 65
- Fig. 27:** Espectros FTIR na região de hidroxila do [V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b) a 100K; o espectro em diferença obtido após a subtração do espectro (b) do (a) também está mostrado. 69
- Fig. 28:** Espectros FTIR em diferença na região de estiramento de hidroxilas após adsorção de CO a 100 K de [V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b); as curvas correspondem a doses decrescentes de CO, de 30 Torr (curvas 1) até 1.10⁻² Torr (curvas 12). O *inset* em (a) apresenta o espectro obtido após a subtração da curva (1) da amostra reduzida da curva (1) da oxidada. 71

- Fig. 29:** Espectros FTIR em diferença na região de estiramento de carbonilas após adsorção de CO a 100 K de [V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b); as curvas correspondem a doses decrescentes de CO como na Fig. 28. 73
- Fig 30:** Espectros FTIR na região de estiramento de carbonilas após adsorção de CO a 100K de [V,Al]-MCM-22 oxidado (linhas pontilhadas) e reduzido (linhas cheias). As curvas correspondem a doses decrescentes de CO, de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr (curvas 1) a $1 \cdot 10^{-2}$ Torr (curvas 4). 76
- Fig. 31:** Curvas de TPD de (a) H-[Al]-MCM-22, (b) Na-[Al]-MCM-22, (c) K-[Al]-MCM-22, (d) H-[V,Al]-MCM-22, (e) Na-[V,Al]-MCM-22, (f) [V,Al]-MCM-22 e (g) VO-[Al]-MCM-22. 78
- Fig. 32:** Conversão de propano e seletividade a propeno em tempos de contato variáveis para [V,Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22. 83
- Fig. 33:** Gráficos de conversão e seletividade a propeno *versus* temperatura para amostras de [Al]-MCM-22 trocadas com Na^+ , K^+ , H^+ e VO^{2+} . 87
- Fig. 34:** Gráficos de conversão e seletividade a propeno *versus* temperatura para amostras de [V,Al]-MCM-22 trocadas com Na^+ , H^+ e não trocada, comparadas a H-[Al]-MCM-22. 88
- Fig. 35:** Gráficos de conversão (a) e seletividade a propeno (b) *versus* temperatura para H-[Al]-MCM-22 e H-[V,Al]-MCM-22. 92
- Fig. 36:** Gráficos de conversão (a) e seletividade a propeno (b) *versus* temperatura para Na-[Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22. 92
- Fig. 37:** Gráficos de conversão (a) e seletividade a propeno (b) *versus* temperatura para K-[Al]-MCM-22 e K-[V,Al]-MCM-22. 92
- Fig. 38:** Gráficos de seletividade a CO (a) e a CO_2 (b) para todas as amostras. 94
- Fig. 39:** Esquema de reação sugerido por Kondratenko *et al.* para a ODH do propano em catalisadores de óxidos mistos. [O] – oxigênio reticular; $[\text{C}_3\text{H}_6]$ – propeno adsorvido; O_{ads} – oxigênio adsorvido. Setas e caracteres em cinza se relacionam a processos e espécies ativas menos importantes, respectivamente. 95
- Fig. 40:** Gráficos de obtenção de propeno *versus* conversão de propano para todas as amostras. 96

ÍNDICE

1. Introdução	01
1.1- O Zeólito MCM-22	01
1.1.1- Substituições Isomórficas do MCM-22	01
1.1.2- Aplicações em Catálise	03
1.1.2.1- Catálise Ácida	04
1.1.2.2- Catálise Bifuncional	05
1.1.2.3- Catálise Redox	07
1.2- Zeólitos Modificados com Vanádio	08
1.2.2 – Aplicações em Catálise	09
1.3- A Acidez de Zeólitos	11
1.3.1- Fenômeno	12
1.3.2- Formas de Avaliação	12
1.3.2.1- Dessorção Termoprogramada de Amônia (NH ₃ -TPD)	14
1.3.2.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹ H em Sólidos	15
1.3.2.3- Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	17
1.4- Desidrogenação Oxidativa de Alcanos Leves	19
1.4.1- Desidrogenação Oxidativa de Propano: Estado da Arte	20
1.5- Objetivos	24
2. Parte Experimental	25
2.1. Preparação dos materiais	25
2.2. Caracterização dos materiais	27
2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	27
2.2.2. Espectroscopia Eletrônica por Refletância Difusa na Região do UV-Vis	27
2.2.3. Termogravimetria (TG)	27
2.2.4. Análise Elementar	28
2.2.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
2.2.6. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com	

Transformada de Fourier (FTIR)	28
2.2.6.1- Com Adsorção de Moléculas-Sonda	28
2.2.6.2- Dos Modos Vibracionais do Retículo	28
2.2.7- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)	29
2.2.8. Dessorção Termoprogramada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	29
2.3. Aplicação Catalítica na Reação de Desidrogenação Oxidativa (ODH) de Propano	29
3. Resultados e Discussão	32
3.1. Estudos de Síntese	32
3.1.1. [V,Al]-MCM-22 SAR=40	32
3.1.1.1. Troca iônica de [V,Al]-MCM-22	41
3.1.2. [V,Al]-MCM-22 SAR=80	41
3.1.3. VO-[Al]-MCM-22	42
3.2. Caracterizações	45
3.2.1. Difractometria de Raios-X (DRX) com Aquecimento <i>in situ</i>	46
3.2.2. Análise Elementar	47
3.2.3. Espectroscopia Eletrônica por Refletância Difusa na Região do UV-Vis	48
3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	60
3.2.4.1- Com Adsorção de NH ₃	60
3.2.4.2- A Região de Hidroxilas do [V,Al]-MCM-22	68
3.2.4.3- Com Adsorção de CO a 100K	70
3.2.5. Dessorção Termoprogramada de NH ₃ (TPD-NH ₃)	77
3.2.6- Conclusões Parciais	81
3.3. Aplicação Catalítica na Reação de Desidrogenação Oxidativa (ODH) de Propano	82
4. Conclusões	97
5. Bibliografia	99
Anexo 1	105
Anexo 2	107

1- INTRODUÇÃO

1.1- O Zeólito MCM-22

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos basicamente de unidades tetraédricas TO_4 (onde $T = Si$ ou Al), que se encadeiam formando estruturas tridimensionais. A rede de aluminossilicato dá origem a uma estrutura porosa bem definida, composta de canais e/ou cavidades, que permitem acesso ao interior do espaço intrarreticular. A substituição isomórfica de silício por alumínio nestes materiais leva ao surgimento de cargas negativas estruturais, que precisam ser compensadas por cátions, a fim de que a eletroneutralidade seja mantida.

O zeólito MCM-22 (código IZA¹: **MWW**²) foi sintetizado pela primeira vez em 1990, nos laboratórios da Mobil Oil Corporation, utilizando hexametilenoimina (HMI) como agente direcionador de estrutura [1]. Sua estrutura é constituída de dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas elípticas de 10 tetraedros TO_4 [2]. O primeiro sistema é constituído por canais senoidais de 10 membros e o segundo pelo empilhamento de supercavidades, cujo diâmetro de 7,1 Å é definido por anéis de 12 membros, e cuja altura é de 18,2 Å (Fig. 1). A cela unitária tem simetria hexagonal, $P6/mmm$, e contém 72 átomos T, de maneira que sua composição química pode ser expressa como: $Na_x[Al_xSi_{72-x}O_{144}].nH_2O$.

Uma característica do MCM-22 é o fato de que sua estrutura tridimensional só se completa após a calcinação e conseqüente degradação do material orgânico direcionador de estrutura, presente no material recém-sintetizado. O material precursor obtido após o tratamento hidrotérmico é de natureza lamelar, e cada lamela é constituída por uma dupla camada de arranjos da pequena unidade de construção (Fig. 1c), contendo o canal senoidal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades **MWW** que,

¹ International Zeolite Association

² Mobil Twenty Two

durante a calcinação, se condensam via a formação de uma ponte Si – O – Si, originando a cavidade **MWW** completa.

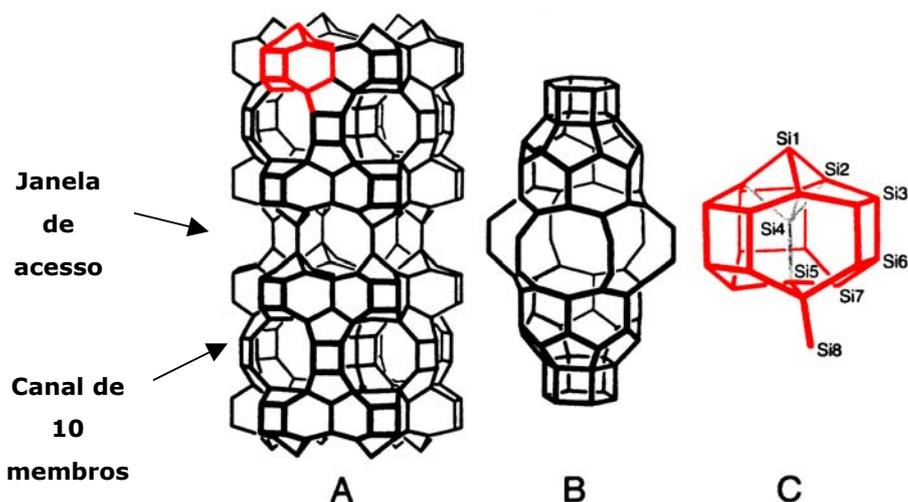


Fig. 1: (a) Representação esquemática do zeólito MCM-22 (**MWW**); (b) a grande cavidade **MWW**, no centro da representação (a) e (c) a pequena unidade de construção indicando os sítios T cristalograficamente distintos [3].

A grande maioria dos trabalhos na literatura afirma que a síntese do zeólito MCM-22 de boa qualidade é possível somente com tratamento hidrotérmico sob agitação, em períodos de três a doze dias [4-6], entretanto, recentemente foram relatadas sínteses estáticas com tempo de duração bem menor que produziram materiais de boa cristalinidade [7,8]. A fim de que o MCM-22 seja obtido em uma síntese estática, diversos parâmetros reacionais precisam ser controlados, tais como a natureza da fonte de sílica, tempo e temperatura de envelhecimento, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e razão molar Na/SiO_2 .

O MCM-22 obtido por síntese dinâmica possui morfologia de cristalitos em forma de placas discóides, cujos diâmetros variam de aproximadamente 1 a 2 μm (Fig. 2a). Já o MCM-22 obtido por síntese estática apresenta morfologia diferente, resultante da aglomeração das placas em partículas toroidais, ou *doughnuts*, cujo diâmetro varia de 12 a 13 μm (Fig. 2b) [7,9].

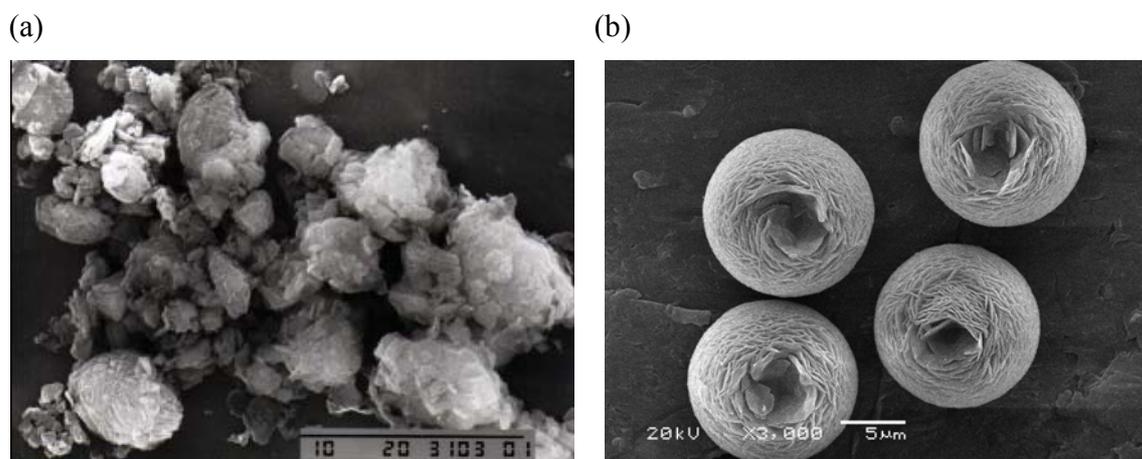


Fig. 2: Micrografias eletrônicas de varredura para amostras de MCM-22 (precursor) com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparadas por (a) tratamento hidrotérmico dinâmico [9] e (b) por tratamento hidrotérmico estático [10].

1.1.1- Substituições Isomórficas do MCM-22

A substituição isomórfica de heteroátomos na estrutura **MWW** foi realizada com sucesso com gálio [11], boro [12], titânio [13] e ferro [14]. Em todos os casos a presença de espécies extra-estruturais foi observada, embora em pequenas proporções.

O [Ga]-**MWW** foi preparado por síntese hidrotérmica estática, utilizando-se óxido de gálio e sílica coloidal como fontes de gálio e silício, respectivamente. A morfologia do material obtido foi semelhante à do MCM-22 aluminossilicato, porém os agregados toroidais obtidos em ambos os materiais foram bem mais compactos do que os obtidos por Marques *et al.* [7]. Análises de ressonância magnética nuclear de sólidos revelou que o gálio foi incorporado em sítios tetraédricos, mas que estes estão, por outro lado, localizados em sítios diferentes que o alumínio presente no aluminossilicato [11].

O [Ti]-**MWW** foi sintetizado pela primeira vez em 2000 [13]. A sua síntese é inicialmente conduzida como a síntese do borossilicato ERB-1 [12], usando piperidina ou hexametilenoimina como agentes direcionadores de estrutura, para obter um

titanoborossilicato. Em seguida o material é tratado em meio ácido para remover o boro e as espécies de titânio fora da rede, resultando no [Ti]-**MWW**. Nas amostras recém-sintetizadas o titânio está praticamente todo em coordenação tetraédrica, mas a calcinação direta destes materiais resulta na formação de anatásio, dificilmente removido mesmo por tratamento ácido. [13].

O [Fe]-**MWW** recém-sintetizado, preparado por síntese dinâmica, apresenta espécies Fe^{3+} em sítios tetraédricos. Após a calcinação, uma parte dessas espécies migra para posições extra-rede. Estas espécies extra-rede podem possuir diferentes estados de oxidação (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{4+}) dependendo do tratamento ao qual o material é submetido. Estas espécies podem ser interessantes para catálise redox [14,15].

1.1.2- Aplicações em Catálise

O zeólito MCM-22 vem sendo aplicado em catálise desde a sua descoberta, na década de 90. A evolução do número de trabalhos sobre aplicação catalítica do MCM-22 pode ser vista na Fig. 3. A quantidade de artigos publicados sobre o assunto tem crescido consideravelmente, em especial durante os cinco últimos anos.

É bastante comum a comparação da atividade catalítica do MCM-22 com o ZSM-5 (estrutura **MFI**) [16,17], uma vez que ambos possuem um sistema de canais senoidal bidimensional muito semelhante. A estrutura **MWW** é, porém hidrotermicamente mais estável [1,18], apresentando inclusive baixas taxas de desaluminização quando comparada a outros zeólitos [19]. Essa estrutura de aluminossilicato é, portanto, a candidata mais apropriada para comparação com o ZSM-5 uma vez que em uma razão Si/Al igual possui acidez um pouco menor e um sistema de canais semelhante, isto é, canais de 10 membros em zigue-zague. Por outro lado, a estabilidade térmica e hidrotérmica do MCM-22 permitem sua utilização em temperaturas altas e na presença de água, como as condições encontradas na reação de desidrogenação oxidativa de alcanos [20].

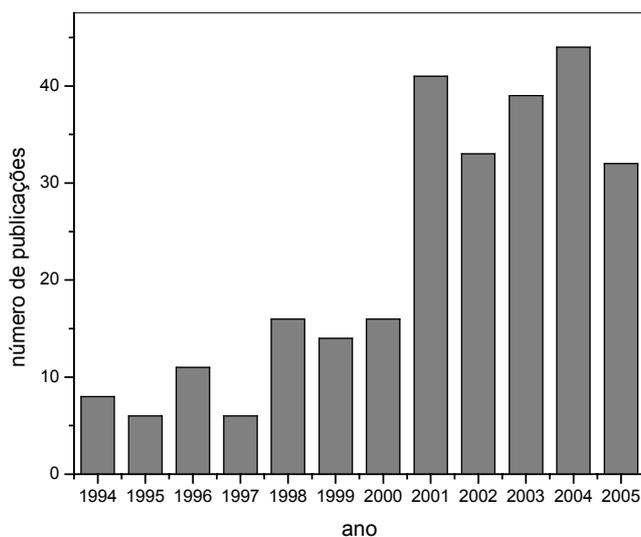


Fig. 3: Evolução do número de artigos publicados na literatura sobre aplicação catalítica do MCM-22 de 1994 a 2005 [21].

1.1.2.1- Catálise Ácida

Exemplos de aplicações recentes do MCM-22 em catálise ácida incluem a alquilação do benzeno com propeno [22] e com eteno [23], alquilação do tolueno com propeno [24] e com metanol [25], transformação do m-xileno [26,27], rearranjo de Beckmann [28,29], desproporcionamento do tolueno [30] e craqueamento catalítico do 1-buteno [31].

As reações de alquilação do benzeno com propeno ou eteno, para a produção de isopropilbenzeno e etilbenzeno, respectivamente, são processos industrialmente importantes, e a utilização de catalisadores zeolíticos é muito interessante porque elimina a necessidade da utilização de catalisadores poluentes, como o AlCl_3 [22,23].

No caso específico da alquilação do benzeno com propeno, a ordem de introdução dos reagentes no reator é um fator muito importante. Se o propeno é introduzido primeiro, ele é fortemente adsorvido nos sítios ácidos fortes do MCM-22, resultando em íons carbônio do tipo $\text{CH}_3\text{-C}^+\text{H-CH}_3$, que são muito reativos. Os produtos de reação secundária do propeno podem bloquear os poros do zeólito e impedir, segundo Fu *et al.*, a conversão do benzeno.

Quando o benzeno é inserido antes do propeno, a reação ocorre sem a perda de atividade por bloqueio dos poros [22].

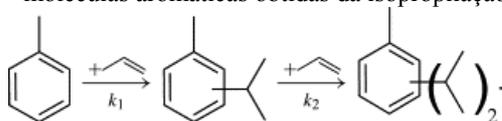
Na alquilação do benzeno com eteno, foi observada menor atividade do MCM-22 em relação aos zeólitos USY e beta, bem como uma maior diversidade de produtos de reação secundária, que pode ser explicada pela presença de maior número de tipos de sítios ácidos no MCM-22, dependendo do sistema de canais ou cavidades em que eles se encontram. Além disso, foi observado que os sítios que são mais ativos na reação são os sítios ácidos fortes, ou seja, que desorvem amônia em temperaturas mais altas quando da dessorção termoprogramada de amônia [23].

Na alquilação do tolueno com propeno, reações diferentes ocorrem em cada um dos sistemas de poros do MCM-22: nas semicavidades externas ocorre a reação desejada (produção de cimenos³), nos canais senoidais ocorre produção de alcenos C₄-C₆ por craqueamento e oligomerização e nas supercavidades ocorre principalmente a produção de coque [23].

Já no caso da alquilação do tolueno com metanol, para a produção de xileno, os sítios ácidos favoráveis à reação devem ser mais fracos que para o desproporcionamento do tolueno, mas mais fortes que para catalisar a reação do metanol com hidrocarbonetos. No caso do MCM-22, que possui sítios com acidez ideal, seletividades maiores que 70% puderam ser obtidas [25].

Como na alquilação do tolueno com propeno, também na transformação do m-xileno ocorre a formação de coque dentro das supercavidades do MCM-22, devido ao aprisionamento das moléculas de trimetilbenzeno que sofrem reações secundárias. Nas semicavidades externas o m-xileno é convertido em uma mistura equimolar de para e orto xilenos e nos canais senoidais o m-xileno é transformado principalmente no produto para [26,27].

³ moléculas aromáticas obtidas da isopropilação do tolueno por propeno (isômeros, orto, meta e para) [21]:



O rearranjo de Beckmann da oxima da cicloexanona é uma reação bastante importante, pois seu produto, a ϵ -caprolactama, é um intermediário da produção de fibras sintéticas. No MCM-22, a reação ocorre principalmente na superfície externa dos cristalitos [28]. Além disso, sítios catalíticos de acidez moderada são considerados mais favoráveis à reação de rearranjo [29].

No desproporcionamento do tolueno, para a produção de benzeno e xileno, os sítios ativos mais favoráveis à reação estão localizados preferencialmente na supercavidade, bem como nas semicavidades da superfície externa dos cristalitos. A desaluminização do MCM-22 remove seletivamente os sítios ácidos da superfície externa e suprime a isomerização do p-xileno, aumentando a seletividade para o catalisador [30].

No craqueamento catalítico do 1-buteno a propeno e eteno, a formação do coque ocorre principalmente nas supercavidades e durante a primeira hora de reação. Após esse tempo a seletividade do catalisador aumenta e a conversão atinge um patamar que se mantém por maiores períodos de tempo. Zhu *et al.* propõem que após esse período inicial, no qual os sítios ativos das supercavidades são desativados, a reação ocorre principalmente dentro dos canais senoidais de 10 membros, onde não ocorre a formação de coque. Esses sítios são também mais seletivos a propeno e eteno [31].

1.1.2.2- Catálise Bifuncional

O zeólito MCM-22 contendo uma espécie metálica suportada pode desempenhar a função de catalisador bifuncional, uma vez que combina suas propriedades ácidas intrínsecas com a função hidrogenante e desidrogenante do metal.

A grande maioria dos relatos de catálise bifuncional com MCM-22 se baseia em Pd e/ou Pt suportados, e estes catalisadores são geralmente utilizados na hidroisomerização ou hidrocraqueamento de alcanos [32-35]. Estudos mostram que a hidroisomerização ocorre

nos anéis de 10 membros enquanto que o hidrocraqueamento ocorre principalmente nos sítios localizados nos anéis de 12 membros [35].

Metais como cobalto [36], paládio [37] e cromo [38] suportados no MCM-22 foram utilizados para reações de síntese de Fischer-Tropsch, síntese de metilisobutil cetona e na polimerização de eteno, respectivamente.

Outro catalisador bastante utilizado, principalmente para a aromatização de metano, é o Mo-MCM-22, preparado por troca iônica ou mistura física. Este catalisador apresentou o dobro da atividade em relação ao Mo-ZSM-5. Este fato foi atribuído à estrutura mais aberta do MCM-22, que facilitou a migração dos íons molibdênio a posições de troca, favorecendo a dispersão dos mesmos [39].

Estudo mais recente sobre a caracterização do Mo-MCM-22 mostrou que, em catalisadores contendo até 6% de molibdênio, as espécies metálicas inativam sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, diminuindo assim a função ácida do zeólito, e se localizam principalmente nas supercavidades. Em incorporações maiores, as espécies molibdênio em excesso tendem a migrar para a superfície externa do zeólito [40].

1.1.2.3- Catálise Redox

Poucos são os relatos de catálise redox utilizando o MCM-22 contendo metais de transição estruturais ou em sítios de troca iônica. O catalisador Cu-MCM-22, preparado por troca iônica do MCM-22 sódico com íons cobre, foi utilizado na decomposição dos óxidos de nitrogênio, e se mostrou mais hidrotermicamente estável que o Cu-ZSM-5. Além disso, as espécies cobre são mais estáveis no Cu-MCM-22 [16].

Um material redox bastante estudado é o [Ti]-**MWW**. Este catalisador já foi utilizado em diversas reações:

- (i) oxidação seletiva de alcenos – 2001 [41]
- (ii) epoxidação de cis/trans alcenos com peróxido de hidrogênio – 2002 [42]
- (iii) epoxidação de álcool alílico com peróxido de hidrogênio – 2003 [43]
- (iv) epoxidação de éter dialílico com peróxido de hidrogênio – 2004 [44]
- (v) oximação da cicloexanona – 2005 [45]
- (vi) epoxidação de 2,5-diidrofurano com peróxido de hidrogênio – 2006 [46]
- (vii) amoximação da cicloexanona – 2006 [47]

O [Ti]-**MWW** é um catalisador que, em comparação com outros titanossilicatos, apresenta maiores atividades catalíticas, até mesmo em comparação com o TS-1 [41-47]. Além disso, ele possui uma trans-seletividade interessante na epoxidação de cis/trans alcenos com H_2O_2 , enquanto que os demais titanossilicatos são cis-seletivos [42]. Com o Ti-MWW, a reação de epoxidação de 2,5-diidrofurano, para a síntese do 3,4 epoxitetrahidrofurano, é realizada de maneira muito mais limpa e eficiente em relação à síntese tradicional [46]. No caso da síntese da oxima de cicloexanona, a seletividade obtida foi superior a 99% [47].

O [Fe]-**MWW** foi testado na reação de redução de NO com NH_3 , que é um processo de grande importância na catálise ambiental, e mostrou-se superior ao Fe-**MFI** [48].

1.2- Zeólitos Modificados com Vanádio

Peneiras moleculares microporosas contendo átomos de vanádio em sua estrutura, além de interessantes pelas suas propriedades estruturais, possuem interesse especial devido as suas propriedades redox. A presença dessas duas características em um só material permite a existência de uma estrutura com canais e/ou cavidades com espaço restrito onde podem ocorrer reações de oxidação seletivas.

A partir da década de 90, íons de vanádio começaram a ser introduzidos em diversas estruturas zeolíticas. A Tabela 1 apresenta uma relação dos materiais zeolíticos contendo vanádio relatados na literatura até o presente momento, preparados por diferentes métodos.

As primeiras preparações deste tipo de material foram realizadas por síntese direta, isto é, adicionando-se uma fonte de vanádio ao gel de síntese. Desse modo foram então obtidas as chamadas vanadossilicalitas, VS-1, com estrutura **MFI** [49], e VS-2, com estrutura **MEL** [50].

Tabela 1: Principais materiais zeolíticos contendo vanádio relatados na literatura.

material	modo de preparo	fonte de V	ano	ref.
[V]-MEL	síntese direta	VOSO ₄	1989	49
[V]-MFI	síntese direta	VCl ₃	1991	50
[V]-NCL-1	síntese direta	VOSO ₄	1992	51
[V]-ZSM-48	síntese direta	VOSO ₄	1993	52
[V]-MTW	síntese direta	VOSO ₄	1995	53
V-BOR	impregnação	NH ₄ VO ₃	1996	54
[V]-MFI	síntese direta	VOSO ₄	1996	55
[V]-beta	síntese direta	V ₂ O ₅	1997	56
V-Y	impregnação	VOSO ₄	1997	57
AM-6	síntese direta	VOSO ₄	1997	58
VO-MFI, VO-MOR, VO-Y, VO-X	troca iônica	VOSO ₄	1998	59
V-MFI	deposição química por vapor	VOCl ₃	1998	59
V-beta	impregnação em zeólito desaluminizado	NH ₄ VO ₃	2000	60
VO-MFI, VO-MOR, VO-beta, VO-Y	troca iônica	VOSO ₄	2001	61
AM-13 e AM-14	síntese direta	VOSO ₄	2002	62
V-beta e V-MFI	troca iônica em estado sólido	V ₂ O ₅	2005	63

Além da preparação direta (em síntese), íons de vanádio podem também ser introduzidos em zeólitos por troca iônica de prótons ou íons sódio com íons vanadila, VO²⁺ [59,61]. Para este procedimento, o sal sulfato de vanadila é comumente utilizado. A dificuldade encontrada neste método é que o sal pode sofrer hidrólise em valores de pH maiores que 2,8, originando a formação de agregados de V₂O₅ dentro das cavidades zeolíticas. Em valores de pH muito baixos o procedimento de troca iônica pode ser dificultado por causa da alta concentração de íons H⁺ na solução que competem com o íon vanadila pelos sítios de troca [59,61]. Uma alternativa para este método é a introdução pós-síntese do vanádio. Para isso o zeólito deve ser previamente desaluminizado em soluções ácidas e, em seguida, colocado em contato com a solução contendo íons de vanádio, em geral íons VO²⁺ [60].

Um outro método de preparação de peneiras moleculares contendo vanádio é a de deposição química por vapor (CVD), em que a espécie metálica é vaporizada em altas temperaturas e depositada sobre a superfície do material [59].

Um estudo de comparação entre diferentes métodos de preparação revelou a presença de espécies de vanádio estruturais isoladas nos materiais preparados por síntese direta e de espécies VO^{2+} naqueles preparados por troca iônica (em valores de pH menores que 2,8). Nos materiais preparados por CVD observou-se a presença de domínios de V_2O_5 no interior das cavidades e/ou na superfície dos zeólitos. Foram utilizadas, para este estudo, as técnicas de espectroscopia UV-Visível com reflectância difusa (DR-UV-Vis), ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) em conjunto [59].

Recentemente, Dimitrova *et al.* prepararam materiais contendo vanádio a partir dos borossilicatos beta e **MFI**, dos quais as espécies de boro foram extraídas e em seguida foi realizada uma troca iônica em estado sólido com V_2O_5 . Duas formas diferentes de íons vanádio foram encontradas nesses materiais, em posição catiônica e como VO^{2+} em ninho de silanol [63].

1.2.2 – Aplicações em Catálise

Existem poucos relatos na literatura sobre aplicação catalítica de zeólitos contendo átomos de vanádio estruturais. O material até hoje mais estudado é a VS-1 (V-silicalita 1), ou V-**MFI** [54,64-66]. No caso da oxidação do tolueno a VS-1 apresenta baixas conversões e seletividade [64]. No caso, porém, da desidrogenação oxidativa (ODH) do propano, a VS-1 apresenta seletividade a propeno de até 80% (em valores de conversão de aproximadamente 5%), que é significativamente mais alta que no caso de uma amostra preparada por impregnação [54].

Outra classe de material que pode ser utilizada para reações ODH é a dos vanadoaluminofosfatos (VAPOs). O VAPO-18 foi utilizado para a ODH de etano, e se mostrou ser mais seletivo a eteno que o VAPO-5, com estrutura **AFI**, o que mostra a importância da estrutura de poros para reações deste tipo [67].

O material VO-ZSM-5, preparado por troca iônica do zeólito ZSM-5 com íons vanadila, foi utilizado para a redução catalítica seletiva de NO por amônia. O catalisador apresentou boas taxas de conversão e seletividade, porém observou-se sua desativação, provavelmente devida à oxidação dos íons vanadila a espécies V^{5+} , que são inativas para esta reação [68].

Zeólito beta contendo alumínio, boro ou vanádio foi testado na transformação do α -pineno. Para esta reação é necessária a presença de centros ácidos. [V]-beta contendo 1,1% de vanádio possui aproximadamente a mesma concentração de sítios ácidos que [Al]-beta, medida por dessorção termoprogramada de amônia. Apesar disso, [Al]-beta apresentou mais que o dobro da atividade na reação catalítica em relação ao [V]-beta, o que mostra que a transformação do α -pineno é uma reação que requer a existência de sítios de Brønsted, que estão praticamente ausentes no vanodossilicato [69].

Desidrogenação do n-butano em atmosfera livre de oxigênio foi realizada utilizando-se vanádio suportado em zeólito USY e NaY, em comparação a vanádio suportado em α e γ alumina. O catalisador VO_x -USY foi o mais ativo e seletivo na reação, fato que foi atribuído a sua acidez [70].

1.3- A Acidez de Zeólitos

1.3.1- Fenômeno

Zeólitos podem possuir dois tipos distintos de acidez, de Lewis e de Brønsted. A acidez de Lewis em um aluminossilicato se relaciona aos cátions compensadores de carga (alcalinos

ou alcalino-terrosos) e/ou espécies de alumínio extra-estruturais e é definida pelo poder de aceitação de um par eletrônico pelos sítios [71]. Alguns sólidos ácidos não-zeolíticos possuem sítios ácidos de Lewis muito fortes, como AlCl_3 ou zircônia sulfatada. Um zeólito ideal, livre de defeitos, em sua forma ácida, não deveria possuir sítios ácidos de Lewis, mas estes podem ser introduzidos por troca iônica ou por desaluminização para criar defeitos associados a átomos de alumínio extra-estruturais [72].

A maior parte da acidez de um zeólito reside, entretanto, em sua acidez de Brønsted, que se dá pela capacidade de doação de prótons dos sítios. No caso de um aluminossilicato, cada substituição por um átomo de alumínio na rede silícica gera, idealmente, um sítio ácido. A composição de um zeólito é geralmente relatada pela sua razão molar silício-alumínio (Si/Al) ou sílica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Essas razões são inversamente proporcionais à *densidade de sítios ácidos* no material. A densidade de sítios ácidos é muito importante em catálise. Reações secundárias podem, por exemplo, acontecer em maior extensão em um catalisador com maior densidade de sítios ácidos [71,72].

A *acidez* de um zeólito pode ser considerada como uma característica intrínseca do mesmo, ou como um fenômeno que se manifesta em presença de uma base. A *energia de desprotonação* é a energia necessária para remover um próton à separação infinita do ânion resultante. O valor de *afinidade protônica* de um zeólito pode ser obtido por modelos teóricos comparando-se a diferença de energia entre zeólito protonado e desprotonado; quanto menor a afinidade protônica, mais facilmente um sítio pode ser desprotonado e maior acidez ele terá. Utilizando modelos teóricos de teoria de densidade funcional (DFT), Zheng *et al.* calcularam as afinidades protônicas de três diferentes sítios do H-MCM-22 como sendo de 308,9; 304,2 e 307,3 kcal/mol, valores ligeiramente mais baixos que os calculados para H-ZSM-5. Estes três sítios, chamados de T1, T8 e T5, respectivamente, são os sítios onde a substituição por alumínio ocorre preferencialmente, e podem ser vistos na Fig. 4 [73].

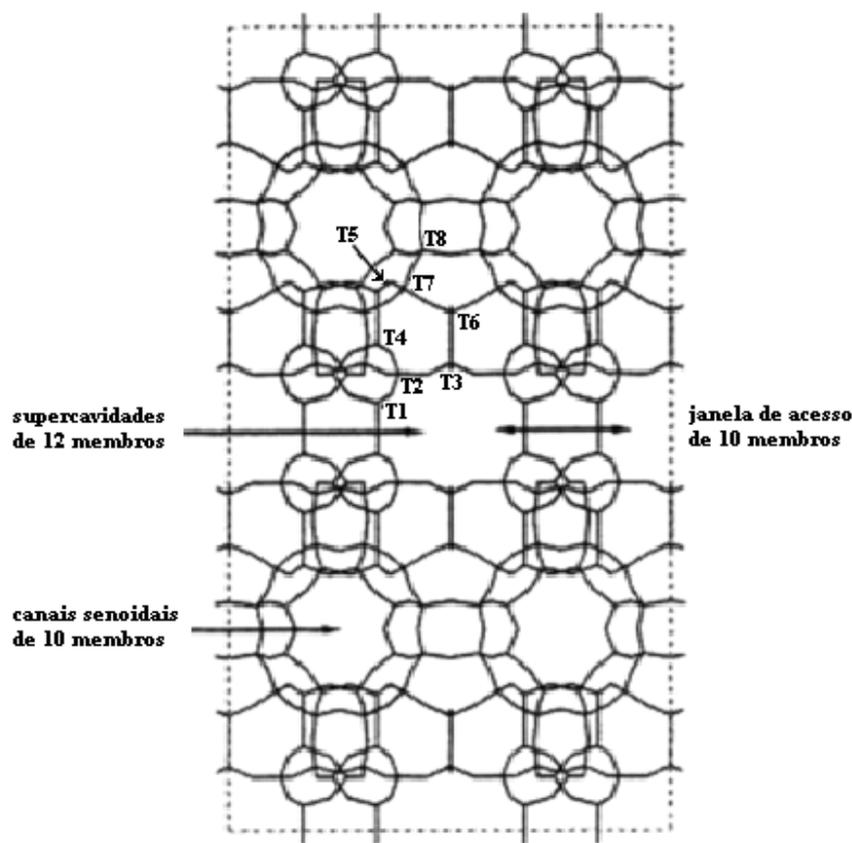


Fig. 4: Projeção da topologia do MCM-22 indicando os oito sítios tetraédricos cristalograficamente inequivalentes [73].

1.3.2- Formas de Avaliação

1.3.2.1- Dessorção Termoprogramada de Amônia (NH₃-TPD)

A técnica de NH₃-TPD é provavelmente a técnica mais utilizada para a caracterização de acidez em zeólitos. Existem muitas variações de métodos, mas a técnica tipicamente envolve a saturação dos sítios ácidos uma superfície com amônia, seguida de uma rampa de temperatura sob fluxo de gás inerte. Alternativamente, a rampa de temperatura pode seguir até um valor fixo, após o qual a dessorção é realizada isotermicamente. A concentração de amônia no gás efluente é geralmente acompanhada por espectrometria de massas [74].

A quantificação e a determinação da distribuição da acidez de zeólitos por NH_3 -TPD requer muito cuidado, principalmente em relação à deconvolução das bandas de TPD, porque os métodos de deconvolução assumem que a dessorção é irreversível, de primeira ordem e que não existe interação entre dois sítios ácidos. Estudos sobre o assunto têm sido recentemente realizados e indicam que, em geral, os zeólitos possuem larga distribuição de acidez de sítios. Uma comparação entre os zeólitos ZSM-5 e beta mostrou que ambos apresentam o mesmo número de sítios ácidos, mas que o zeólito beta possui sítios de maior acidez em relação ao ZSM-5 [75].

No caso do MCM-22, poucos estudos com NH_3 -TPD foram realizados. Segundo Tsai *et al.*, a acidez do MCM-22 é menor que a dos zeólitos ZSM-5 e beta. Também segundo esses autores, o número de sítios ácidos com acidez média existentes no H-MCM-22 é muito maior que o do Na-MCM-22, o que favorece reações catalíticas que requerem a presença deste tipo específico de sítio [29].

Segundo Du *et al.*, por outro lado, a acidez dos sítios do MCM-22 é uniforme e comparável a dos sítios do ZSM-5 [76].

A acidez dos sítios do Ga-MCM-22, medida por NH_3 -TPD, é muito similar a dos sítios do Al-MCM-22. Este último apresenta, porém, sítios ácidos de Lewis formados pela desaluminização do zeólito, mais fortes e em maior número em relação ao Ga-MCM-22 [11].

1.3.2.2- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H em Sólidos

A ressonância magnética nuclear em estado sólido é uma ferramenta importante para a caracterização da estrutura local de um sítio específico. A caracterização de sítios ácidos de Brønsted pode ser realizada por RMN de ^1H . Essa técnica permite que se determine a localização dos prótons em zeólitos desidratados bem como a geometria aproximada das hidroxilas em ponte [77].

O deslocamento químico do ^1H pode ser correlacionado com a capacidade de doação de prótons dos sítios correspondentes, uma vez que sítios de maior acidez possuem prótons que são mais positivamente carregados e, portanto, menos protegidos, resultando em menores deslocamentos químicos. Desse modo, seis tipos distintos de sítios podem ser detectados e quantificados por $^1\text{H-NMR}$ [75]:

- (i) grupos O-H não acídicos ligados a metais ou cátions em cavidades largas ou na superfície externa dos cristalitos;
- (ii) grupos Si-OH terminais não acídicos na superfície externa dos cristalitos ou em defeitos estruturais;
- (iii) grupos Al-OH parcialmente extra-estruturais;
- (iv) grupos OH em ponte do tipo Si(OH)Al em cavidades ou canais grandes;
- (v) grupos OH em ponte do tipo Si(OH)Al em cavidades ou canais pequenos.

Além disso, íons amônio podem também ser observados, se existentes [75].

No zeólito MCM-22, três sinais distintos podem ser observados por $^1\text{H-NMR}$, em 1,2 ppm, 1,7 ppm e 2,0 ppm, correspondentes a diferentes tipos de grupos silanóis; três sinais em 6,3 ppm, 8,0 ppm e 8,7 ppm, correspondendo a grupos silanóis internos; um sinal em 2,6 ppm, correspondendo a grupos OH ligados a espécies de AlOH; três sinais em 3,6 ppm, 3,9 ppm e 4,3 ppm, correspondendo a hidroxilas em ponte não perturbadas pela rede do zeólito e um sinal em 5,0 ppm, correspondendo a hidroxilas em ponte perturbadas pela rede do zeólito [78].

1.3.2.3- Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito versátil para a caracterização de hidroxilas dos zeólitos e obtenção de informação qualitativa sobre sua acidez. Na região de estiramento OH observa-se, para o zeólito MCM-22, a presença de três bandas [79]:

- i) 3628 cm^{-1} , devido a sítios ácidos de Brønsted fortes (Si(OH)Al);
- ii) 3670 cm^{-1} , associada a sítios ácidos de Brønsted fracos, resultantes de grupos AlOH associados a espécies de alumínio fora da rede ou parcialmente fora da rede;
- iii) 3750 cm^{-1} , devido a grupos SiOH terminais.

A deslaminação do MCM-22, que leva à formação do material denominado ITQ-2, causa um aumento na quantidade de grupos SiOH e um decréscimo no número de grupos Si(OH)Al. Estes últimos possuem, porém, as mesmas características que os do MCM-22 [80].

A adsorção de moléculas-sonda acompanhada por FTIR é particularmente interessante para a obtenção de informações sobre a força e distribuição dos sítios. A aplicação de diferentes moléculas disponibilizou o aumento da quantidade de informação sobre a acidez dos zeólitos. Diferentes moléculas podem sondar diferentes tipos de sítios ácidos. Moléculas que interagem fracamente são mais específicas que aquelas que interagem fortemente e podem, portanto, prover informações mais detalhadas sobre os sítios ácidos. As moléculas deste tipo mais comumente usadas são N_2 , CO e H_2 [81].

A adsorção de N_2 a 77K sobre MCM-22 ocasiona o decréscimo da banda de FTIR relativa aos sítios hidroxila em ponte do tipo Si(OH)Al e dá origem a uma banda com duas componentes na região de estiramento do N_2 ($2330\text{-}2335\text{cm}^{-1}$), o que indica a existência de pelo menos dois tipos diferentes de sítios [79].

CO adsorvido a 77K em MCM-22 também ocasiona a diminuição de intensidades relativas da banda dos sítios Si(OH)Al, originando também bandas compostas, tanto na região de estiramentos O-H como na região de estiramento do CO. Esse fato foi explicado pelas diferentes localizações dos sítios Si(OH)Al no sistema de poros do MCM-22, podendo se encontrar nas supercavidades, nos canais de 10 membros ou nos anéis duplos de 6 membros, possuindo diferenças em relação à acidez. Sítios menos ácidos, como os encontrados nos anéis de 6 membros, interagem com o CO, que é uma base um pouco mais forte que o N₂, que não interage com estes sítios [79].

As moléculas como piridina, aminas e NH₃ formam uma ligação química com os prótons dos grupos hidroxila, dando informações sobre a concentração dos sítios ácidos. Piridina adsorvida em H-MCM-22 dá origem a bandas de FTIR em 1544 e 1455 cm⁻¹, relativas a sítios de Brønsted e de Lewis, respectivamente. Sítios ácidos de Brønsted são mais abundantes em amostras com razões SiO₂/Al₂O₃ mais altas, enquanto que em amostras com razões baixas, acidez de Lewis se torna importante [82].

A adsorção de piridina e de outras duas bases, as 2,6- e 2,4-dimetilquinolinas (DMQ_s) foi realizada com amostras de H-MCM-22 com diferentes razões Si/Al. A 2,4-DMQ é maior que a 2,6-DMQ e, por isso, interage somente com os sítios externos. A ela foi atribuída, portanto, a função de caracterizar a acidez externa do zeólito. As moléculas de DMQ possuem ainda a vantagem de não interagir com os sítios de Lewis. Esse estudo mostrou que as porcentagens de sítios ácidos localizados dentro das semi-cavidades externas e de sítios ativos externos são proporcionais às áreas superficiais externas das amostras de H-MCM-22 [83].

A interação de NH₃ com os sítios ácidos dos zeólitos leva à formação de íons NH₄⁺ fortemente ligados aos átomos de oxigênio da rede. Existem evidências de que estas espécies possam estar estruturadas de diversas maneiras dentro da estrutura dos zeólitos, porém a espectroscopia FTIR de modos de estiramento N-H dos íons amônio se torna bastante complicada por causa da presença de diversas bandas de combinação e de efeitos de ressonância de Fermi [84].

1.4- Desidrogenação Oxidativa de Alcanos Leves

Olefinas são produzidas principalmente por processos de reforma do gás natural, craqueamento de nafta e craqueamento catalítico (FCC, *fluid cracking catalyst*) que demandam passos caros de separação e purificação de produtos para obter as faixas desejadas de dimensões de moléculas [85]. O direcionamento da pesquisa nesta área tem sofrido modificações forçadas principalmente pela demanda crescente de olefinas para a indústria química e pelos problemas econômicos e ambientais relacionados aos processos descritos acima que empregam insumos pesados contendo enxofre e nitrogênio.

Esse redirecionamento tem levado ao desenvolvimento de processos mais vantajosos e ecologicamente mais saudáveis baseados na produção de olefinas diretamente de alcanos. A desidrogenação oxidativa (ODH, *oxidative de-hydrogenation*) de parafinas leves seria uma alternativa promissora à desidrogenação tradicional para a produção mais inteligente de olefinas porque trabalha com reações exotérmicas que operam em temperaturas mais baixas. O maior obstáculo a sua aplicação é a reação de superoxidação de etileno a CO_x que ocorre em altas conversões de alcanos e que limita significativamente o rendimento da reação [85].

Os catalisadores tradicionais para a reação ODH de propano, baseados em metais ou óxidos de metais de transição dispersos em matrizes de óxidos, possuem, geralmente, baixas áreas superficiais (e, portanto, um baixo número de sítios catalíticos). A reação ocorre por um ciclo redox na superfície dos óxidos de metais de transição onde uma alta atividade é atingida. A relação entre a concentração de reagentes e produtos na reação de ODH de propano leva a crer que esta reação ocorra por um mecanismo redox do tipo Mars-van Krevelen, no qual a ativação irreversível da ligação C-H ocorre na superfície do catalisador, próximo a átomos de oxigênio reticulares e a grupos hidroxila terminais [86]. Entretanto, a grande mobilidade do oxigênio reticular desses catalisadores resulta em uma fácil inserção

da molécula intermediária levando a formação de CO_x e assim, a uma diminuição rápida da seletividade quando ocorre o aumento da conversão de propano. Os catalisadores zeolíticos, ao contrário, por possuírem uma maior densidade de centros catalíticos (suas áreas superficiais são de, geralmente, 400 a $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$), podem, em princípio, favorecer um aumento de seletividade a alcenos em maiores conversões de alcanos uma vez que as reações ocorrem dentro do espaço restrito das cavidades e/ou canais zeolíticos.

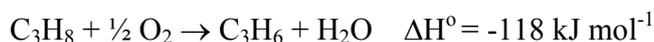
Catalisadores baseados em zeólitos foram testados na desidrogenação oxidativa de alcanos leves [54,87-89], mas a função da estrutura e dos sítios ácidos na ativação da reação ainda não foram completamente entendidos [90]. O zeólito ZSM-5 e a peneira molecular ALPO-5 (com estruturas **MFI** e **AFI**, respectivamente) foram testados na ODH de propano. Em ambos os casos a atividade catalítica, bem como a seletividade a propeno podem ser aumentadas pela incorporação isomórfica de íons de vanádio na estrutura zeolítica [54,87].

1.4.1- Desidrogenação Oxidativa de Propano: Estado da Arte

A desidrogenação direta do propano sofre fortes restrições termodinâmicas uma vez que a reação é endotérmica:



Desta forma, a introdução de um receptor de elétrons na desidrogenação oxidativa oferece uma importante alternativa:



Os catalisadores mais estudados para a ODH de propano, principalmente durante os últimos anos, são os molibdatos metálicos [91,92], os óxidos mistos [93,94] e os de vanádio suportada em óxidos como SiO_2 [95], Al_2O_3 [96], TiO_2 [97,98] e ZrO_2 [99]. Os catalisadores baseados em vanádio são os mais ativos na reação de ODH de propano, e

novos tipos de suporte, como peneiras moleculares mesoporosas, por exemplo, têm sido estudados [100,101]. Além disso, novas possibilidades, como as nanofibras de carbono, estão sendo recentemente exploradas, com bons resultados [102].

Molibdatos metálicos suportados, principalmente os de cobre, manganês e cromo, se mostraram eficientes na ODH de propano. Porém, além de apresentarem baixas áreas superficiais, em temperaturas acima de 600°C os catalisadores mostraram perda ainda maior de área superficial, o que faz com que ocorra a perda de rendimento da reação [91].

Óxidos mistos mesoporosos de Nb-V-O, Nb-Mo-O e Nb-Sb-O apresentam áreas superficiais bem maiores que os molibdatos, da ordem de 100-200m²/g. Porém a taxa de conversão mais alta obtida, para o catalisador de Nb-V-O foi de apenas 12%, com seletividade de 46% a propeno [93].

Em relação ao caso da vanádia suportada em óxidos, a reação ODH envolve ciclos redox e etapas de ativação da ligação C-H, que requer transferência de elétrons do oxigênio ao vanádio em domínios de VO_x. O suporte que provê maior seletividade a propeno dentre os já estudados é o Al₂O₃ [96], enquanto que o catalisador preparado com ZrO₂ é o menos seletivo [99]. Existe ainda a possibilidade do uso de aditivos, como íons alcalinos e alcalino-terrosos [95,99], fósforo [97] ou metais como níquel, cromo ou molibdênio [103]. No caso da aditivação com íons alcalinos, em especial o K⁺, ocorre a transferência de elétrons em direção ao vanádio e ao oxigênio reticular. Não ocorre uma ligação efetiva O-K, mas o íon permanece adsorvido ao *cluster* [95,99]. Em geral a presença de íons K⁺ ocasiona a diminuição da atividade do catalisador, pois estabiliza íons V⁵⁺, ocasionando o aumento da temperatura necessária para a redução dos mesmos. Ocorre, porém, um aumento na seletividade a propeno através da remoção dos sítios ácidos da superfície, que poderiam causar a superoxidação do produto a óxidos de carbono [95,99].

Peneiras moleculares mesoporosas, como MCM-41 e SBA-15, têm se mostrado suportes interessantes para vanádio, pelo fato de que possuem altas áreas superficiais e, portanto, potencial para alta dispersão das espécies VO_x [100,101]. Altas dispersões dessas espécies se mostraram importantes no aumento na seletividade a propeno. No caso específico do V-MCM-41, a atividade do catalisador aumenta com o aumento da concentração de vanádio até um máximo de 5,3% em massa, e depois diminui para catalisadores com maiores concentrações de vanádio. De fato, amostra contendo 11% de vanádio apresentou uma banda larga, referente à presença de domínios de V_2O_5 , no espectro UV-Vis. A seletividade a propeno também é favorecida em catalisadores que apresentam espécies mais bem dispersas [100].

As nanofibras de carbono contendo óxido de fósforo suportado mostraram-se excelentes catalisadores para a ODH de propano, alcançando-se valores de conversão de até 42% com 40% de seletividade para propeno. Estes catalisadores são, porém, muito sensíveis à temperatura, e não podem ser operados acima de 500°C [102].

Um fator importante a ser considerado na reação ODH de propano é o agente oxidante empregado. Na maioria dos casos utiliza-se o O_2 [91-103], porém testes utilizando-se CO_2 [104,105] ou N_2O [100,106,107] foram realizados. O mecanismo aceito para o papel do CO_2 na ODH de propano é a remoção de hidrogênio e supressão da deposição de coque na superfície do catalisador. Entretanto, o mecanismo da remoção de hidrogênio ainda não é bem claro [105]. A ODH de propano em presença de CO_2 é geralmente realizada em catalisadores baseados em cromo, e a reação geral pode ser representada do seguinte modo:



Catalisadores de Fe-MFI foram testados na ODH de propano em presença de N_2O . Os materiais que forneceram melhores resultados foram aqueles cuja introdução do ferro foi feita em síntese, e que continham pequenas quantidades deste metal ($Fe/Al=0,007$) em

comparação ao material preparado por métodos pós-síntese (Fe/Al=1). Foram observados, porém, problemas relativos à desativação dos catalisadores por formação de coque e, no caso dos materiais preparados por métodos pós-síntese, ocorreu maior formação de óxidos de carbono [107]. Para o V-MCM-41 foi observado o aumento da seletividade e diminuição da conversão quando os testes foram realizados em presença de N_2O como agente oxidante em comparação com testes realizados com O_2 [100]. O N_2O é um agente oxidante fraco e não é, portanto, efetivo na reoxidação dos sítios VO_x superficiais. Na ODH de etano, porém, foram obtidos melhores resultados, porque neste caso o mecanismo da reação pode envolver espécies O^- adsorvidas, ao contrário da ODH de propano, que requer a presença de oxigênio estrutural [108].

1.5- Objetivos

O objetivo principal desta Tese foi o desenvolvimento do processo de síntese de um material zeolítico bifuncional ácido/redox que pudesse ser utilizado de maneira proveitosa na reação de desidrogenação oxidativa do propano.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos Materiais

O gel de síntese do [Al]-MCM-22 foi preparado seguindo o procedimento de Marques *et al.* [7], na seguinte composição molar:



Onde HMI representa o direcionador de estrutura hexametilenimina. A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) deste gel é igual a 50. Para a preparação do gel, dissolveu-se a massa de NaOH (Merck) em 80mL de água, à temperatura ambiente. A esta solução adicionou-se o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (Merck), sob agitação mecânica por 20 min, para total dissolução do sal. Em seguida, adicionou-se hexametilenimina (Aldrich), gota a gota por 40 min, e a sílica (Aerosil 200, Degussa). Este último reagente foi adicionado durante um período de 30 min. Os géis foram envelhecidos sob agitação mecânica por 30 min à temperatura ambiente e depois transferidos para copos de Teflon com capacidade para 100 mL, acondicionados em autoclaves de aço. O gel passou por um tratamento hidrotérmico estático a 150°C em estufa, por 240h.

Após o tratamento hidrotérmico, filtrou-se o material sob vácuo e lavou-se com água destilada até pH neutro na água de lavagem. Transferiu-se o sólido para placas de Petri e levou-se à estufa a 70-80°C para secar. Depois de seco, peneirou-se o material em malhas com abertura de 105 μm , enfrascou-se e armazenou-se em dessecador sobre solução de CaCl_2 saturado para garantir atmosfera de umidade constante (~30%) [109].

Os géis de síntese do [V,Al]-MCM-22 foram preparados nas seguintes composições molares:



As SAR destes dois géis são de 50 e 80 respectivamente. O procedimento de síntese foi adaptado de Marques *et al.* [7] introduzindo VOSO_4 como fonte de vanádio. Para a preparação do gel, adicionou-se à solução de NaOH uma mistura dos sais $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e VOSO_4 (Acros) e procedeu-se com a síntese como descrita anteriormente, para [Al]-MCM-22. O tratamento hidrotérmico foi realizado sob condições estáticas a 150°C em tempos variáveis e os materiais obtidos foram tratados de maneira igual ao [Al]-MCM-22.

Tanto o [Al]-MCM-22 como o [V,Al]-MCM-22 foram calcinados usando o seguinte procedimento: em cápsulas de cerâmica em mufla, com rampa de 1°C min^{-1} até 500°C e mantidos nesta temperatura sob argônio por 12h; aquecidos novamente a 1°C min^{-1} sob argônio até 580°C e mantidos nesta temperatura por 6h sob oxigênio, para a remoção do material orgânico.

Amostras de [Al]-MCM-22 e [V,Al]-MCM-22 calcinadas foram trocadas com íons Na^+ , K^+ ou NH_4^+ (soluções 0,1M de nitrato de sódio, nitrato de potássio ou acetato de amônio em uma razão de 10mL de solução / g de amostra, sob agitação a 60°C por 24h). Todas as amostras foram tratadas a 500°C por 6h para eliminação dos ânions e para decomposição do NH_4^+ quando pertinente. Essas amostras foram nomeadas Na-[Al]-MCM-22, K-[Al]-MCM-22, H-[Al]-MCM-22, Na-[V,Al]-MCM-22, K-[V,Al]-MCM-22 e H-[V,Al]-MCM-22 respectivamente.

VO-[Al]-MCM-22 foi preparado por troca iônica do zeólito [Al]-MCM-22 com solução 0,1M de VOSO_4 (em uma razão de 10mL de solução por grama de zeólito, sob agitação a 60°C por 24h; o pH da solução foi ajustado a 1,6 utilizando H_2SO_4 concentrado).

2.2. Caracterização dos Materiais

2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Todas as amostras foram analisadas por DRX, em um difratômetro Shimadzu XRD 6000 à temperatura ambiente, radiação $\text{CuK}\alpha$, 40 kV e 30 mA numa velocidade de 2° min^{-1} e fendas de $0,5^\circ$, $0,5^\circ$ e $0,3\text{mm}$ para saída, recepção e divergência, respectivamente. Os difratogramas foram obtidos na faixa de $2\theta = 1,4-50^\circ$. A cristalinidade relativa foi determinada por comparação das áreas na região de 24 a $28^\circ 2\theta$ do difratograma, referente aos picos mais intensos do perfil do MCM-22, com a amostra [V,Al]-MCM-22, que foi considerada a amostra com 100% de cristalinidade, por ter a maior área sob os picos nessa região do difratograma.

2.2.2. Espectroscopia Eletrônica por Refletância Difusa na Região do UV-Visível

Espectroscopia UV-Visível foi realizada em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 900 UV/Vis/NIR, utilizando uma cela de quartzo que permitiu a análise tanto em condições de vácuo (pressão residual $\leq 10^{-5}$ mbar) como em atmosferas de gás controladas. Os espectros foram registrados na faixa de 190 a 800 cm^{-1} . Amostras *oxidadas* foram obtidas por tratamento estático sob O_2 a 580°C (60 Torr por 2h) e amostras *reduzidas* a 500°C sob H_2 (60 Torr por 2h).

2.2.3. Termogravimetria (TG)

As amostras foram analisadas no equipamento Du Pont 2000 Thermal Analyser numa faixa de temperatura de 30 a 1000°C , numa taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de argônio ou ar sintético (100 mL min^{-1}).

2.2.4. Análise Elementar

Os elementos foram determinados solubilizando as amostras por fusão alcalina oxidante com metaborato de lítio. O material resultante foi dissolvido e os elementos foram determinados por absorção atômica em um aparelho Varian A-5, utilizando chama de óxido nitroso e acetileno.

2.2.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio JEOL, modelo 6360LV. As amostras foram previamente carbonizadas em um metalizador Bal-Tec modelo MED020. As medidas de espectroscopia dispersiva em energia foram realizadas no espectrômetro Noran System Six, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

2.2.6. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

2.2.6.1. Com Adsorção de Moléculas-sonda

Análise FTIR foi realizada utilizando um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 equipado com detector piroelétrico (tipo DTGS); foi adotada uma resolução de 4 cm^{-1} . Amostras pastilhadas foram tratadas da mesma maneira como as utilizadas para experimentos de espectroscopia UV-vis descritos acima, e foi utilizada uma cela de quartzo própria para experimentos de adsorção-dessorção em temperatura ambiente ou na temperatura do nitrogênio líquido; temperaturas de aproximadamente 100K podem ser atingidas utilizando-se essa cela.

2.2.6.2. Dos Modos Vibracionais do Retículo

Espectros FTIR dos modos reticulares foram registrados em espectrofotômetro Bomem Michelson MB-102, na região de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, com 4 cm^{-1} de resolução e 16

varreduras, empregando pastilhas de KBr com concentração de amostra de aproximadamente 0,25% m/m e massa total de 100mg.

2.2.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)

Espectros de EPR foram registrados a temperatura ambiente em um Instrumento Bruker EMX, operando em frequência de 9,35 GHz e 20,02 mW de potência, com 100 kHz de modulação de frequência.

2.2.8. Dessorção Termoprogramada de NH₃ (TPD-NH₃)

TPD-NH₃ foi realizada utilizando-se um analisador Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado com detector TC e acoplado com um espectrômetro de massa Hiden HPR 20. As amostras foram saturadas com amônia pura a 100°C por 1h e, após serem purgadas com He puro por 2h em temperatura ambiente, foram aquecidas até 700°C em uma razão de 10°C min⁻¹, sob fluxo de He (25cm³ min⁻¹).

2.3. Aplicação Catalítica na Reação de Desidrogenação Oxidativa (ODH) de Propano

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo, operando sob pressão atmosférica (Fig. 5). A composição dos gases de alimentação utilizada foi de 2,5% de propano e 5% de oxigênio, em balanço de hélio (relações em volume). O tempo de contato, determinado através de alterações na taxa de fluxo dos gases foi variado de 0,05 a 0,35 g.h.dm⁻³ enquanto as temperaturas de reação foram variadas de 340 a 560°C. Análise de hidrocarbonetos foi realizada por um cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard HP5890A series II equipado com uma coluna capilar Poraplot e detector de ionização por chama (FID). As concentrações de O₂, CO e CO₂ foram medidas por um analisador contínuo Hartmann & Braun URAS 10 E em linha. Água produzida pela reação foi retida por uma trapa de CaCl₂, de modo a evitar a condensação nas partes frias do aparato experimental. Hidrogênio foi utilizado como gás carregador. O reator foi aquecido com um forno

TERSID MTF e a temperatura de reação foi medida com auxílio de um termopar do tipo K (Chromel-Alumel).

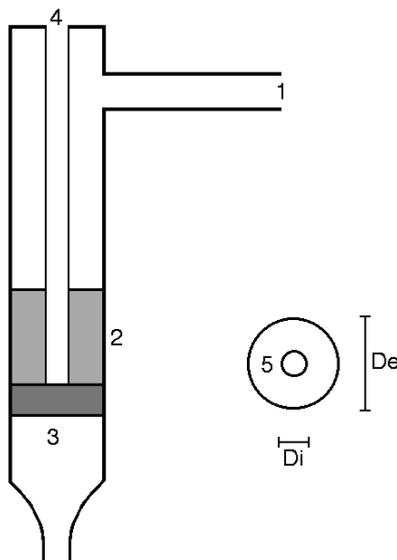


Fig. 5: Representação esquemática do reator catalítico utilizado: 1) ingresso do gás; 2) leito catalítico; 3) septo poroso; 4) poço para termopar; 5) seção de passagem do gás: $D_i=6,35\text{mm}$ e $D_e=12,7\text{mm}$ [110].

Com base nas concentrações de entrada e de saída dos gases, dados de conversão, seletividade, velocidade de reação e frequência de rotação da reação (FRR) foram calculados:

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{n_c}{n_f} \right) \times 100$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \left(\frac{n_{hc}}{n_c} \right) \times \left(\frac{N_{hc}}{N_p} \right) \times 100$$

$$\text{Velocidade de reação (mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}) = \frac{F_{A0} \times X_A}{m_{cat}}$$

$$\text{FRR (s}^{-1}\text{)} = \frac{F_{A0} \times X_A}{m_{\text{cat}} \times n_{\text{SA}}}$$

onde n_c e n_f são o número de mols de propano consumido e alimentado, respectivamente; n_{hc} é o número de mols de produtos formados (propeno, eteno, metano ou óxidos de carbono); N_{hc} e N_P são o número de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no propano, respectivamente; F_{A0} o número de mols de propano alimentados por segundo; X_A é a conversão do propano; m_{cat} é a massa do catalisador e n_{SA} é o número de mols de sítios ativos (mols de sítios do tipo Si(OH)Al + mols de átomos de vanádio) por grama de catalisador.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos de Síntese

3.1.1. [V,Al]-MCM-22 SAR=40

O [V,Al]-MCM-22 SAR=40⁴ foi sintetizado seguindo-se o procedimento de síntese original do [Al]-MCM-22 estático [7], porém adicionando-se a fonte de vanádio (o sal sulfato de vanadila) juntamente com a fonte de alumínio. Foi feito um acompanhamento da cristalização deste material com o tempo, e os difratogramas de raios-X das amostras recém-sintetizadas, obtidas em tempos que variaram de 2 a 10 dias, e da amostra de 8 dias calcinada, podem ser observados na Fig. 6.

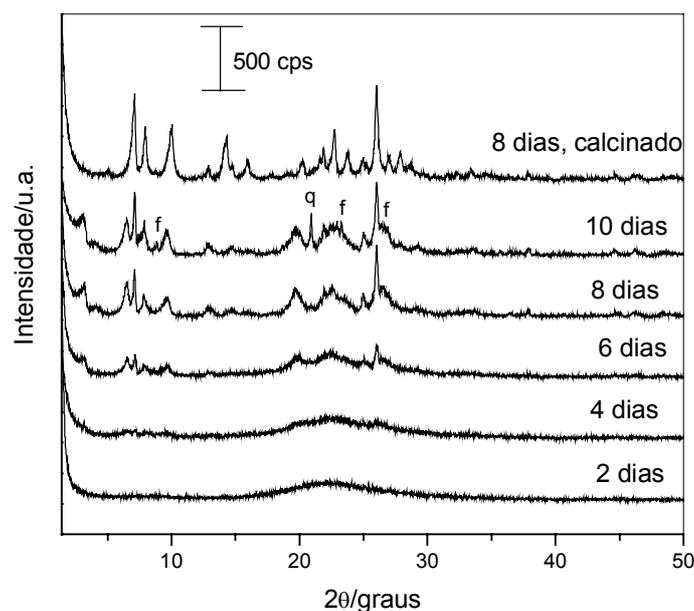


Fig. 6: Difratogramas de raios-X de amostras de [V,Al]-MCM-22 SAR=40 obtidas em 2, 4, 6, 8 e 10 dias e da amostra de 8 dias calcinada; f = ferrierita e q = quartzo.

Como pode ser observado na figura, a amostra preparada em 2 dias apresenta apenas uma fase amorfa, enquanto que a partir de 6 dias picos de baixa intensidade relativos à fase

⁴ Em toda a discussão, as SAR mencionadas são reais, medidas por absorção atômica.

MWW são observados. A amostra de 8 dias apresentou uma fase pura, enquanto que a amostra de 10 dias se mostrou contaminada com ferrierita e quartzo. A amostra de 8 dias foi calcinada, após o que apresentou uma cristalinidade comparável àquela encontrada para amostras de MCM-22 aluminossilicato [7] e picos muito bem resolvidos. Observou-se que a amostra recém-preparada apresentou coloração branco-acinzentada e a amostra calcinada apresentou coloração branca. Após algum tempo de exposição da amostra calcinada ao ar ela se tornou amarela, o que indica que a presença de umidade faz com que o vanádio altere a sua coordenação. Essa mudança de coloração após exposição ao ar já havia sido observada para o V-Si- β e é atribuída à mudança de coordenação do íon de vanádio de tetraédrica para octaédrica, devido à interação com duas moléculas de H₂O [60].

Espectros de absorção no infravermelho das amostras recém-sintetizadas obtidas em 2, 4, 6 e 8 dias de tratamento hidrotérmico e do [Al]-MCM-22 podem ser observados na Fig. 7. Na Fig. 7A estão apresentados os espectros na região dos modos vibracionais reticulares e na Fig. 7B os espectros obtidos na região de estiramentos C-H.

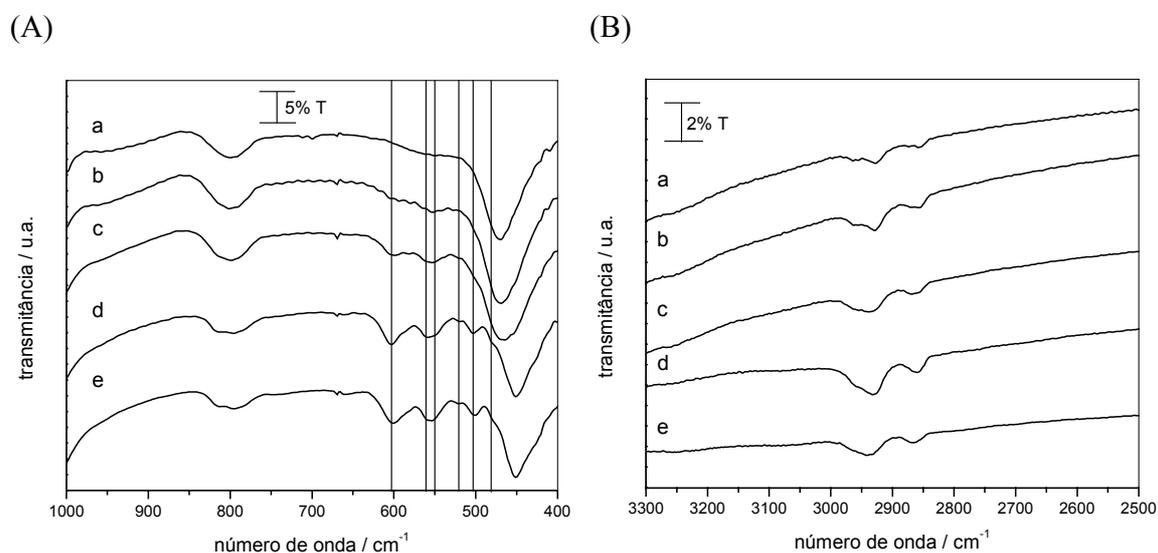


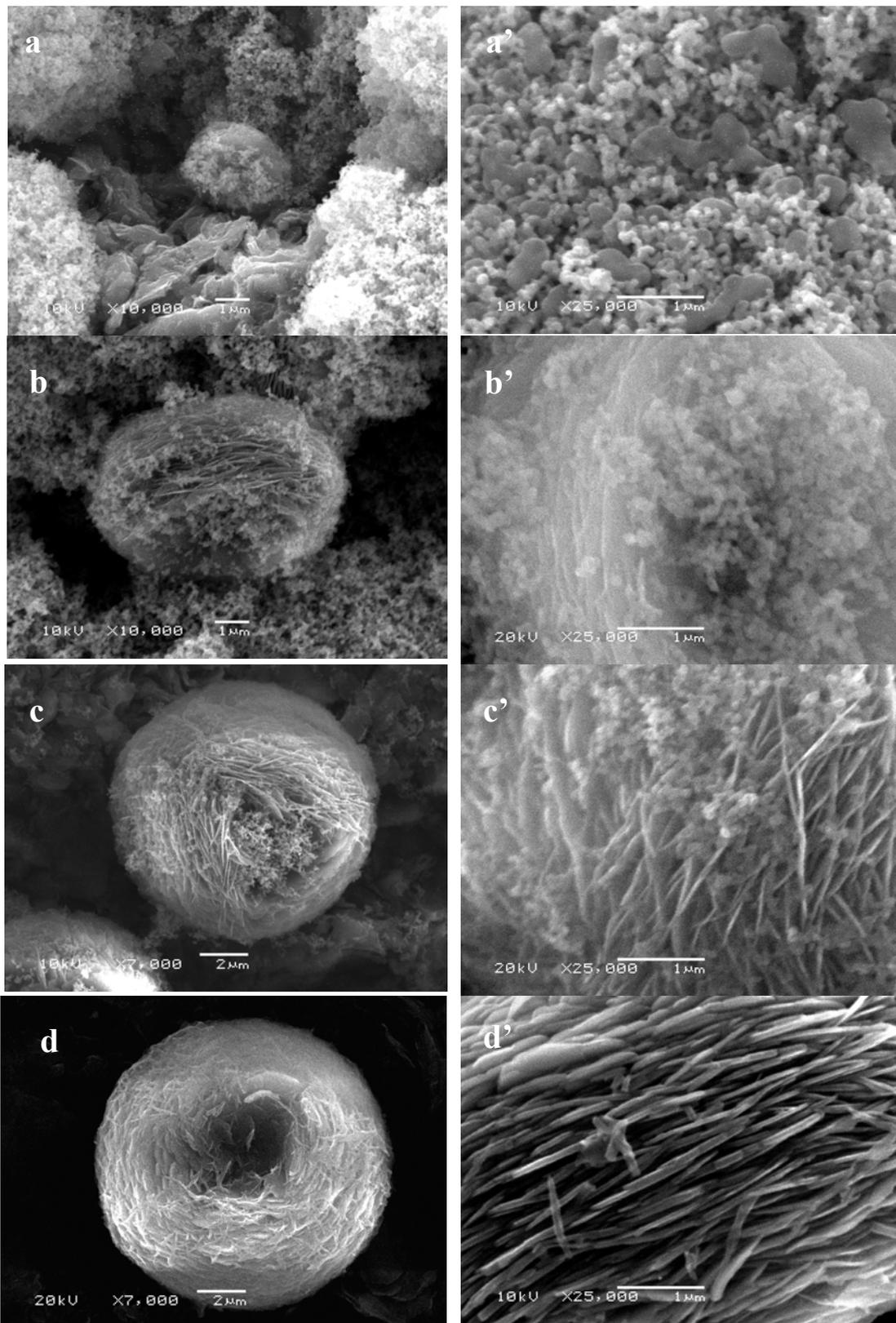
Fig. 7: Espectros FTIR das amostras recém-sintetizadas de [V,Al]-MCM-22, cristalizado em (a) 2, (b) 4, (c) 6 e (d) 8 dias e do [Al]-MCM-22 (SAR=34) (e), na região de 1000-400 cm⁻¹ (A) e na região de 3300-2500 cm⁻¹ (B).

Na região dos modos vibracionais reticulares (Fig. 7A), pode-se observar o aparecimento gradual das bandas devidas à formação dos duplos anéis típicos da estrutura **MWW**. No

espectro da amostra obtida em 2 dias (Fig. 7A, curva a), uma banda larga e fraca é observada em aproximadamente 550 cm^{-1} ; na amostra de 4 dias duas bandas fracamente definidas se encontram em 600 e 550 cm^{-1} (Fig. 7A, curva b). Duas bandas com intensidade fraca em 520 e 500 cm^{-1} aparecem após 6 dias (Fig. 7A, curva c), enquanto que aquelas que aparecem em 600 e 550 cm^{-1} ficam mais resolvidas. Finalmente, após 8 dias (Fig. 7A, curva d), 6 absorções são observadas no espectro IR, em $600, 560, 550, 521, 503$ e 479 cm^{-1} devido às vibrações dos anéis duplos. Além disso, é possível observar o deslocamento da banda relativa à deformação angular dos tetraedros TO_4 de 470 para 450 cm^{-1} , de 6 para 8 dias. A curva relativa ao [Al]-MCM-22 recém-sintetizado (Fig. 7A, curva e) é muito similar à curva do [V,Al]-MCM-22 cristalizado em 8 dias. Esses resultados indicam que mesmo a difração de raios-X não indique a presença de materiais cristalinos até 6 dias (Fig. 6), a organização a curtas distâncias já está presente após 4 dias, embora o espectro da amostra final seja bem melhor definido.

A Fig. 7B mostra a região dos estiramentos C-H das moléculas orgânicas presentes nos materiais recém-sintetizados. A observação geral é que a quantidade de material orgânico retido nos sólidos aumenta conforme aumenta o tempo de cristalização e o produto é formado. Para o material de 2 dias (Fig. 7B, curva a) é possível observar quatro bandas em 2960 e 2926 cm^{-1} , relativas à vibração C-H em fase, e em 2874 e 2858 cm^{-1} , devidas à vibração C-H fora de fase [111]. Em 2 dias de cristalização o material ainda é amorfo, como indicado por DRX e, portanto, as bandas se relacionam provavelmente a moléculas de HMI ligadas a dois sítios diferentes no material amorfo. Com o progresso da reação um componente das bandas em 2931 e 2861 cm^{-1} se torna predominante e permanece desta forma no produto final. As posições finais dessas bandas (2939 e 2866 cm^{-1}) se aproximam muito daquelas encontradas no espectro do [Al]-MCM-22 (Fig. 7B, curva e).

A cristalização do [V,Al]-MCM-22 foi também acompanhada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias das amostras obtidas em diversos tempos de cristalização podem ser vistas na Fig. 8.



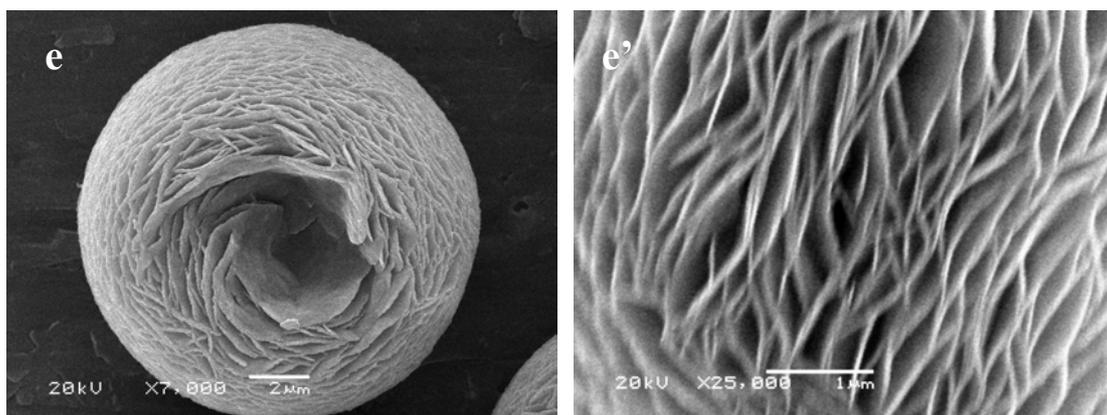


Fig. 8: Micrografias eletrônicas de varredura de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado cristalizado em (a) 2 dias (x10,000), (a') 2 dias (x25,000), (b) 4 dias (x10,000), (b') 4 dias (x25,000), (c) 6 dias (x7,000), (c') 6 dias (x25,000), (d) 8 dias (x7,000), (d') 8 dias (x25,000) e de [Al]-MCM-22 (e) x7,000 e (e') x25,000.

Sólidos completamente amorfos são observados nas Figs. 8a e 8a', de acordo com os resultados apresentados nas Figs 6 e 7. Nas Figs. 8b e 8c é possível observar agregados aproximadamente esféricos que, com o tempo (Fig. 8d) se transformam nos agregados toroidais (em forma de *doughnut*) com diâmetros entre 10 e 12 μm , típicos do [Al]-MCM-22 obtido por síntese estática. As micrografias obtidas com maiores aumentos (Figs. 8a' a 8d') revelam a transformação gradual dos agregados disformes do começo da reação em lâminas finas e homogêneas após 8 dias de tratamento hidrotérmico. A comparação com as lâminas de [V,Al]-MCM-22 nas Figs. 8d e 8d' com as do [Al]-MCM-22 nas Figs. 8e e 8e' mostra que a presença do vanádio faz com que as lâminas sejam mais curtas, mais espessas e que haja um empacotamento mais compacto. A formação de estruturas em forma de lâmina a partir de estruturas em forma de grânulos já havia sido observada para [Al]-MCM-22 obtido em síntese dinâmica, formando uma estrutura final semelhante a moedas espalhadas [112], mas o mesmo efeito não havia sido estudado para as amostras preparadas em síntese estática.

Foi realizada, em conjunto com a microscopia eletrônica, análise elementar por espectroscopia dispersiva em energia (EDS) dos agregados encontrados nas amostras de 2, 4, 6 e 8 dias. Não foi possível determinar, por esta técnica, o teor de vanádio nestas amostras, que está abaixo do nível de quantificação do instrumento. As SAR obtidas por

EDS foram de aproximadamente 40 em todos os casos e, portanto, as concentrações de alumínio e silício no sólido se mantêm constantes durante a síntese independentemente da estrutura cristalina que assume ou de sua ausência. A razão Na/Al, por outro lado se aproxima da unidade nos materiais de 2 e de 4 dias, diminui para 0,4 no material de 6 dias e, por fim, para 0,06 no material de 8 dias. A diminuição do teor de sódio deve ocorrer porque no material recém-sintetizado as cargas geradas pela presença do alumínio na rede do zeólito devem ser compensadas por moléculas de hexametilenoimina protonada, H^+ -HMI, ao invés de íons Na^+ , que no material amorfo devem estar formando compostos como aluminossilicatos ou vanadoaluminossilicatos de sódio. Esta observação é corroborada pelos resultados de FTIR apresentados anteriormente (Fig. 7B), que mostram que a incorporação de HMI aumenta conforme o tempo de reação e, portanto, para material de 2 dias, que é o que possui a menor quantidade de HMI, é compreensível que a maior parte das cargas negativas estejam sendo compensadas por Na^+ . No material de 8 dias, ao contrário, a maior parte das cargas negativas é compensada por íons H^+ -HMI.

As curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado cristalizado em 2-8 dias podem ser vistas na Fig. 9. As curvas das Figs. 9a e 9c foram obtidas sob argônio, e as curvas das Figs. 9b e 9d sob oxigênio. Abaixo de $150^\circ C$ as perdas de massa observadas são referentes à perda de água adsorvida. Entre 150 e $370^\circ C$ as perdas de massa são devidas à decomposição de HMI protonada (H^+ -HMI) e não protonada, localizadas provavelmente nas semicavidades superficiais e interlamelares de 12 membros e, entre 370 e $520^\circ C$, HMI e H^+ -HMI nos canais senoidais bidimensionais de 10 membros. Finalmente, acima de $520^\circ C$ são observadas perdas de massa referentes à desidroxilação e/ou dessorção de resíduos produzidos pela fragmentação da HMI em altas temperaturas [7,9]. Na Tabela 2 estão listadas as porcentagens de perdas de massa, determinadas por TGA, nos diversos intervalos de temperatura, sob argônio e sob oxigênio.

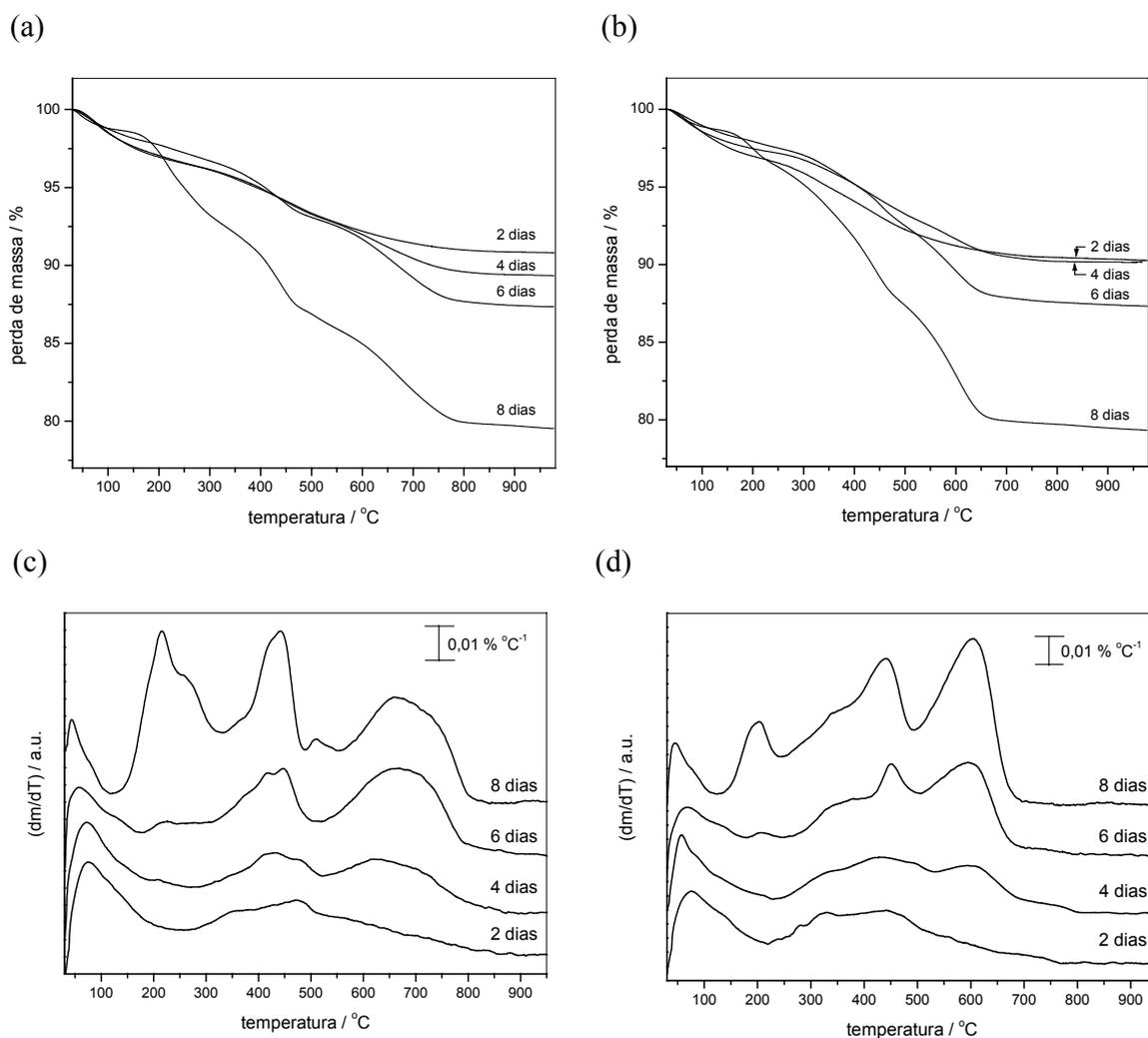


Fig. 9: TGA (a e b) e DTG (c e d) de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado cristalizado em 2, 4, 6 e 8 dias sob argônio (a e c) e sob oxigênio (b e d).

Tabela 2: Porcentagens de perdas de massa em diferentes intervalos de temperatura, determinadas por TGA.

	30-150°C		150-370°C		370-520°C		520-1000°C		total	
	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂	Ar	O ₂
[V,Al]-MCM-22 2 dias	2,3	2,3	2,3	2,9	2,2	2,6	2,3	1,7	9,0	9,6
[V,Al]-MCM-22 4 dias	2,2	2,1	2,2	2,2	2,4	2,8	3,7	2,8	10,5	9,8
[V,Al]-MCM-22 6 dias	1,7	1,6	2,4	2,5	2,9	3,8	5,5	4,7	12,5	12,6
[V,Al]-MCM-22 8 dias	1,5	1,4	7,0	5,7	5,1	6,1	6,9	7,4	20,5	20,7
[Al]-MCM-22 SAR=34	1,9	1,4	5,7	5,0	8,1	5,6	4,3	7,3	20,0	19,4

Da Tabela 2 e da Fig. 9, a observação geral é que, enquanto o [V,Al]-MCM-22 cristaliza, a quantidade de material orgânico retida no sólido aumenta. Simultaneamente, a quantidade de água liberada dos sólidos diminui enquanto a estrutura se forma, tanto sob argônio como sob oxigênio. Este fato indica que o gel é mais hidrofílico que o [V,Al]-MCM-22 e/ou que o número de sítios de adsorção de água diminui com a cristalização, uma vez que os grupos Si-OH se transformam em pontes siloxano, Si-O-Si. A quantidade de água adsorvida decresce paralelamente com o aumento de material orgânico retido, porque sítios específicos do zeólito estão sendo formados, como já comentado para os resultados de DRX e FTIR, e porque a HMI protonada substitui o íon sódio, tornando o material mais hidrofóbico.

Outra observação interessante é que a perda de massa na região de 150-370°C é aproximadamente constante para materiais cristalizados em 2-6 dias; depois de 8 dias há um grande aumento na massa liberada nessa faixa de temperatura, que se relaciona à decomposição de HMI nas semicavidades e na região interlamelar. A perda que ocorre entre 370-520°C (relacionada à perda de HMI nos canais senoidais bidimensionais), por outro lado, aumenta com o aumento do tempo de reação, porém de uma maneira mais suave. Essa observação mostra que a formação dos canais senoidais e a incorporação de HMI em seu interior ocorre antes da organização em material lamelar. Esta observação pode ser corroborada com dados sobre a formação do MCM-56, que é um material obtido a partir das mesmas misturas de síntese que o [Al]-MCM-22, mas é coletado em tempos menores de reação. MCM-56 corresponde a um [Al]-MCM-22 no qual as lamelas estão distribuídas aleatoriamente. A organização das lamelas deve ser, portanto, o fenômeno predominante nos últimos dois dias de reação. Esse resultado está de acordo com os resultados de FTIR, que mostram que durante os dois últimos dias de síntese ocorre grande parte da incorporação de HMI (Fig. 7A), mesmo que a organização a curtas distâncias já seja observada para materiais cristalizados em menores tempos de síntese (Fig. 7B).

Comparação entre as curvas de DTG de [Al]-MCM-22 (SAR=34) e de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizados podem ser vistas na Fig. 10, sob argônio (Fig. 10a) e sob oxigênio (Fig. 10b). Foi utilizada, para esta comparação, uma amostra de [Al]-MCM-22 com SAR=34

uma vez que esta possui quantidade de heteroátomos semelhante ao [V,Al]-MCM-22, que possui SAR=40.

Sob argônio, tanto [Al]-MCM-22 como [V,Al]-MCM-22 apresentam as mesmas perdas de massa totais (Tabela 2) e bandas em aproximadamente as mesmas temperaturas (Fig. 10a). No caso do [V,Al]-MCM-22 a banda em $\sim 450^\circ\text{C}$ está dividida em duas, apresentando uma componente em 510°C . [V,Al]-MCM-22 apresenta, além disso, uma maior perda de massa em temperaturas acima de 520°C (Tabela 2) e uma componente da banda na região de $520\text{-}1000^\circ\text{C}$ que está centrada em 650°C . Esta última perda de massa se encontra quase que completamente ausente para o [Al]-MCM-22, significando que a dessorção encontrada nessa região para [V,Al]-MCM-22 pode se relacionar ainda à decomposição de HMI nos canais senoidais, cuja maior parte dessorveu na região de $370\text{-}520^\circ\text{C}$. Portanto, é possível que exista material orgânico retido no [V,Al]-MCM-22 em maiores temperaturas do que para o [Al]-MCM-22.

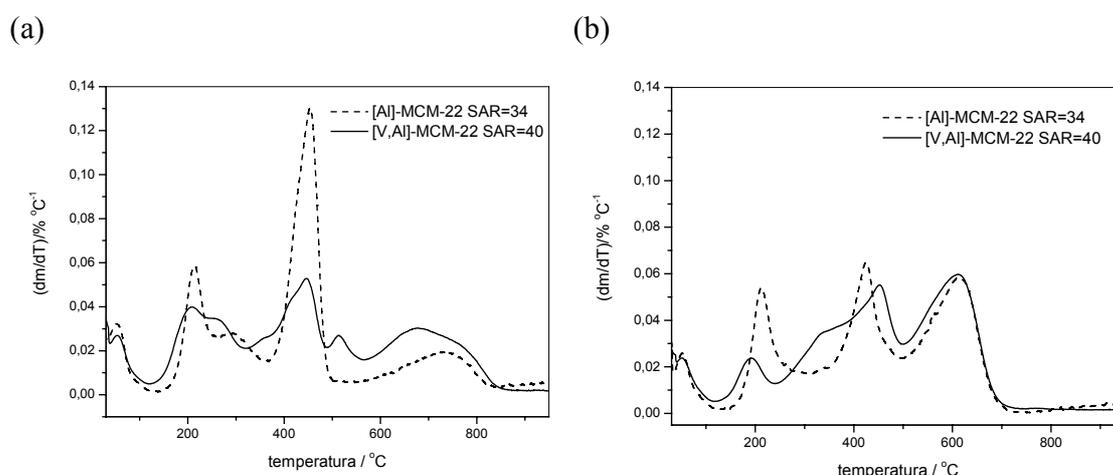


Fig. 10: DTG de [Al]-MCM-22 (SAR=34) e de [V,Al]-MCM-22 (8 dias, SAR=40) sob argônio (a) e (b) sob oxigênio.

Do mesmo modo, sob oxigênio (Fig. 10b), [V,Al]-MCM-22 apresenta perdas de massa em temperaturas maiores em comparação ao [Al]-MCM-22. Parte da perda de massa que, para o [Al]-MCM-22, ocorre no intervalo de $150\text{-}370^\circ\text{C}$, por exemplo, ocorre em $370\text{-}520^\circ\text{C}$ para o [V,Al]-MCM-22. A presença do vanádio parece, portanto, promover a formação de

diferentes padrões de fragmentação ou diferentes produtos oxigenados que desorvem/se decompõem em temperaturas mais altas, em comparação com o material que não contém vanádio.

3.1.1.1. Troca Iônica de [V,Al]-MCM-22

Amostras de [V,Al]-MCM-22 SAR=40 com 8 dias de tratamento hidrotérmico foram submetidas, após calcinação, a processos de troca iônica com íons Na^+ , H^+ e K^+ . Observou-se que, após o procedimento de troca, parte dos átomos de vanádio foram lixiviados do material porque a água de lavagem se tornou amarela. Estes poderiam estar na forma de espécies estruturais, extra-rede ou ainda vanádio proveniente de domínios poliméricos de V_2O_5 eventualmente formados durante a síntese. Porém, observou-se que parte do vanádio permaneceu na estrutura porque o material manteve a coloração amarela. Este ponto será discutido adiante.

3.1.2. [V,Al]-MCM-22 SAR=80

[V,Al]-MCM-22 com SAR=80 (valor nominal) foi sintetizado utilizando-se uma alcalinidade um pouco menor que no caso anterior (ver Experimental), tal como relatado na literatura para obtenção de [Al]-MCM-22 com valores de SAR maiores [7,9]. Foi realizado um monitoramento da cristalização deste material com o tempo, por DRX, que está mostrado na Fig. 11.

Observa-se que em 11 dias tem-se [V,Al]-MCM-22 puro, embora com uma cristalinidade muito baixa em comparação ao [V,Al]-MCM-22 SAR=40 obtido em 8 dias e, em 13 dias, observa-se o aparecimento das fases contaminantes kenyaíta, ferrierita e quartzo. [Al]-MCM-22 SAR=80 sem a presença de vanádio já havia sido sintetizado, e sua cristalinidade é sempre muito mais baixa que as das amostras de [Al]-MCM-22 SAR=30 e SAR=50 [9]. O difratograma da amostra de 11 dias calcinada também pode ser observado na Fig. 11; seu

padrão de difração é semelhante ao do material com SAR=40 (Fig. 6) com uma razoável quantidade de material amorfo. Devido exatamente a esta presença de material amorfo, este material não será utilizado nas etapas posteriores deste trabalho.

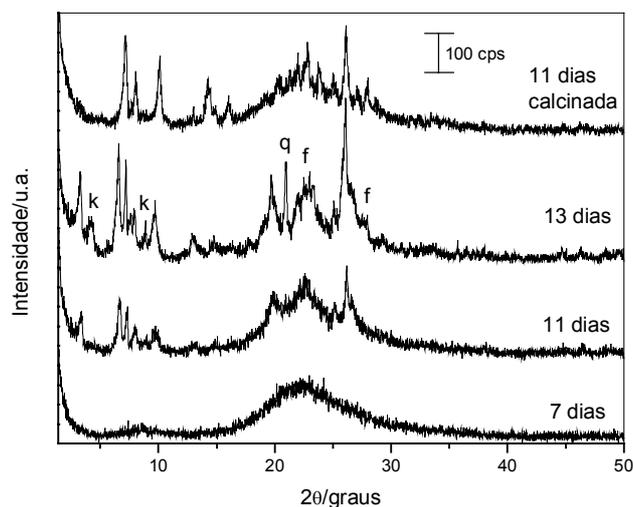


Fig. 11: Difratoogramas de raios-X da síntese de [V,Al]-MCM-22 SAR=80 cristalizado em tempos variando de 7-13 dias e da amostra de 11 dias calcinada; k = kenyaíta, f = ferrierita e q = quartzo.

3.1.3. VO-[Al]-MCM-22

Além do [V,Al]-MCM-22, foi preparado também o material denominado VO-[Al]-MCM-22, obtido a partir de troca iônica do [Al]-MCM-22 SAR=50 com íons vanadila. Utilizou-se, para isso, uma solução do sal sulfato de vanadila em pH=1,6. A amostra obtida possuía coloração branca. Troca realizada em pH acima de 2,0 deu origem a um material de coloração verde, a qual pode indicar que houve a formação de óxido de vanádio (amarelo) nas cavidades do zeólito, oriundo da hidrólise do sal, além da existência de íons VO^{2+} em posições de troca iônica que, isoladamente e em grande quantidade, deveriam dar origem a um material de coloração azulada [60]. A presença de agregados de V_2O_5 nesse material pôde ser confirmada por espectroscopia de refletância difusa no UV-visível. Os espectros das amostras trocadas em pH=1,6 e em pH=3,0 podem ser observados na Fig. 12.

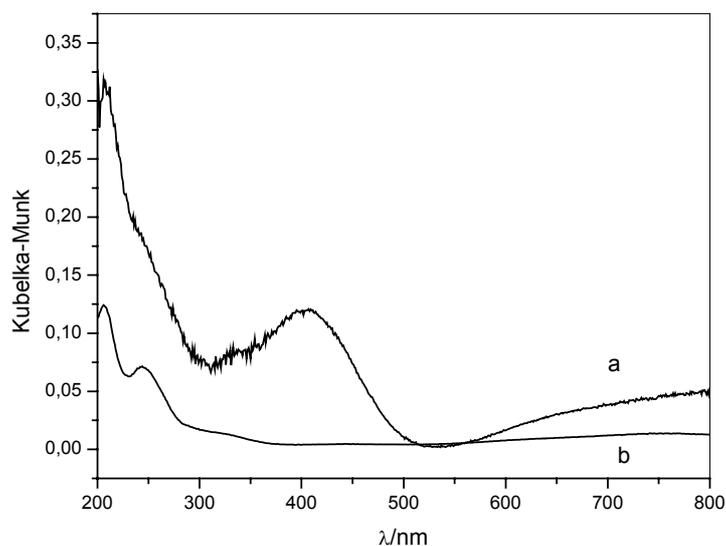


Fig. 12: Espectros UV-vis em ar de amostras de VO-[Al]-MCM-22 preparadas em (a) pH=3,0 e (b) em pH=1,6.

No espectro da amostra preparada em pH=3,0 (curva a) é possível observar a presença de uma banda larga em ~400 nm, referente à presença de domínios de óxido de vanádio. Espectros UV-vis serão analisados com mais profundidade na seção 3.2.4. No espectro da amostra preparada em pH=1,6 (curva b), a banda em 400 nm não está presente, confirmando a ausência de óxido. A quantidade de vanádio na amostra preparada em pH=3,0 parece ser, porém, bastante superior à da amostra preparada em pH=1,6, o que pode ser observado pela intensidade relativa entre os espectros.

Bandas características de óxido de vanádio, observadas geralmente em 1022, 823 e 620 cm^{-1} [113], estão ausentes no espectro FTIR dessa amostra, que é idêntico ao espectro do [Al]-MCM-22 de partida (Fig. 13), indicando que os agregados de óxido se formaram dentro das cavidades zeolíticas e o número de átomos que os forma é muito pequeno. Para posteriores caracterizações, utilizar-se-á apenas a amostra preparada em pH=1,6, uma vez que é muito provável que parte dos poros do material preparado em pH=3,0 esteja ocluído pelas espécies oxídicas.

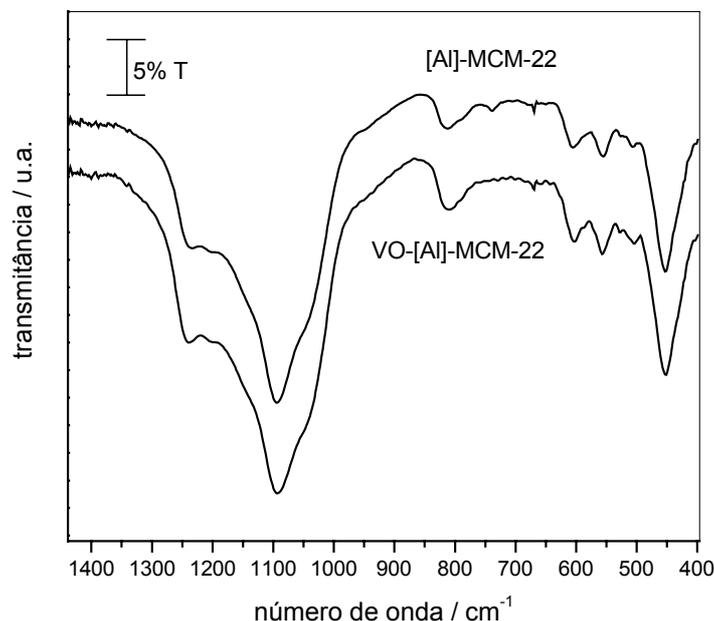


Fig. 13: Espectros FTIR da amostra do [Al]-MCM-22 de partida e do VO-[Al]-MCM-22 preparado em pH=3,0 na região de 1500-400 cm^{-1} .

Uma comparação entre DRX de [V,Al]-MCM-22, [Al]-MCM-22 calcinado e VO-[Al]-MCM-22 pode ser observada na Fig. 14. A amostra VO-[Al]-MCM-22 apresenta um perfil semelhante ao do [Al]-MCM-22 SAR=60 de partida (largura de picos semelhante), porém os picos apresentam uma redução de intensidade. O procedimento de troca iônica do VO^{2+} em meio ácido reduz, portanto, a cristalinidade da amostra que, comparativamente ao [V,Al]-MCM-22, é de 66%. A perda da cristalinidade neste caso só pode estar ligado ao procedimento de troca iônica utilizado, e não a uma grande incorporação de íons VO^{2+} na rede, uma vez que a quantidade de vanádio incorporado neste material é baixa, como será mostrado adiante.

Ao contrário, a amostra [V,Al]-MCM-22 calcinada apresenta um maior grau de cristalinidade em comparação com o [Al]-MCM-22, 100% e 78% respectivamente. A presença de heteroátomos além do alumínio no [Al]-MCM-22 parece, portanto, promover um maior grau de cristalinidade como já foi observado para o próprio alumínio [7].

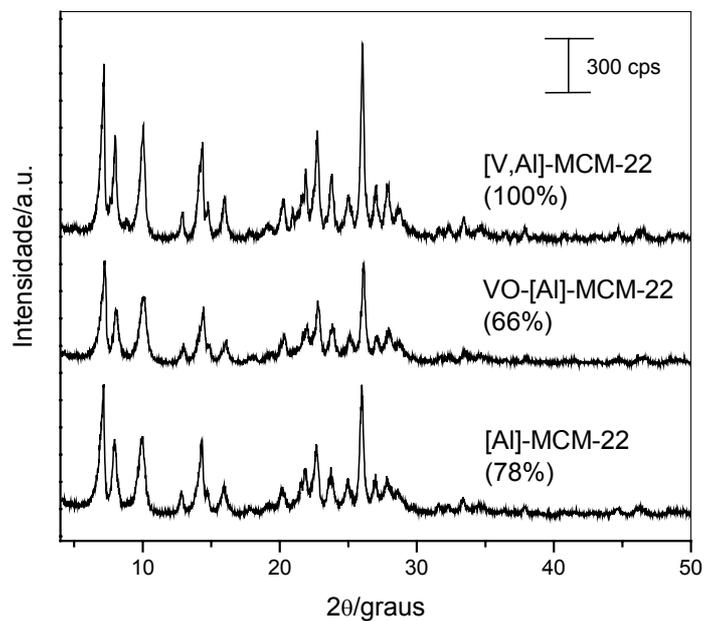


Fig. 14: DRX de [V,Al]-MCM-22 SAR=40, VO-[Al]-MCM-22 SAR=42 preparado em pH=1,6 e de [Al]-MCM-22 SAR=60, com cristalinidades de 100%, 66% e 78%, respectivamente.

3.2. Caracterizações

Para as etapas subseqüentes deste trabalho foram utilizados os materiais aluminossilicatos e vanadoaluminossilicatos listados na Tabela 3.

Tabela 3: Materiais utilizados nas etapas de caracterizações e catálise neste trabalho.

	tempo de síntese	troca iônica
H-[Al]-MCM-22	10 dias	H ⁺
Na-[Al]-MCM-22	10 dias	Na ⁺
K-[Al]-MCM-22	10 dias	K ⁺
[V,Al]-MCM-22	8 dias	-
H-[V,Al]-MCM-22	8 dias	H ⁺
Na-[V,Al]-MCM-22	8 dias	Na ⁺
K-[V,Al]-MCM-22	8 dias	K ⁺
VO-[Al]-MCM-22	10 dias	VO ²⁺

3.2.1. Difractometria de Raios-X (DRX) com Aquecimento *in situ*

Estudo de DRX do [V,Al]-MCM-22 obtido em 8 dias, recém-sintetizado e calcinado, com aquecimento *in situ*, foi realizado para a avaliação da estabilidade térmica deste material. Os difratogramas obtidos em temperaturas que variaram da temperatura ambiente até 1100°C podem ser vistos na Fig. 15.

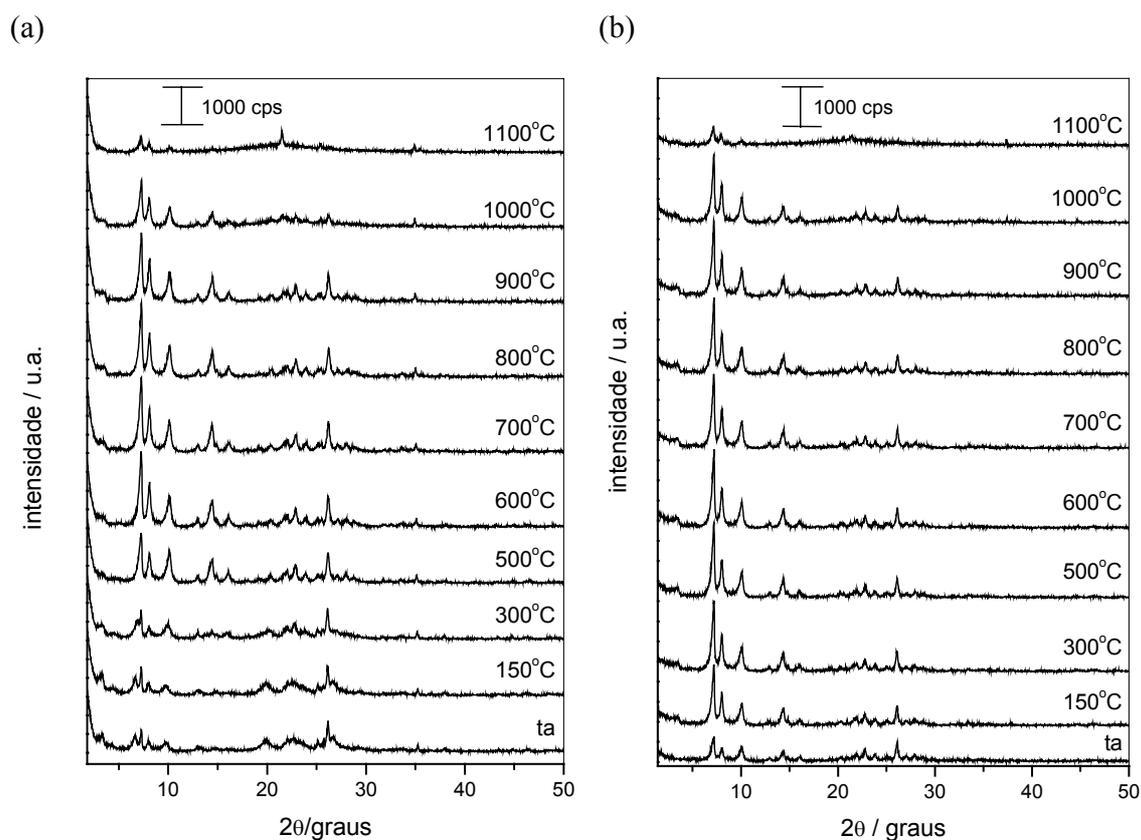


Fig. 15: DRX obtido em diferentes temperaturas da amostra [V,Al]-MCM-22 (a) recém-sintetizada e (b) calcinada.

Nas curvas da amostra recém-sintetizada (Fig. 15a) observa-se a diminuição dos picos correspondentes a material lamelar, em aproximadamente 3,3 e 6,6° 2θ (001 e 002) com o aumento de temperatura. A permanência de um pequeno pico, largo e fraco na região de aproximadamente 3,3-3,6° 2θ mesmo em temperaturas maiores que 500°C pode indicar que a condensação das lamelas do [V,Al]-MCM-22 não foi completa – o que já havia sido

observado para [Al]-MCM-22 com SAR > 30 [9]. A 1000°C observa-se diminuição de intensidade dos picos, e a 1100°C ocorre o colapso quase total da estrutura. Nas curvas da amostra calcinada (Fig. 15b) observa-se a permanência dos principais picos de difração do [V,Al]-MCM-22 em até 1000°C. A 1100°C, assim como para a amostra recém-sintetizada, o colapso da estrutura é quase total. Estes dados são importantes para a utilização do [V,Al]-MCM-22 nas reações de desidrogenação oxidativa, porque elas ocorrem a ~600°C.

3.2.2. Análise Elementar

Os resultados de análise elementar obtidos para as amostras de [Al]-MCM-22 e [V,Al]-MCM-22 calcinados e/ou trocados estão relatados na Tabela 4.

Tabela 4: Concentração de elementos nas amostras, determinada por análise elementar.

	%V ₂ O ₅ (m/m)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /V ₂ O ₅	Al/V	Na/Al	K/Al
H-[Al]-MCM-22	-	60	-	-	0,02	-
Na-[Al]-MCM-22	-	62	-	-	0,28	-
K-[Al]-MCM-22	-	69	-	-	0,04	0,89
[V,Al]-MCM-22	0,57	40	473	12	0,09	-
H-[V,Al]-MCM-22	0,25	30	1036	35	0,02	-
Na-[V,Al]-MCM-22	0,27	34	999	30	0,20	-
K-[V,Al]-MCM-22	0,22	47	1252	26	0,02	0,47
VO-[Al]-MCM-22	0,14	42	1886	45	0,02	-

Observa-se na Tabela 4 que o Na-[Al]-MCM-22 possui 28% de seus átomos de Al compensados por íons Na⁺ enquanto que o K-[Al]-MCM-22 possui 89% dos átomos de Al compensados por íons K⁺. Conclui-se, deste modo, que o procedimento de troca iônica é muito mais eficiente para íons K⁺ que para íons Na⁺. No caso de zeólitos que possuem baixos teores de alumínio, como é o caso do [Al]-MCM-22, a carga negativa da rede é baixa e o material é hidrofóbico. Para cátions de mesma carga, quanto maior for o volume do íon desidratado, mais fraco será o seu campo elétrico em solução e, como consequência, menor será o seu grau de hidratação. Desse modo, quando hidratado, o íon Na⁺ possui diâmetro iônico de 5,52 Å e o K⁺ de 4,64 Å. Além disso, em zeólitos hidrofóbicos ocorre a preferência por cátions menos hidrofílicos, isto é, que estão menos hidratados em solução,

como é o caso do K^+ em relação ao Na^+ [114]. A mesma análise é válida para o [V,Al]-MCM-22 trocado com Na^+ e K^+ . Neste caso, porém, a troca com K^+ , que foi de 47%, não foi tão efetiva quanto no caso do [Al]-MCM-22 (89%).

Outro dado interessante é que o H-[V,Al]-MCM-22 e o Na-[V,Al]-MCM-22 apresentam SAR muito menores que o H-[Al]-MCM-22 e Na-[Al]-MCM-22 (Tabela 4), sendo que as quantidades de vanádio nos géis de síntese dos materiais iniciais foram idênticas em todos os casos. A presença de vanádio no gel de síntese parece, portanto, facilitar a incorporação de alumínio na rede.

3.2.3. Espectroscopia Eletrônica por Refletância Difusa na Região do UV-Vis

A Fig. 16 apresenta espectros UV-vis de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado e calcinado.

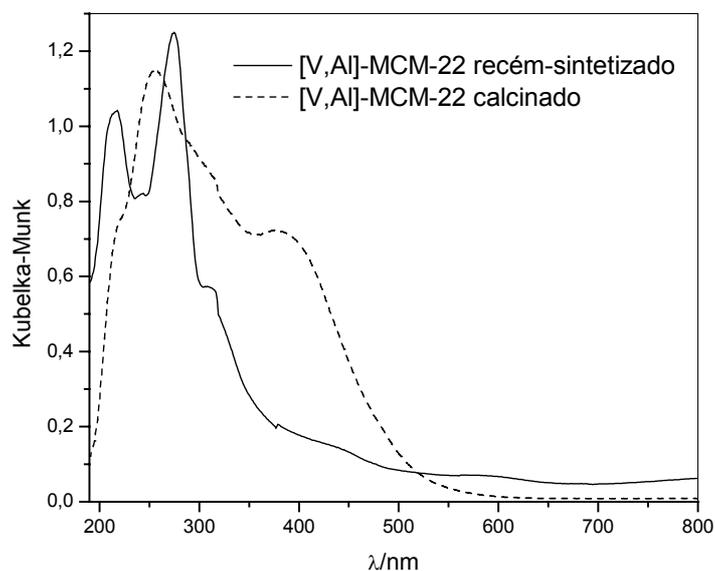


Fig. 16: Espectros UV-vis em ar de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado e calcinado.

Duas bandas principais, em 215 e em 275 nm, uma banda larga em 400-500 nm e uma absorção larga e fraca na região entre 500-800 nm estão presentes no espectro da amostra recém-sintetizada. Todas essas absorções são modificadas após a calcinação da amostra: as

bandas em 215 e em 275 nm e a absorção em 500-800 nm desaparecem, enquanto que bandas largas e sobrepostas em 256 e em 380 nm com ombros em 220 e em 320 nm se formam.

A intensidade total e a complexidade do espectro do [V,Al]-MCM-22 calcinado são drasticamente reduzidas após troca iônica com íons H^+ , Na^+ e K^+ (Fig. 17). Nos espectros das amostras trocadas, de fato, duas bandas principais distintas podem ser observadas em 215 e em 245 nm, bem como um ombro em 320 nm. Observa-se também que, quando maior o grau de troca com íons alcalinos, menor a intensidade da banda em 215 nm. Na amostra K-[V,Al]-MCM-22, de fato, essa banda é observada apenas como um ombro e está deslocada para menores comprimentos de onda (Fig. 17). Esta observação pode sugerir que a banda em 215 nm esteja relacionada à presença de íons de vanádio em posição de troca iônica em geometria tetraédrica menos distorcida, que podem ser substituídos pelos íons alcalinos durante o processo de troca.

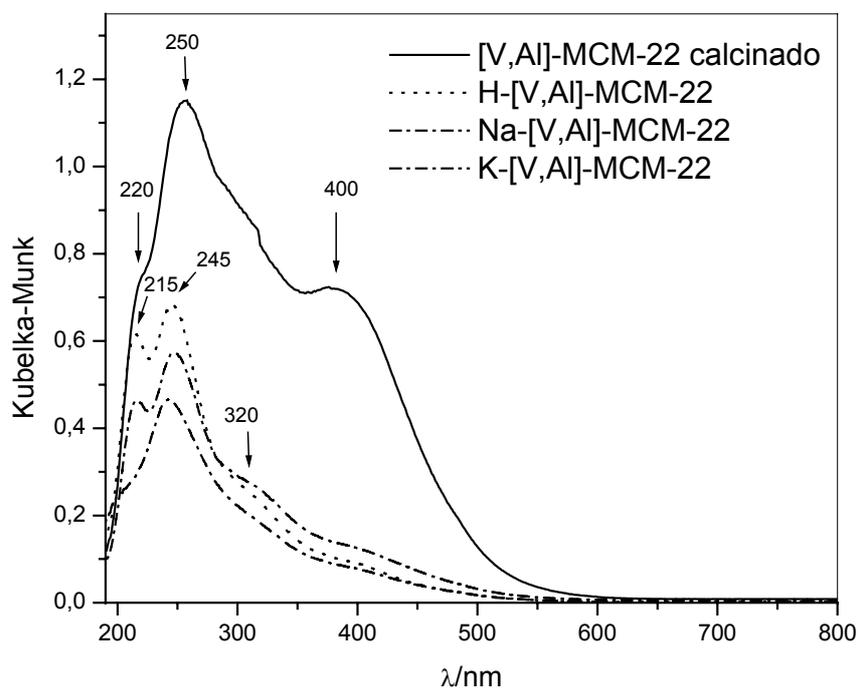


Fig. 17: Espectros UV-vis em ar de [V,Al]-MCM-22 calcinado, H-[V,Al]-MCM-22, Na-[V,Al]-MCM-22 e K-[V,Al]-MCM-22.

Dados conflitantes foram relatados na literatura no que diz respeito à interpretação de espectros UV-vis para peneiras moleculares que contêm vanádio em suas estruturas. [55,57,60,115]. Em geral, bandas entre 200 e 320 nm são atribuídas à transição de carga de oxigênio para V^{5+} (tetraédricos ou penta-coordenados); quanto mais regular a geometria tetraédrica, menor é o comprimento de onda da banda [60]. Bandas entre 320 e 400 nm são atribuídas tanto a agregados de óxido de vanádio $(VO_{2.5})_x$ quanto a espécies octaédricas isoladas; transições d-d de V^{4+} são geralmente observadas como uma banda larga e fraca na região entre 500 e 700 nm.

[V]-ZSM-5 recém-sintetizado preparado a partir de $VOSO_4$, por exemplo, apresentou uma absorção com máximo em torno de 210 nm que foi atribuída principalmente a V^{5+} tetraédrico; a concentração de V^{4+} encontrada foi muito baixa nessa amostra, como comprovado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia paramagnética de elétrons (EPR) [60]. O espectro do [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado é bastante diferente (Fig. 16). Duas absorções estão presentes em posições semelhantes às encontradas no espectro do $VOSO_4$ com intensidades também semelhantes [57]. Ademais, embora fraca e larga, a banda relativa às transições d-d de V^{4+} foram observadas em 500-800 nm. A literatura mostra que a quantidade de V^{4+} em relação ao vanádio total nas amostras preparadas a partir de $VOSO_4$ é pequena [57,60].

O EPR de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado (Fig. 18a, curva tracejada) revelou a presença de íons V^{4+} , como já havia sido observado anteriormente para zeólitos contendo vanádio em sua forma recém-sintetizada [57,60]. No espectro observado para a amostra recém-sintetizada (Fig. 18b), tem-se um sinal largo ($S = 1$) centrado em 3553 G, superposto ao sinal usual de compostos de vanádio (IV) de configuração d^1 , com estrutura hiperfina característica ($2I+1=15$ linhas). A amostra calcinada (Fig. 18a, curva cheia) apresentou espectro de linha base idêntico ao do tubo de quartzo vazio (Fig. 18a, curva pontilhada), nas mesmas condições de medida. Portanto, nesta amostra o vanádio deve estar exclusivamente em estado de oxidação (V), de acordo com resultados obtidos anteriormente [57,60].

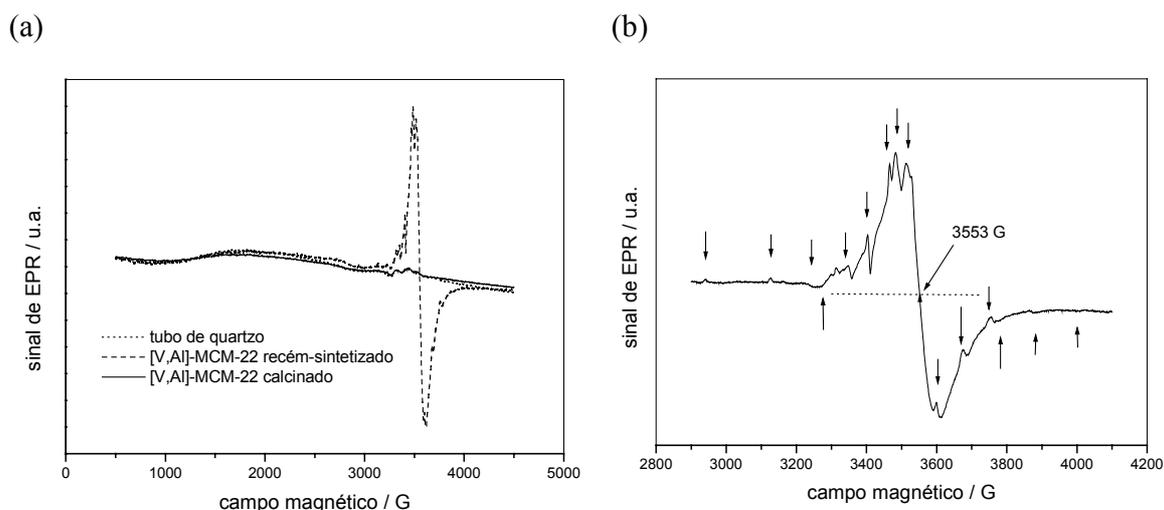


Fig. 18: EPR de amostras de [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizada (curva tracejada), calcinada (curva cheia) e do tubo de quartzo utilizado para a medida (curva pontilhada) (a) e aumento da região do sinal referente a vanádio (IV) da amostra recém-sintetizada (b).

Pelo menos três bandas diferentes devido a transições de transferência de carga de oxigênio a V^{5+} (220, 256 e 320 nm) podem ser observadas no espectro do [V,Al]-MCM-22 calcinado. Essa atribuição é consistente com o fato de que sinais de EPR de íons V^{4+} estejam completamente ausentes nas amostras calcinadas (Fig. 18). A presença da banda intensa em ~ 400 nm (Figs. 16 e 19) deve ser quase que exclusivamente devida à existência de espécies hidratadas (como por exemplo, espécies octaédricas de vanádio) uma vez que essa absorção praticamente desaparece após tratamento em vácuo (Fig. 19), e apenas uma banda fraca pode ser observada após o tratamento, que deve ser devida a *clusters* de óxido de dimensões reduzidas. Espécies hidratadas são extraídas do [V,Al]-MCM-22 calcinado após troca iônica, como sugerido pela diminuição da absorção em 300-400 nm (Fig 17). Correspondentemente, as amostras extraídas apresentaram uma concentração de vanádio aproximadamente 50% menor que a amostra calcinada (Tabela 4). De fato, se esperaria que as espécies que pudessem ser extraídas mais facilmente fossem aquelas com maior disponibilidade para coordenar moléculas de água, isto é, espécies mais fracamente ligadas à rede zeolítica.

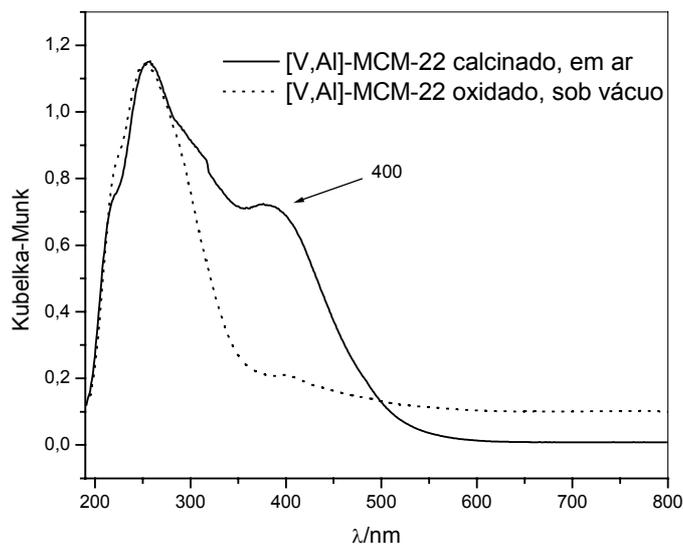


Fig. 19: Espectros UV-vis em ar de [V,Al]-MCM-22 calcinado e em vácuo de [V,Al]-MCM-22 calcinado e oxidado a 580°C.

A Fig. 20 apresenta espectros UV-vis de amostras de [V,Al]-MCM-22, H-[V,Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22 submetidas a um procedimento de oxidação a 580°C e subsequentemente a uma redução a 500°C; em ambos os tratamentos as amostras foram evacuadas em alta temperatura (250 e 500°C, respectivamente) antes do registro dos espectros.

No espectro do [V,Al]-MCM-22 oxidado (Fig. 20a) uma absorção larga, com máximo em 250 nm, está presente, bem como ombros em 220 e em 270-300 nm, além de uma banda fraca em cerca de 400 nm. Após redução, o espectro do [V,Al]-MCM-22 diminui em intensidade. Essa diminuição pode ser verificada quantitativamente, pelo cálculo das áreas dos espectros na região de 190-350 nm e é de 30%, o que significa que esta é aproximadamente a porcentagem de espécies redutíveis da amostra. O gráfico correspondente à subtração entre o espectro da amostra oxidada e reduzida (Fig. 20a, linha tracejada) dá uma indicação das espécies redutíveis presentes na amostra, e estas absorvem especialmente em comprimentos de onda maiores (cerca de 300 nm). Observa-se, também, no espectro da amostra reduzida, uma absorção muito larga, referente às transições d-d de V^{4+} , em 500-800 nm. Este comportamento pode ser descrito em termos de transformação

dos íons tetraédricos de V^{5+} distorcidos em espécies V^{4+} (Esquema 1) [60]. Esta transformação é reversível e a intensidade da transferência de carga de V^{5+} a oxigênio é quase que completamente restabelecida após reoxidação da amostra.

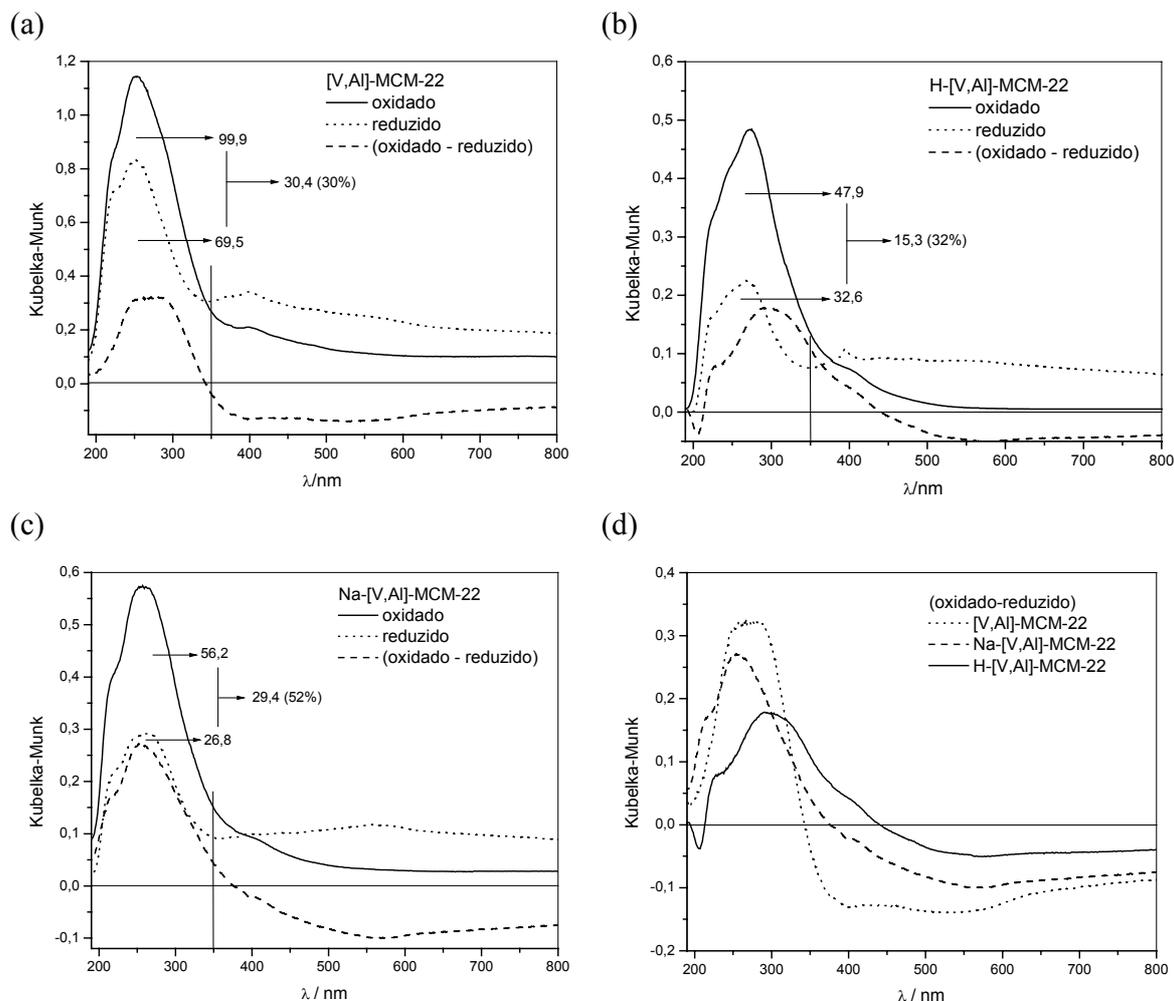
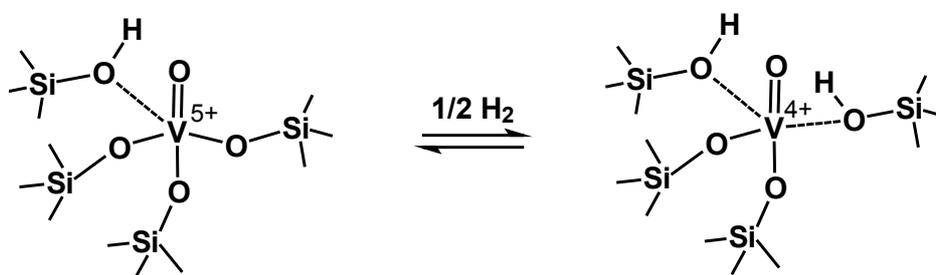


Fig. 20: Espectros UV-vis sob vácuo de [V,Al]-MCM-22 (a), H-[V,Al]-MCM-22 (b) e Na-[V,Al]-MCM-22 (c) em suas formas oxidadas e reduzidas e a subtração entre cada dupla de espectros e (d) as curvas de subtração das três amostras.

A amostra H-[V,Al]-MCM-22 (Fig. 20b) apresentou um comportamento redox semelhante ao do [V,Al]-MCM-22 de partida (Fig. 20a). É importante notar, entretanto, que a forma do espectro do H-[V,Al]-MCM-22 oxidado é diferente daquela do [V,Al]-MCM-22 oxidado. O primeiro possui, de fato, uma absorção mais larga com máximo em 275 nm, posição na qual íons de V^{5+} tetraédricos distorcidos absorvem. No caso do H-[V,Al]-MCM-22 ocorre,

após redução, uma diminuição de 32% na área do espectro, o que indica uma porcentagem semelhante àquela encontrada para o [V,Al]-MCM-22. Porém, a quantidade absoluta de espécies redutíveis é bem menor para o H-[V,Al]-MCM-22 (30,4 do [V,Al]-MCM-22 contra 15,3 do H-[V,Al]-MCM-22). A subtração entre os espectros da amostra oxidada e reduzida mostra, como para o [V,Al]-MCM-22, que a maior parte das espécies redutíveis absorve em aproximadamente 300 nm o que indica, novamente, que as espécies mais distorcidas são as que se reduzem mais facilmente e que serão, portanto, mais interessantes para reações de oxidação.



Esquema 1

A amostra Na-[V,Al]-MCM-22 (Fig. 20c) foi a que apresentou a maior diminuição na área do espectro após o processo de redução, 52%. Em termos absolutos, as espécies redutíveis do Na-[V,Al]-MCM-22 estão em quantidade quase igual às do [V,Al]-MCM-22 (30,4 do [V,Al]-MCM-22 contra 29,4 do Na-[V,Al]-MCM-22), o que indica que esse material pode apresentar ótimos resultados de catálise.

Espectros UV-vis do VO-[Al]-MCM-22 podem ser observados na Fig. 21. Na Fig. 21a estão dispostos os espectros da amostra obtida após a troca iônica com VOSO_4 antes de passar por qualquer tratamento térmico (recém-preparada), e após ser tratada a 300 e a 500°C. O espectro da amostra oxidada sob O_2 a 580°C também pode ser visto. Na Fig. 21b estão dispostos os espectros da amostra oxidada, bem como da amostra reduzida, e a subtração entre os dois espectros.

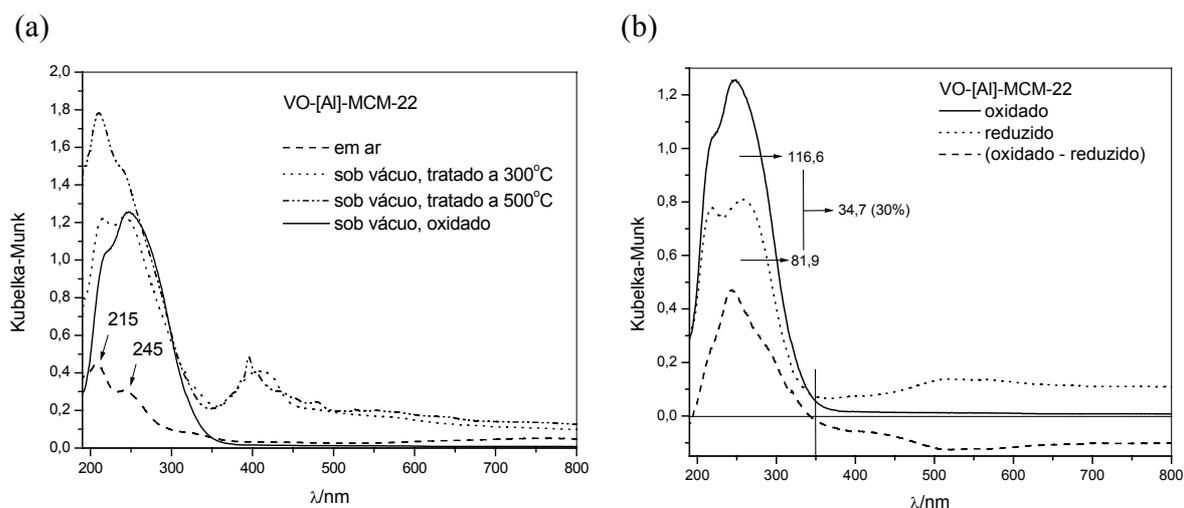
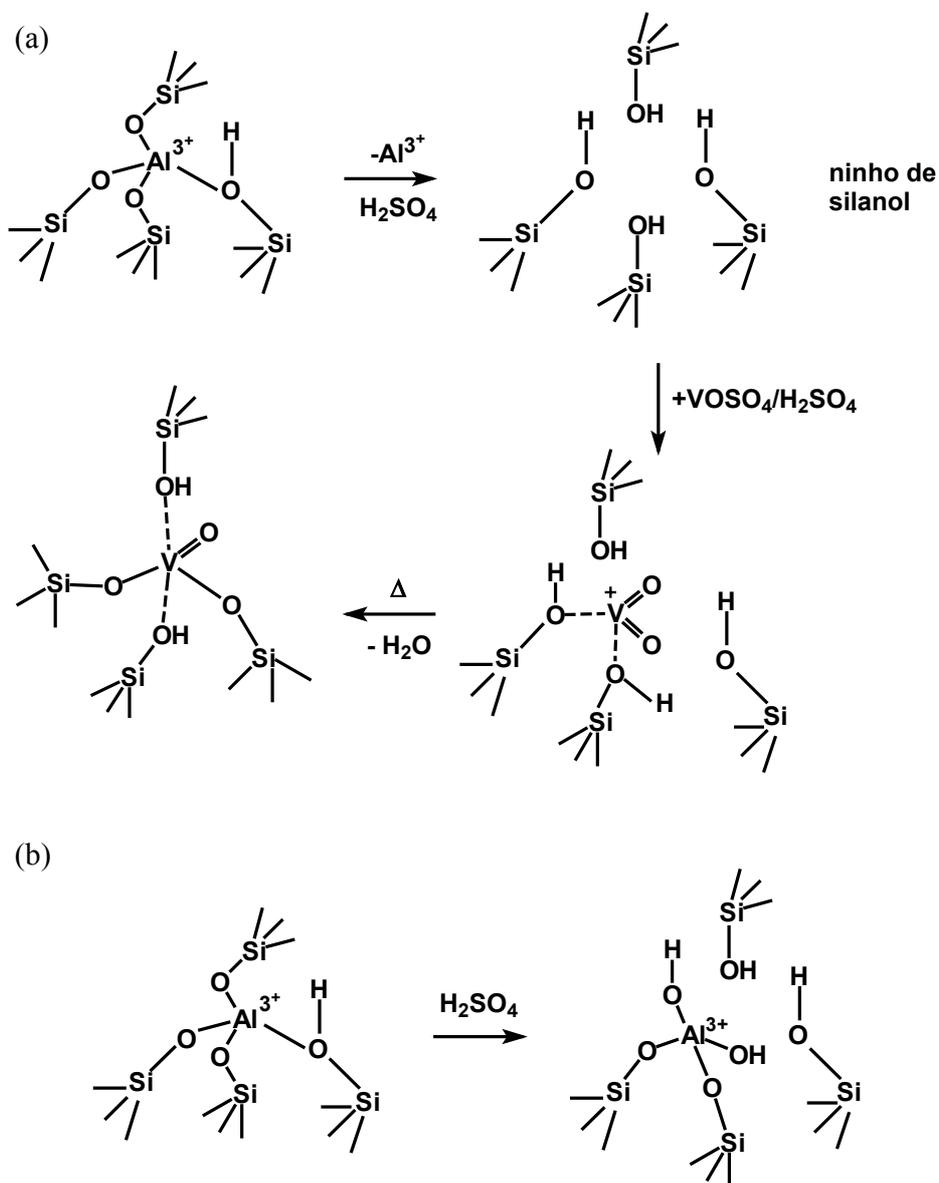


Fig. 21: Espectros UV-vis de VO-[Al]-MCM-22 (a) sob ar e submetido a tratamentos a 300 e 500°C e oxidado a 580°C, sob vácuo e (b) oxidado a 580°C e reduzido a 500°C, sob vácuo e a subtração entre os espectros da amostra oxidada e reduzida.

VO-[Al]-MCM-22 recém-preparado apresenta bandas distintas em 215 e em 245 nm, um ombro em 320 nm e uma banda larga entre 500 e 800 nm típica de transições d-d de V^{4+} [57] (Fig 21a). Transições de transferência de carga de oxigênio para V^{4+} devem também contribuir para a absorção na região de 200-300 nm, e isto faz com que a detecção dos íons V^{5+} , que foram encontrados de forma abundante no VO-ZSM-5 [60], seja dificultada. Além dos sítios de troca iônica, existe também a possibilidade de substituição de V^{4+} (e/ou de V^{5+}) no lugar de átomos de Al, como já foi observado para o zeólito β (Esquema 2a) [60].

Neste caso, porém, existem indicações de que os íons de vanádio não substituam os de alumínio, uma vez que após o processo de troca iônica a SAR do material diminui, isto é, sua quantidade de silício é diminuída em relação à quantidade de alumínio (Tabela 4). Deve ocorrer, portanto, a lixiviação de espécies silanol terminais pela presença do ácido sulfúrico. No VO-[Al]-MCM-22 os íons de vanádio devem estar então presentes ou na forma de VO^{2+} em sítios de troca ou diretamente ligados a espécies Si-O⁻ terminais. De fato, a maior intensidade relativa da banda em 215 nm, quando em comparação ao [V,Al]-MCM-22 calcinado (Fig. 17) sugere que o VO-[Al]-MCM-22 recém-preparado possui uma maior quantidade de íons de vanádio em posição de troca iônica, em geometria tetraédrica pouco distorcida. Uma outra possibilidade é ainda a coordenação de espécies VO^{2+} em

sítios Al-OH parcialmente extra-estruturais que podem ser formadas em meio ácido (Esquema 2b).



Esquema 2

Observa-se, após tratamento a 300°C (Fig. 21a), o aparecimento de uma banda em ~ 400 nm, que se torna mais fina após tratamento a 500°C . Esta banda deve estar relacionada à decomposição das espécies SO_4^{2-} que pode levar à formação de óxidos de enxofre que, por sua vez, podem se ligar a algumas espécies de vanádio dando origem à banda em 400nm.

Após oxidação sob O_2 ela desaparece completamente, uma vez que todo o SO_2 é eliminado com este tratamento. Além disso, observa-se o aumento da intensidade e alteração nas intensidades relativas das bandas a 215 e 245 nm conforme o aumento da temperatura, o que indica uma mudança no ambiente no qual se encontram as espécies de vanádio, que devem estar, pelo menos em boa parte, na forma de V^{4+} . O aumento de intensidade da banda em 215 nm, além de um deslocamento para menores comprimentos de onda (~210 nm) no espectro obtido após tratamento a $500^\circ C$, devem estar relacionados à existência de V^{4+} em geometria tetraédrica pouco distorcida. Após a oxidação a $580^\circ C$, observa-se a total transformação das espécies de V^{4+} em V^{5+} , uma vez que a banda larga em 500-800 nm desaparece completamente e as demais absorções são intensificadas em relação ao espectro obtido antes do tratamento em temperatura.

O espectro do VO-[Al]-MCM-22 oxidado (Fig. 21b) é semelhante ao do [V,Al]-MCM-22 oxidado (Fig. 20a), pequenas diferenças aparecem apenas no que se refere à distribuição dos sítios de V^{5+} : o VO-[Al]-MCM-22 apresenta uma maior contribuição de espécies que absorvem em comprimentos de onda menores (por exemplo em 220-250 nm). Esta pequena diferença não afeta a redutibilidade dos sítios de vanádio da amostra que, assim como o [V,Al]-MCM-22, também sofre uma diminuição em intensidade de 30% após o processo de redução. É também importante notar que o espectro do VO-[Al]-MCM-22 oxidado não apresenta absorções em 400 nm, o que significa que agregados de óxido estão ausentes nesta amostra.

A Fig. 22 apresenta espectros UV-vis do Na-[V,Al]-MCM-22 oxidado e reduzido e após adsorção de amônia em diferentes pressões e evacuado após a adsorção, em temperatura ambiente. Adsorção de NH_3 acompanhada por UV-vis foi realizada também para as amostras H-[V,Al]-MCM-22 e VO-[Al]-MCM-22. Os resultados obtidos para essas amostras são muito semelhantes aos do Na-[V,Al]-MCM-22 e os gráficos obtidos em pressão de NH_3 e após evacuação podem ser observados no Anexo 1. É conhecido que a amônia interage com íons de vanádio [116] e que esta interação é mais intensa quanto maior for o número de oxidação do átomo de vanádio, pois quanto maior o número de oxidação, maior será o caráter aceitador de elétrons do íon e maior será a sua acidez de

Lewis. A interação da amônia com íons de vanádio nos materiais apresentados nesse trabalho foi utilizada como uma forma de se avaliar a capacidade de adsorção dos sítios redox.

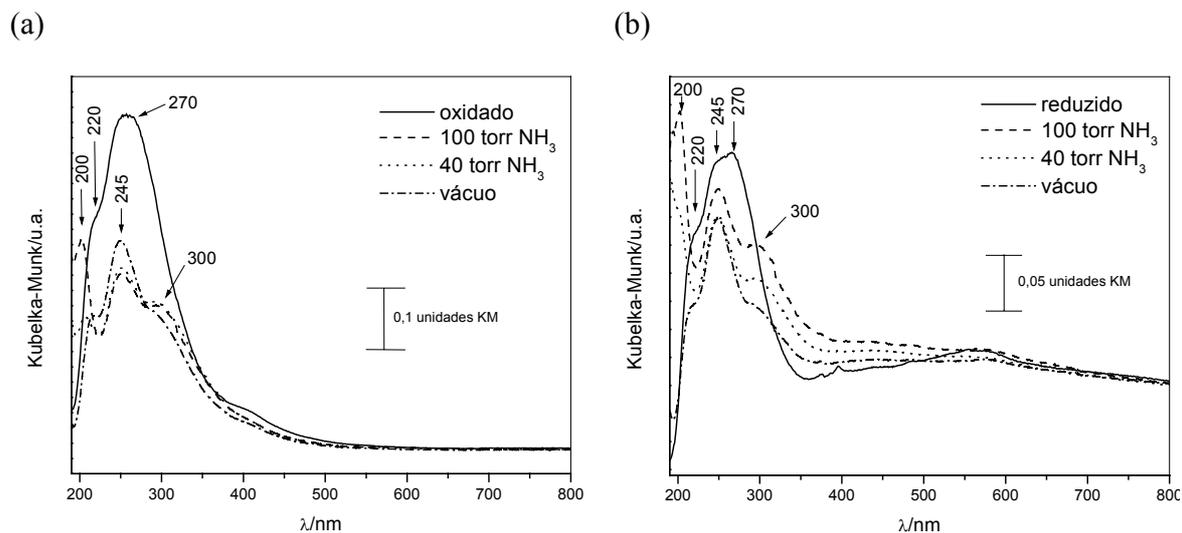
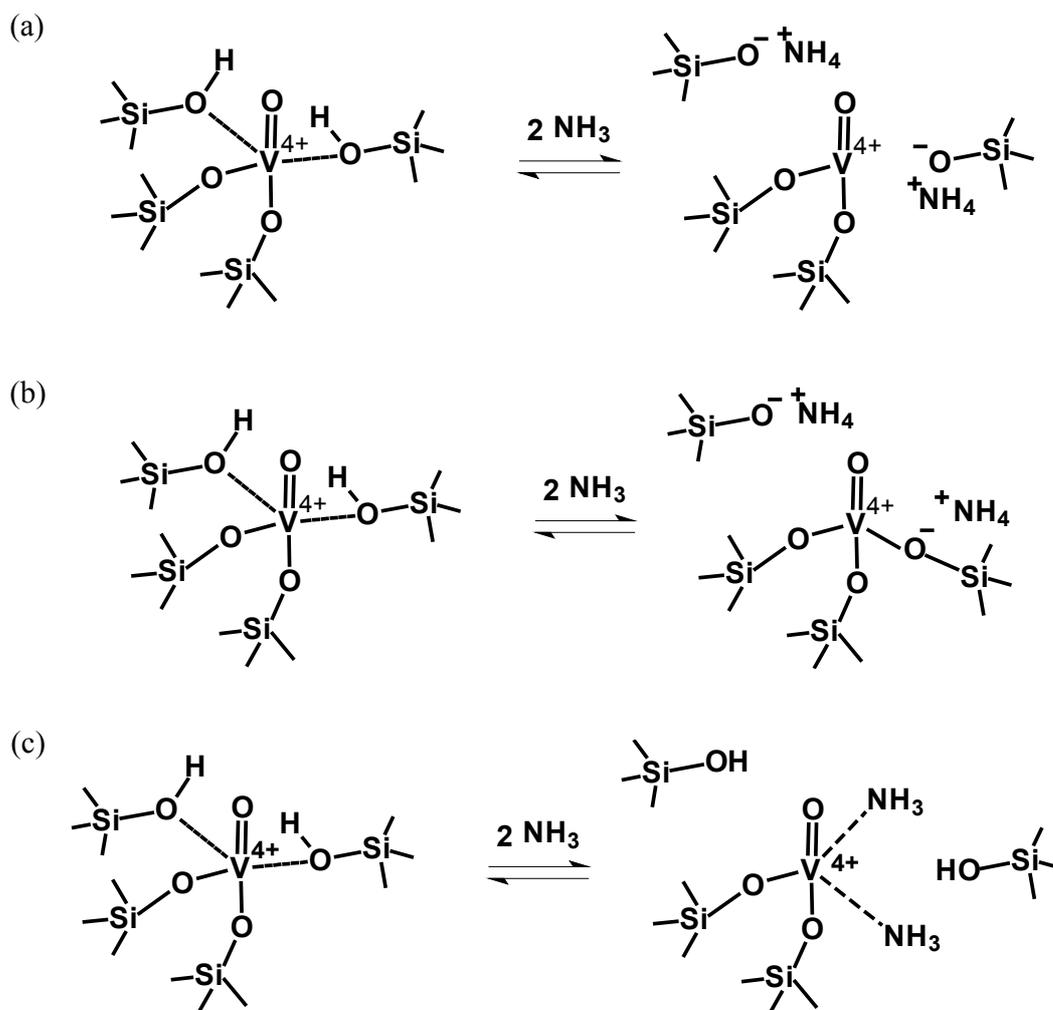


Fig. 22: Espectros UV-vis com adsorção de NH_3 de Na-[V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b).

Tanto para a amostra oxidada como para a reduzida, observa-se, após a adsorção de amônia, a diminuição do ombro em 220 nm e a manutenção da banda em 245 nm, a diminuição de algumas bandas em números de onda maiores (como por exemplo a 270 nm, mas não aquela a 300 nm), o aparecimento de uma banda intensa em 200 nm (que desaparece rapidamente com a diminuição da pressão de NH_3) e, apenas no caso da amostra reduzida, o aparecimento de uma componente em torno de 350-500 nm e ligeiras alterações na banda relativa às transições d-d de V^{4+} em 500-800 nm (Fig. 22). No caso da amostra reduzida, a banda em 200 nm é mais intensa em relação ao restante do espectro quando comparamos com o perfil obtido pela amostra oxidada. Quanto ao efeito geral da adsorção de amônia, entretanto, a amostra oxidada é aquela que sofre maior diminuição das bandas em 220 e 270 nm.

A complexidade destes espectros torna a sua interpretação muito difícil. Para se ter certeza de quais espécies se formam na presença de amônia seria necessária a utilização de

modelos teóricos, principalmente para que questões como impedimento estérico, pudessem ser avaliadas. Algumas hipóteses podem, porém, ser formuladas. Algumas sugestões de possíveis estruturas formadas pela interação da amônia com íons de vanádio na amostra reduzida estão ilustradas no Esquema 3.



Esquema 3

A formação da banda em 200 nm sugere uma modificação na geometria do átomo de vanádio. No caso da amostra reduzida, que possui a banda em 200 nm com intensidade relativa maior que a amostra oxidada, (Fig. 22b) a amônia poderia se ligar às hidroxilas próximas ao V^{4+} , diminuindo a intensidade da interação V-O e causando assim a formação de espécies menos coordenadas (Esquema 3a) que dariam origem à absorção em 200 nm.

Esse efeito já foi observado no caso das titanossilicalitas e ferrossilicalitas [117]. Uma outra possibilidade de alteração do ambiente do íon V^{4+} seria a formação de uma ligação com um grupo silanol vizinho (Esquema 3b). Também é possível que ocorra a coordenação de duas moléculas de amônia diretamente ao íon de vanádio (Esquema 3c). A adsorção de amônia em íons de vanádio que possuem dois silanóis como ligantes pode levar à formação de complexos de diversas naturezas que dependem de qual interação prevalece. Se a amônia se liga ao próton de um silanol que interage com o vanádio então se formará o íon amônio e a ligação V-O-Si se reforça (Esquemas 3a e 3b). Se a amônia se liga ao vanádio, ela fará com que um grupo silanol se desloque e, portanto, a hidroxila não será um ácido suficientemente forte para formar íons amônio (Esquema 3c). Estes dois processos são em geral competitivos, mas podem ocorrer sobre a mesma espécie de vanádio se dois grupos silanol estiverem ligados de maneiras diferentes ao íon de vanádio, isto é, se os comprimentos de ligação das duas ligações $V\cdots(H)O-Si$ forem diferentes, o que implica em diferentes valores de acidez para esses dois grupos.

3.2.4. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

3.2.4.1. Com Adsorção de NH_3

Na tentativa de melhor entender a interação da amônia com os diversos possíveis sítios ácidos nos vanadoaluminossilicatos foi realizado um estudo de adsorção de amônia, acompanhado por espectroscopia FTIR. A amônia é uma molécula sonda geralmente utilizada para a caracterização de sítios ácidos em sólidos, porém a interpretação dos espectros obtidos por essa técnica é bastante complexa, uma vez que a ligação dessa molécula-sonda à estrutura depende do sítio de ligação e da dimensão da cavidade zeolítica em que se encontra. Segundo Zecchina *et al.* [84] o íon amônio, formado pela ligação de NH_3 com um hidrogênio ácido estrutural de um zeólito, pode estar monodentado (Fig. 23b, simetria C_{3v}), bidentado (Fig. 23c, C_{2v}), tridentado (Fig. 23d e d', C_{3v} ou C_s) ou tetradentado (C_s). Estas estruturas estão representadas na Fig. 23. Sabe-se que as paredes

dos zeólitos, carregadas negativamente, estabilizam preferencialmente as estruturas bidentada e tridentada [84].

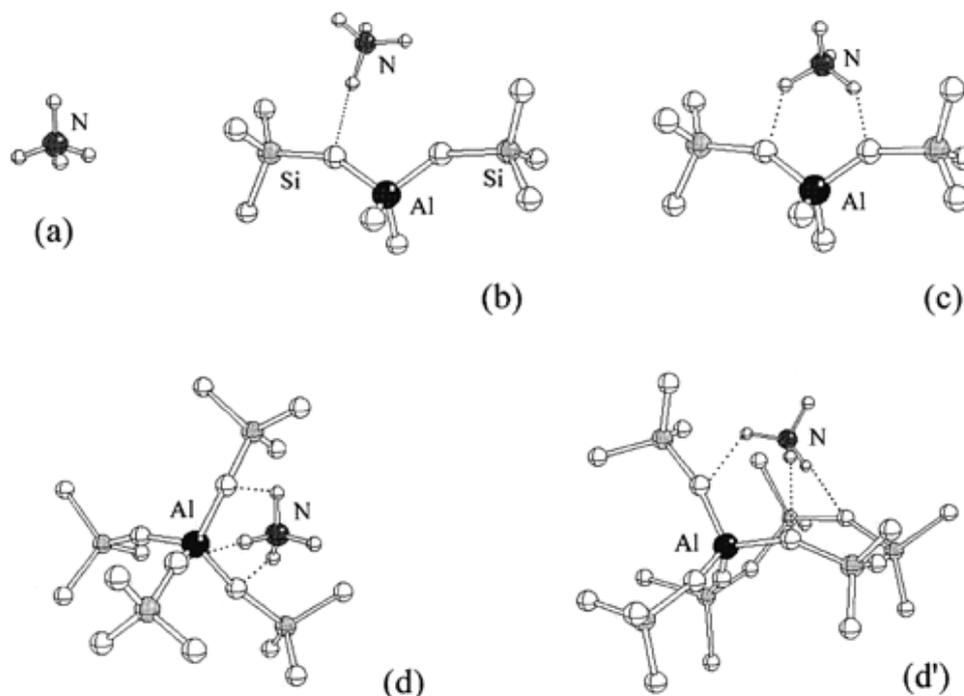


Fig. 23: Representação das estruturas formadas pelo íon NH_4^+ segundo Zecchina *et al* [84]: (a) NH_4^+ livre; (b) NH_4^+ monodentado (simetria C_{3v}); (c) NH_4^+ bidentado (simetria C_{2v}); (d) NH_4^+ tridentado (simetria C_{3v}); (d') NH_4^+ tridentado (simetria C_s ou C_1).

Na Fig. 24 podem ser observados os espectros das amostras H-[Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22 reduzida e oxidada na presença de 20 Torr de NH_3 (curvas a, c e e) e após a evacuação (curvas b, d e f). Foram subtraídos, destes espectros, aqueles das respectivas amostras desidratadas sob vácuo, antes da adsorção de NH_3 , para que fossem eliminadas as bandas referentes ao zeólito e isoladas apenas as bandas referentes à NH_3 adsorvida. Na Fig. 24A estão apresentados os espectros referentes à região de estiramentos O-H de hidroxilas (sítios de Brønsted). Na seção B é mostrada a região do espectro na qual absorvem as deformações das ligações H-N-H do NH_4^+ e da amônia adsorvida. Os espectros das amostras desidratadas antes da adsorção, e dos quais foram subtraídos os espectros com NH_3 adsorvida, podem ser observados na Fig. 24A, na região de 3800-3500

cm^{-1} (curvas g, h e i). Espectros obtidos nessa região, para amostra desidratada, serão analisados com mais profundidade na análise de [V,Al]-MCM-22.

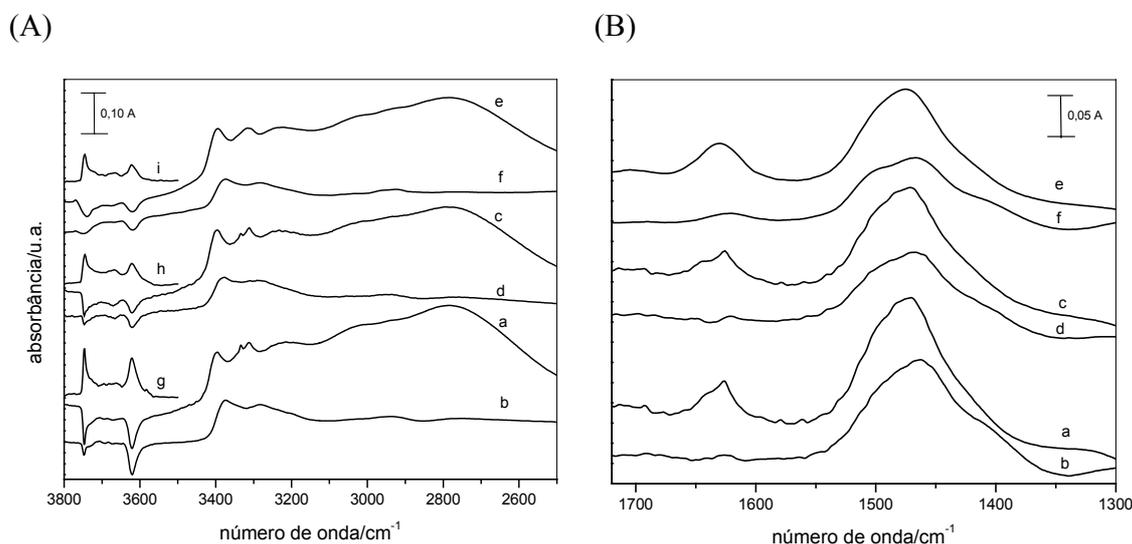


Fig. 24: Espectros FTIR em diferença após a adsorção de 20Torr de amônia na região de hidroxilas (A) e na região de deformações N-H de NH_4^+ (B) de H-[Al]-MCM-22 (a), Na-[V,Al]-MCM-22 oxidado (c) e reduzido (e) e após evacuação (b, d e f, respectivamente); as linhas g, h e i em (A) correspondem aos espectros das respectivas amostras antes da adsorção de amônia, em vácuo.

Nos espectros na região de hidroxilas (Fig. 24A), é possível observar duas bandas negativas, em 3750 e 3620 cm^{-1} , referentes às hidroxilas de sítios de Si-OH terminais e de Al(OH)Si respectivamente (curvas a, c e e) [79,84], que podem ser melhor vistas nos espectros das amostras desidratadas antes da adsorção (curvas g, h e i). Após a evacuação das amostras (curvas b, d e f), a banda negativa em 3750 cm^{-1} diminui devido à ligação fraca entre a amônia e os sítios Si-OH pouco ácidos. A banda negativa em 3620 cm^{-1} se mantém com a mesma intensidade negativa, pois os sítios de hidroxilas em ponte têm caráter bem mais ácido e formam uma ligação mais efetiva com a amônia. Observa-se ainda a presença de uma banda larga negativa na região de 3680- 3690 cm^{-1} , referente aos sítios Al-OH parcialmente extra-estruturais [79]. Entre 3500 e 2500 cm^{-1} observa-se, após a adsorção, o aparecimento de um conjunto de bandas largas e sobrepostas, referentes à interação de NH_3 com os sítios ácidos do material (curvas a, c, e). Após a evacuação das amostras (curvas b, d, f), a maior parte dessas bandas desaparece. As bandas em 3380 e 3280 cm^{-1} , que permanecem após a evacuação, referem-se à ligação da NH_3 a sítios ácidos

fortes, como Al(OH)Si e serão eliminadas por decomposição do aduto ácido-base com a elevação da temperatura. Na região de deformações N-H de NH_4^+ (Fig. 24B), observa-se, para todas as amostras, o aparecimento de um tripleto na região de 1550-1350 cm^{-1} e de um grupo de menor intensidade na região de 1750-1600 cm^{-1} .

Para melhor entendimento da atribuição das bandas formadas pela interação da amônia com a estrutura do [Al]-MCM-22, estão apresentados, nas Figs. 25 e 26, os espectros FTIR em diferença de adsorção de amônia em diferentes pressões na amostra H-[Al]-MCM-22, na região de 3500 a 1350 cm^{-1} . Na Fig. 25 estão apresentados os espectros obtidos a altas pressões de NH_3 (entre 54 e 0,25 Torr) e na Fig. 26 aqueles obtidos a baixas pressões (menores que 0,1 Torr). A amostra Na-[V,Al]-MCM-22 apresentou perfil muito semelhante.

A atribuição das bandas observadas nos espectros das Figs. 24, 25 e 26 está relacionada na Tabela 5. Em altas pressões (Fig. 25), além dos modos referentes à ligação N-H de NH_4^+ , é possível observar a formação de bandas referentes à ligação N-H presente em NH_3 coordenada a íons NH_4^+ formando dímeros N_2H_7^+ e oligômeros $\text{N}_2\text{H}_7^+ \cdot n\text{NH}_3$. Estes complexos dão origem a diversas bandas na região entre 3500 e 2500 cm^{-1} e a deformação em 1700 cm^{-1} (Tabela 5). Quando os dímeros ou oligômeros estão presentes, o NH_3 que se liga ao NH_4^+ formalmente ligado a um sítio ácido está *fracamente ligado* ao retículo. Já o NH_4^+ formado pela ligação de um NH_3 a um sítio ácido da estrutura se encontra *ligado* à mesma. Tanto para o NH_3 fracamente ligado como para o NH_4^+ podem ser observadas bandas referentes tanto à ligação N-H envolvida como quanto à ligação N-H não envolvida diretamente em ligações.

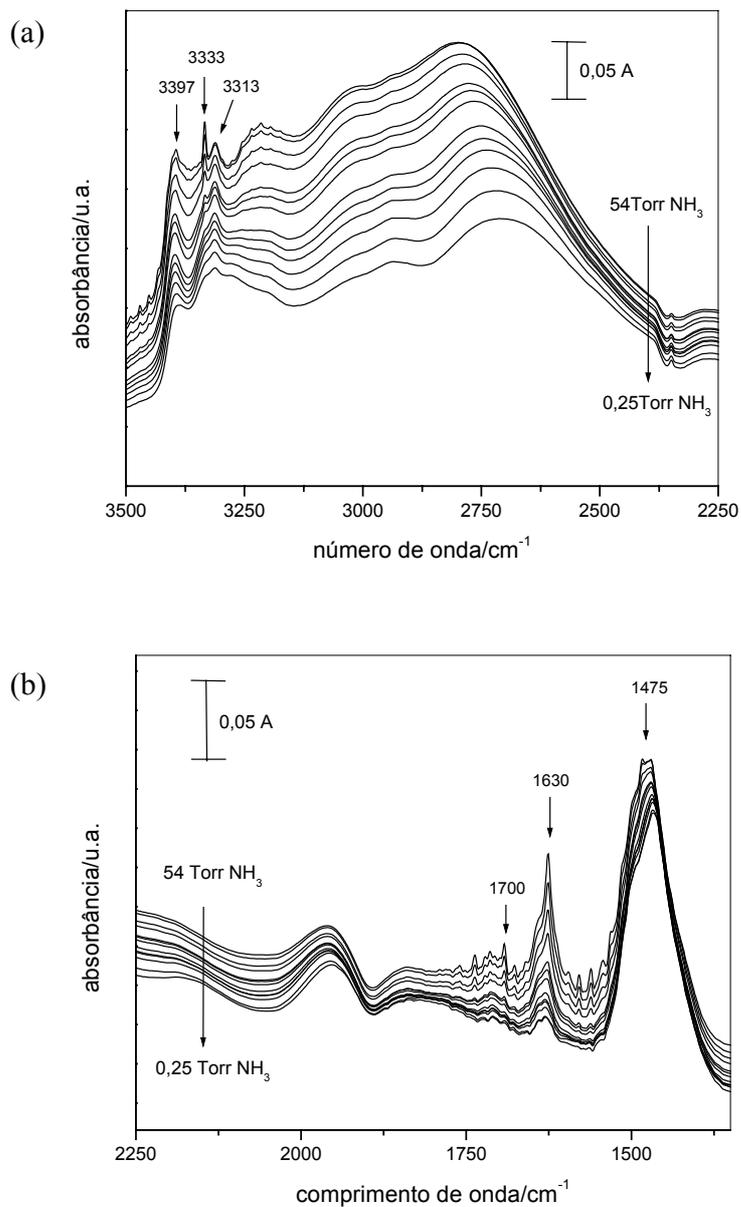


Fig. 25: Espectros FTIR em diferença de H-[Al]-MCM-22 após a adsorção de amônia em altas pressões na região de hidroxilas (a) e de NH₄⁺ (b).

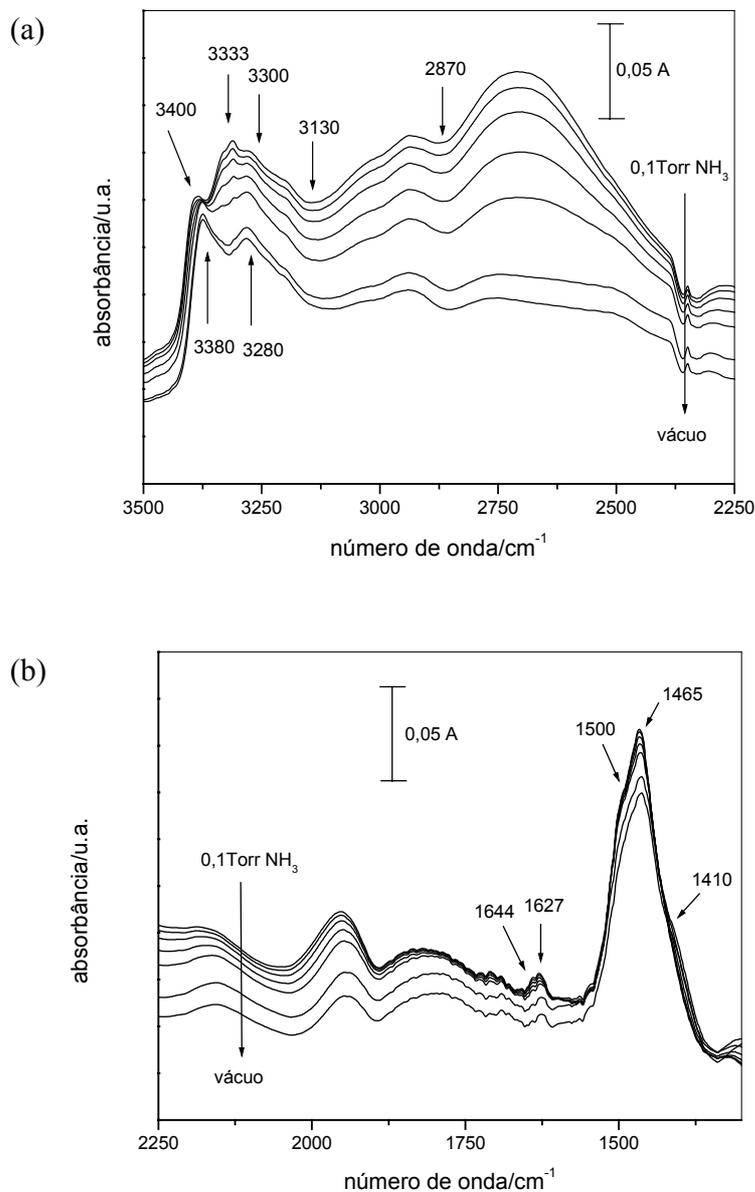


Fig. 26: Espectros FTIR em diferença de H-[Al]-MCM-22 após a adsorção de amônia em baixas pressões na região de hidroxilas (a) e de NH_4^+ (b).

Os espectros obtidos a baixas pressões (Fig. 26) são bem mais informativos, pois os complexos $\text{N}_2\text{H}_7^+ \cdot n\text{NH}_3$ não estão presentes. Segundo Datka *et. al* [118], porém, dímeros N_2H_7^+ podem começar a se formar mesmo antes do consumo total da banda relativa aos sítios ácidos fortes de Brønsted. Podem ser observadas, nos espectros da Figs. 26, bandas de estiramento de ligações N-H perturbadas ou não por ligações com a rede (em 3280 e

uma banda larga em 2850-2500 cm^{-1}) e bandas de deformação de ligações H-N-H envolvidas em ligações com a rede.

Tabela 5: Atribuição das bandas observadas nos espectros de adsorção de amônia em H-[Al]-MCM-22 [84].

regime de altas pressões (>0,1Torr)	
banda/ cm^{-1}	atribuição
3397	$\nu(\text{N-H})$ de NH_3 , não perturbada por ligação (em N_2H_7^+)
3333	$\nu_s(\text{N-H})$ de NH_3 gás
3313	$\nu(\text{N-H})$ de NH_3 fracamente ligado
2160 e 1930	combinações de modos de deformação (librações)
1700	$\delta(\text{H-N-H})$ de NH_3 ligado por H (em N_2H_7^+)
1630	$\delta(\text{H-N-H})$ de NH_3 fracamente ligado
1475	$\delta(\text{H-N-H})$ de NH_4^+
regime de baixas pressões ($\leq 0,1$Torr)	
banda/ cm^{-1}	atribuição
3380	$\nu(\text{N-H})$ de NH_4^+ , não perturbada por ligação
3280	$\nu(\text{N-H})$ de NH_4^+ ligado
3130 e 2870 (depressões)	janelas de Evans
2850-2500	$\nu(\text{N-H})$ de NH_4^+ ligado
1644 e 1627	$\delta(\text{H-N-H})$ de NH_4^+ ligado
1500, 1465 e 1410 (ombro)	$\delta(\text{H-N-H})$ de NH_4^+ ligado

Entre as bandas de deformação observa-se a presença de uma banda fraca em aproximadamente 1627 cm^{-1} e de três em 1500, 1465 e 1410 cm^{-1} (Fig. 26b). A ressonância entre bandas de combinação de modos de deformação e/ou de segundas harmônicas com os modos fundamentais de estiramentos de ligações N-H do NH_4^+ ligado por ligações de hidrogênio dá origem à formação de duas depressões nos espectros (denominadas janelas de Evans [84]), em 3130 e 2870 cm^{-1} respectivamente (Fig. 26a). A segunda harmônica do modo de deformação em 1465 cm^{-1} , por exemplo, que cairia em 2930 cm^{-1} se fosse perfeitamente harmônica, ao entrar em ressonância com os modos de estiramento N-H, causa o aparecimento da janela de Evans em 2870 cm^{-1} , devido ao aumento da frequência de vibração de um dos modos e a diminuição da frequência do outro, gerando uma área no espectro na qual não são observadas absorções. Além disso, tanto nos espectros obtidos a baixas pressões, como nos obtidos a altas pressões, observa-se a presença de bandas

resultantes de combinações de librações (“rotações frustradas”) do NH_4^+ , em 2160 e 1930 cm^{-1} (Figs. 25b e 26b).

De acordo com a literatura [84], o íon amônio derivado da adsorção de NH_3 em [Al]-MCM-22 corresponde ao NH_4^+ bidentado (C_{3v}) e tridentado (C_{3v} ou C_s). Porém, a presença de pequenas quantidades de espécies monodentadas não deve ser descartada, uma vez que as bandas referentes a esta espécie poderiam estar encobertas pelas bandas das outras espécies.

Segundo a atribuição de Datka *et. al.*, bandas em 3380, 3280, 1450 e 1380 cm^{-1} são devidas a íons NH_4^+ isolados, enquanto que bandas em 3400, 3280, 1500 e 1465 cm^{-1} são devidas aos dímeros N_2H_7^+ [118]. Segundo esta atribuição, a presença exclusiva de íons NH_4^+ isolados é observada apenas quando da evacuação da amostra. A existência de pequenas pressões de NH_3 faz com que comecem a se formar dímeros, que são evidenciados principalmente pelo aparecimento das bandas em 3400 e 3380 cm^{-1} (Fig. 26a). A banda em 1500 cm^{-1} também desaparece quando da evacuação da amostra, enquanto que a banda em 1465 cm^{-1} sofre um deslocamento para menores números de onda, se aproximando de 1450 cm^{-1} (Fig. 26b). A banda em 1410 cm^{-1} é evidenciada após a evacuação, o que leva a crer que no caso do MCM-22, a banda que para o zeólito TON aparece em 1380 cm^{-1} [118] está deslocada para maiores comprimentos de onda. A existência da banda devida a NH_3 em fase gasosa, em 3333 cm^{-1} , em pressões baixas deve se dar porque os dímeros estão continuamente se decompondo, dando origem a um íon amônio e a uma amônia livre, que pode se ligar novamente a um outro íon amônio, formando novamente um dímero.

Nos espectros obtidos para o Na-[V,Al]-MCM-22, bandas referentes a sítios de Brønsted do tipo V-OH, que são em geral encontradas em 1425 cm^{-1} [119], não puderam ser observadas, pois podem estar encobertas pelas bandas intensas dos modos de deformação do NH_4^+ ligado aos sítios do tipo Si(OH)Al, presentes em maior quantidade. Uma banda referente a NH_3 ligada a V^{5+} , que é geralmente observada em 1218 cm^{-1} , se encontra nas regiões onde estão as absorções dos modos reticulares da estrutura zeolítica (abaixo de 1300 cm^{-1}), não sendo assim possível observá-la, se presente. Outra banda, ainda referente a sítios de Lewis do tipo V^{5+} poderia ser encontrada em 1600 cm^{-1} , onde estaria encoberta por bandas

referentes a modos de deformação do NH_4^+ . Para o zeólito V-Y Martra *et al.* observaram apenas um leve aumento de intensidade nas bandas de NH_3 e NH_4^+ , que foi atribuído à presença dos sítios de Brønsted do tipo V-OH na amostra, em relação ao zeólito Y que não continha vanádio [119]. Além disso, não é possível localizar as bandas referentes a N-H ligado a Al-OH parcialmente extra-estrutural, devido à complexidade do espectro.

3.2.4.2. A Região de Hidroxilas do [V,Al]-MCM-22

Para entender melhor as mudanças que ocorrem durante o processo de redução dos vanadoaluminossilicatos, estão apresentados na Fig. 27 os espectros FTIR na região de hidroxilas do [V,Al]-MCM-22 oxidado (curva a) e reduzido (curva b), que se assemelham àqueles de [Al]-MCM-22 parcialmente desaluminizados [79]. Essa amostra foi escolhida para este estudo por ser aquela que apresenta a maior quantidade total de vanádio (Tabela 4). O espectro da amostra calcinada e oxidada (Fig. 27, curva a) apresenta bandas em 3745 e 3621 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos de estiramento $\nu(\text{OH})$ de grupos silanol e de grupos $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ respectivamente. Uma absorção fraca em 3675 cm^{-1} também foi encontrada e atribuída às espécies Al-OH parcialmente fora estrutura, que se formaram provavelmente devido à desaluminização incipiente da amostra [79].

Uma nova banda, que não havia sido previamente observada para o zeólito [Al]-MCM-22, foi encontrada em 3694 cm^{-1} e atribuída ao grupo hidroxila ligado aos íons V^{5+} em espécies oxovanádio $[(\text{SiO})_3\text{V}=\text{O}]$ em geometria tetraédrica muito distorcida (estrutura a esquerda no Esquema 1), pois esta desapareceu após redução (Fig. 27, curva b). Dzwigaj *et al.* [120] observaram, para o zeólito β impregnado com vanádio, a presença de duas bandas, em 3650 e 3620 cm^{-1} , atribuídas a grupos Si-OH interagindo com vanádio e a grupos V-OH, respectivamente. Espectroscopia no UV-vis deste material detectou a presença de principalmente íons V^{5+} tetraédricos. As hidroxilas em ponte do zeólito β são mais ácidas que as do MCM-22 e apresentam, portanto, banda em menor número de onda (3520 cm^{-1}). Desse modo, comparativamente, a banda devida ao grupo hidroxila ligado aos íons V^{5+} (em 3650 cm^{-1}), também deveria se encontrar em menor número de onda. De fato, a banda

observada para o [V,Al]-MCM-22 oxidado e atribuída a estas espécies está em 3694 cm^{-1} . Do mesmo modo, parte da banda em 3675 cm^{-1} pode ser atribuída, não somente às espécies Al-OH parcialmente fora estrutura, mas também a espécies V^{5+} -OH que se formam pela ligação de vanádio com hidroxilas terminais.

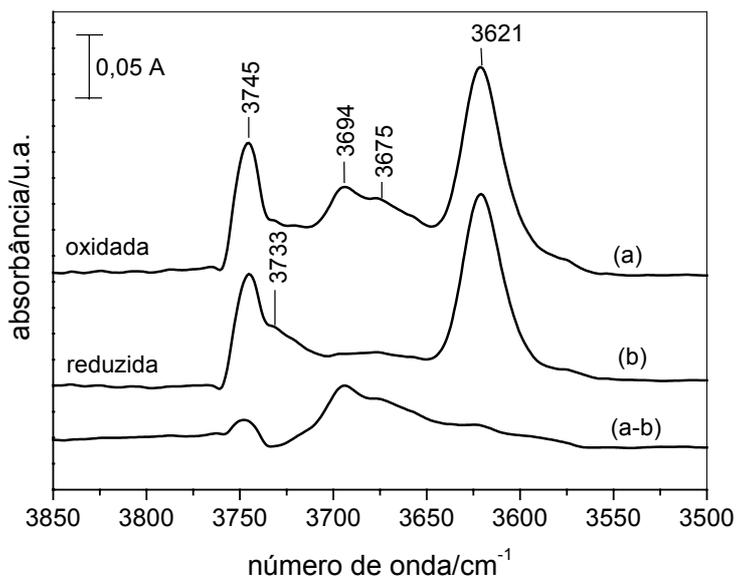


Fig. 27: Espectros FTIR na região de hidroxila do [V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b) a 100K; o espectro em diferença obtido após a subtração do espectro (b) do (a) também está mostrado.

O [V,Al]-MCM-22 reduzido (Fig. 27, curva b) apresentou apenas as bandas devidas a grupos silanol, hidroxilas em ponte e Al-OH, e ainda uma banda adicional em 3733 cm^{-1} sobreposta com a banda de silanóis; esta banda apresenta uma forte assimetria na região de baixos números de onda sugerindo a presença de diferentes tipos de hidroxilas sempre ligadas a Si. Analogamente, o zeólito [V]- β reduzido não apresentou bandas relativas a V^{4+} -OH nem a grupos silanol interagindo com vanádio (IV) [121].

As bandas das espécies que desapareceram após oxidação foram mais claramente evidenciadas como bandas positivas subtraindo-se o espectro da amostra reduzida do

espectro da amostra oxidada (Fig. 27, curva inferior). A absorção principal se encontra em 3694 cm^{-1} com um ombro em 3675 cm^{-1} enquanto que as espécies que foram produzidas após a redução são observadas como bandas negativas (absorção principal em 3733 cm^{-1} com uma cauda que se estende para menores números de onda). Pode-se notar ainda que a população das hidroxilas em ponte muda apenas ligeiramente após a redução (bandas largas em $3650\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$), o que significa que sítios de Al estruturais, como esperado, são estáveis sob estas condições.

A banda em 3733 cm^{-1} foi atribuída tanto às espécies SiOH terminais localizadas em defeitos estruturais como às espécies Al-OH em partículas de Al_2O_3 [79]. No nosso caso, entretanto, essa absorção, ou parte dela, parece se relacionar com a presença de íons V^{4+} formados após a redução, e pode ser devida a grupos silanol interagindo com centros de vanádio representados no Esquema 1 (estrutura à direita).

3.2.4.3 Com Adsorção de CO a 100 K

O experimento de adsorção de CO a 100K foi especialmente utilizado para monitorar a acidez de hidroxilas em torno de centros de vanádio no [V,Al]-MCM-22 em suas formas oxidada e reduzida. A Fig. 28 mostra espectros em diferença da região de hidroxila, obtidos subtraindo-se o espectro da amostra obtida após oxidação ou redução (os mesmos da Fig. 27). Bandas positivas correspondem a espécies que se formam na adsorção de CO, enquanto que bandas negativas se relacionam às hidroxilas da superfície que estão ligadas ao CO após a adsorção.

Adsorção de CO a 100K produziu um deslocamento de aproximadamente 320 cm^{-1} das bandas de hidroxilas em ponte que absorvem em 3621 cm^{-1} para números de onda menores, tanto na amostra oxidada como na reduzida, que apresentaram, de fato, uma banda intensa em aproximadamente 3300 cm^{-1} . Um deslocamento de 320 cm^{-1} foi também observado em estudos anteriores no [Al]-MCM-22 e isso sugere que os átomos de vanádio não têm um efeito significativo nos grupos Si(OH)Al em ponte, que são os sítios ácidos de Brønsted

mais fortes no zeólito [Al]-MCM-22. Uma banda em 2172 cm^{-1} , que está claramente relacionada com aquela a 3300 cm^{-1} e corresponde ao estiramento do CO ligado às hidroxilas em ponte foi também encontrada (Fig. 29a).

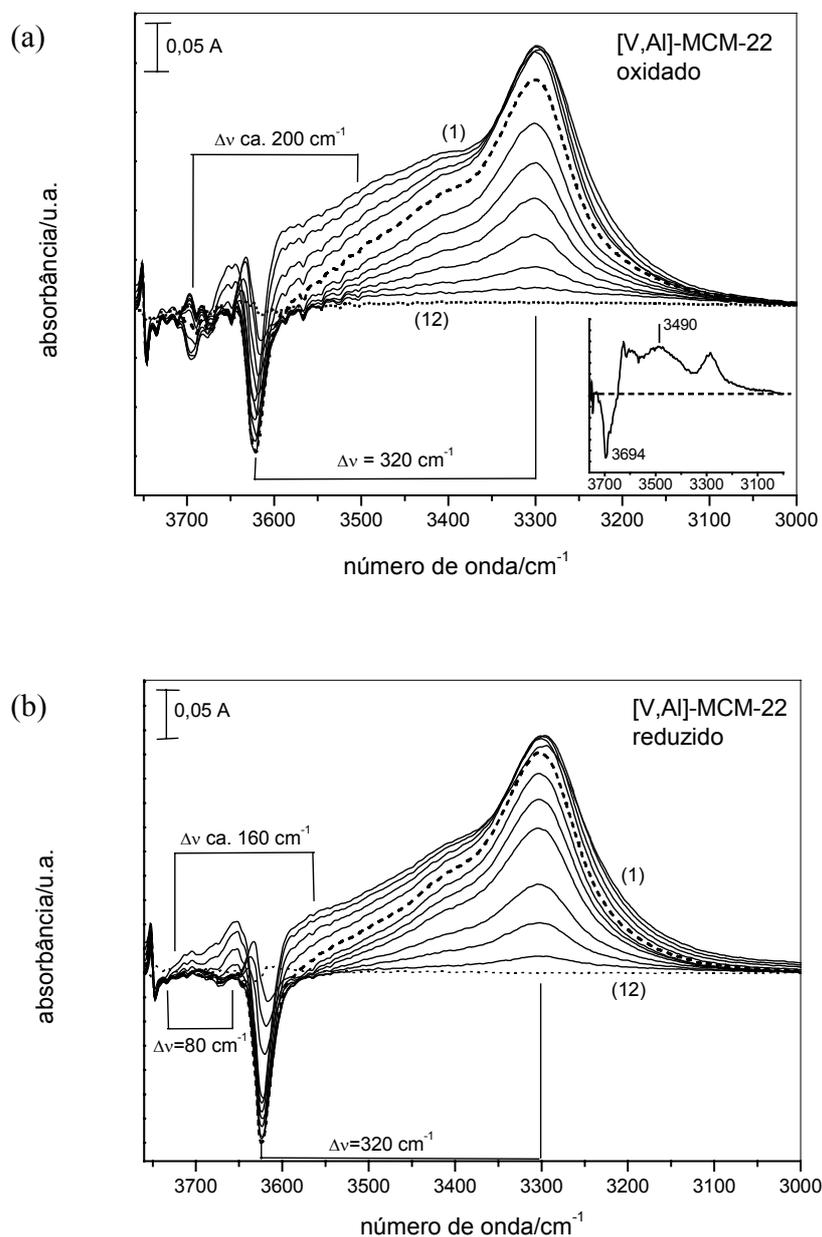


Fig. 28: Espectros FTIR em diferença na região de estiramento de hidroxilas após adsorção de CO a 100 K de [V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b); as curvas correspondem a doses decrescentes de CO, de 30 Torr (curvas 1) até $1 \cdot 10^{-2}$ Torr (curvas 12). O *inset* em (a) apresenta o espectro obtido após a subtração da curva (1) da amostra reduzida da curva (1) da oxidada.

Além das bandas positivas e intensas em aproximadamente 3300 cm^{-1} , devidas a CO ligado às hidroxilas em ponte, uma absorção muito larga e composta, que se estende 3600 a 3350 cm^{-1} , se forma quando da adsorção de CO a 100 K (Figs. 28a e b). Sob altas doses de CO, o perfil de adsorção é diferente entre as amostras oxidada e reduzida (compare as curvas (1) das Figs. 28a e b), pois para a amostra oxidada, observa-se presença de uma banda larga centrada em aproximadamente 3500 cm^{-1} . A posição e forma dessa absorção larga foi determinada mais claramente pela subtração do espectro em diferença do CO adsorvido na amostra reduzida (Fig. 28b, curva 1) daquele da amostra oxidada (Fig. 28a, curva 1). O resultado desta subtração (*inset* da Fig. 28a) apresenta uma banda larga centrada em aproximadamente 3490 cm^{-1} juntamente com uma banda mais fina em 3290 cm^{-1} , que se formam após adsorção do CO na [V,Al]-MCM-22 oxidada. As hidroxilas responsáveis pela banda larga em 3490 cm^{-1} são aquelas ligadas às espécies oxovanádio, que absorvem em 3694 cm^{-1} antes da interação com o CO enquanto que a banda em 3290 cm^{-1} é devida a CO ligado a hidroxilas em ponte.

As bandas em 3490 e 3694 cm^{-1} podem ser claramente correlacionadas pela observação dos espectros obtidos diminuindo-se as pressões de CO: a primeira diminuiu enquanto que a última se tornou menos negativa (ver espectros em diferença na Fig. 28a). Essa forte correlação nos dá uma idéia sobre a acidez das hidroxilas (silanóis) ligadas aos centros V^{5+} . O deslocamento da absorção dessas hidroxilas para números de onda menores ($\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{CO}} \sim 200\text{ cm}^{-1}$) sob adsorção de CO sugere, de fato, que estas espécies possuem uma acidez intermediária entre aquele dos silanóis isolados em sílicas amorfas ($\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{CO}} = 90\text{ cm}^{-1}$ [122]) e os sítios fortes de Brønsted nas hidroxilas em ponte do [Al]-MCM-22 ($\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{CO}} \sim 320\text{ cm}^{-1}$). O Esquema 4 apresenta as estruturas dos diferentes complexos $\text{OH}\cdots\text{CO}$ e os relativos deslocamentos dos grupos OH sob adsorção de CO, encontrados neste trabalho.

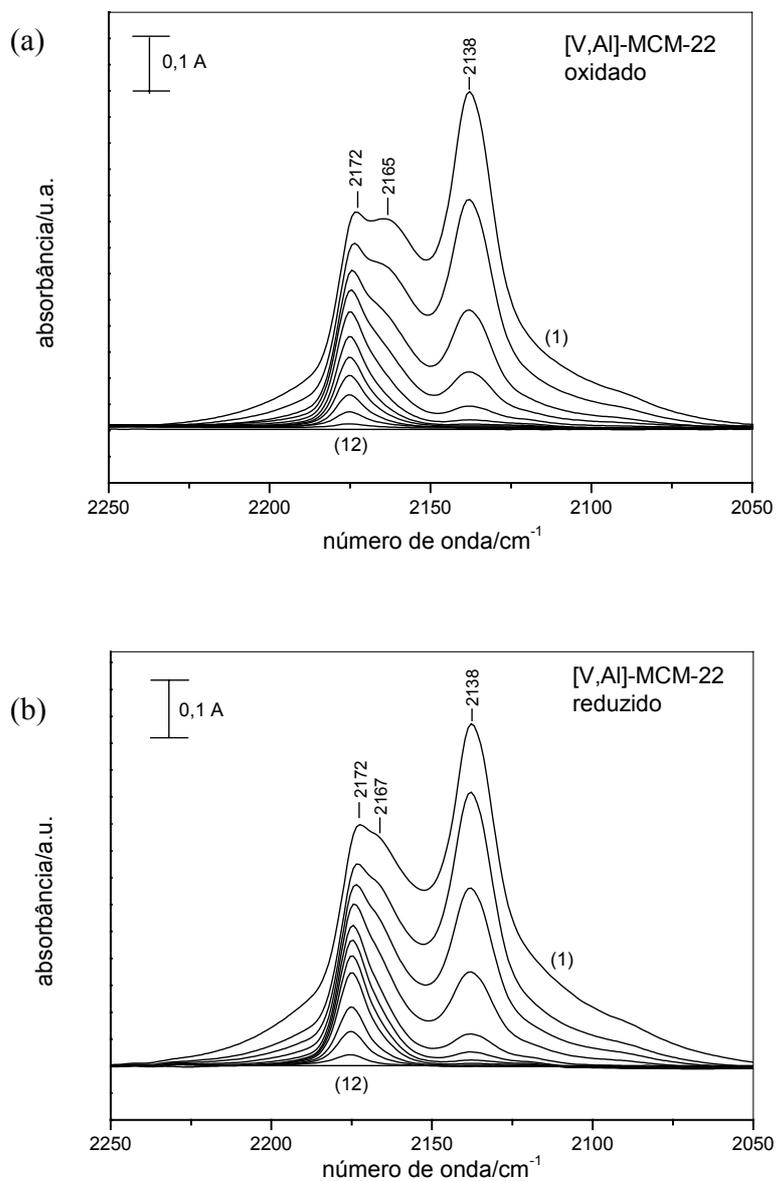
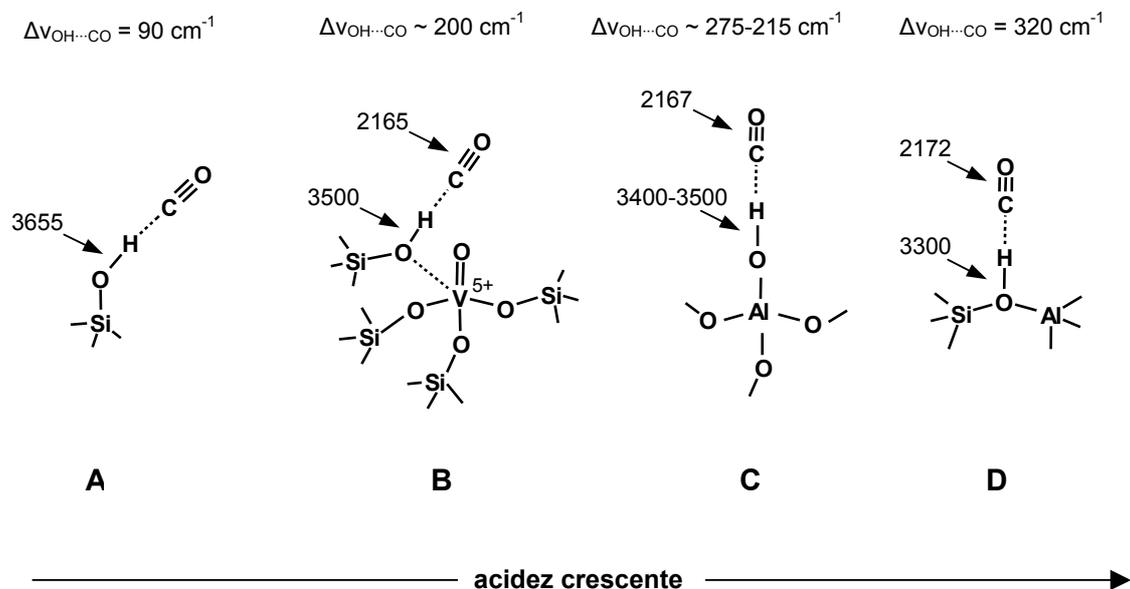


Fig. 29: Espectros FTIR em diferença na região de estiramento de carbonilas após adsorção de CO a 100 K de [V,Al]-MCM-22 oxidado (a) e reduzido (b); as curvas correspondem a doses decrescentes de CO como na Fig. 28.

Quando a absorção em 3490 cm^{-1} é completamente removida pelo decréscimo na dose de CO (Fig. 28a, linha tracejada), quase todas as hidroxilas em ponte ainda estão ligadas a CO (banda em 3300 cm^{-1}), e uma absorção muito larga em $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, que se sobrepõe às bandas em 3490 e em 3300 cm^{-1} ainda pode ser observada. Essa absorção, que também está

presente no espectro do CO adsorvido na amostra reduzida (Fig. 28b) deve, então, se relacionar com as hidroxilas com acidez mais forte que os silanóis ligados a espécies oxovanádio.



Esquema 4

Uma análise mais aprofundada do comportamento da banda em 3675 cm^{-1} , atribuída às espécies Al-OH parcialmente fora estrutura, levou à conclusão de que essa banda decresce pela adsorção do CO em paralelo com o aumento da absorção em $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$. Um deslocamento de $275\text{-}175 \text{ cm}^{-1}$ foi, portanto, estimado para estes grupos ácidos; valor mais preciso não pôde ser determinado devido à largura da absorção e a sobreposição com as bandas devidas a outras hidroxilas com cátions de hidrogênio ácidos fortes. A presença de diferentes hidroxilas em ponte, que podem ser claramente inferidas pela largura e assimetria da banda em 3621 cm^{-1} , foi proposta por Onida *et al.* [79]. Estes autores foram capazes de medir a acidez dos grupos Al-OH pela adsorção de CO em [Al]-MCM-22 desaluminizado e encontraram um deslocamento de frequência de cerca de 200 cm^{-1} , um comportamento similar ao medido neste trabalho para OH interagindo com espécies oxovanádio.

Na região das frequências de estiramento do CO (Fig. 29), além do CO ligado a hidroxilas em ponte (banda em 2172 cm^{-1}) e a absorção de CO adsorvido fisicamente (banda em 2138 cm^{-1}), uma banda larga em 2165 cm^{-1} foi também encontrada em doses de CO mais altas na amostra oxidada (Fig. 29a). Uma banda mais fraca em 2167 cm^{-1} foi também detectada no material reduzido (Fig. 29b). Absorções nessa posição foram atribuídas a CO ligado a Al-OH em [Al]-MCM-22 parcialmente desaluminizado [79]. Entretanto, tanto a intensidade como a largura da banda encontrada no espectro da amostra oxidada sugerem que essa absorção é de natureza composta. É possível também que o CO adsorvido nos silanóis ligados às espécies oxovanádio se encontre nesta região.

A natureza das hidroxilas que absorvem em 3733 cm^{-1} , formadas após redução do [V,Al]-MCM-22 é mais difícil de ser esclarecida, uma vez que elas podem ser formadas por mais de um tipo de espécies. É, de fato, claro que esta banda (ou parte dela) foi deslocada para 3653 cm^{-1} após adsorção de CO ($\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{CO}} = 80\text{ cm}^{-1}$, Fig. 28b) o que é uma forte indicação de que estas hidroxilas estejam relacionadas aos silanóis fracamente interagentes (a banda de silanóis isolados em sílicas amorfas sofre deslocamento de 90 cm^{-1} [122]).

Ademais, em adição às bandas largas na região de $3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, que também estão presentes na amostra oxidada, uma absorção fraca e larga foi encontrada em aproximadamente 3560 cm^{-1} após adsorção de CO no material reduzido. Deve-se considerar que as únicas hidroxilas que faltam ser atribuídas são aquelas que absorvem na região da cauda da banda em 3733 cm^{-1} , e estas podem interagir com CO deslocando-se para 3560 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{OH}\cdots\text{CO}} \sim 160\text{ cm}^{-1}$, Fig. 28b). O deslocamento observado indica que estas hidroxilas são de acidez média, mais baixa que a das hidroxilas em ponte e as hidroxilas ligadas a centros de Lewis do tipo V^{5+} nas espécies oxovanádio. Íons V^{4+} do tipo representado no Esquema 1 podem ser os responsáveis por essa acidez uma vez que devem possuir acidez de Lewis mais baixa que os íons V^{5+} , agindo assim como um retirador de carga mais fraco em relação aos grupos hidroxila.

Em regime de baixas pressões de CO é possível observar a existência de bandas relativas a sítios de Lewis. Em geral, espécies V^{5+} não adsorvem CO, nem mesmo em baixas temperaturas e espécies V^{4+} formam espécies carbonílicas na região de $2212\text{-}2180\text{ cm}^{-1}$

quando em presença de CO. Estas espécies não são estáveis à evacuação das amostras. Já espécies com menores números de oxidação, como V^{3+} , podem formar complexos estáveis mesmo após a evacuação da amostra [123,124]. Para o [V,Al]-MCM-22 podemos observar, no caso da amostra reduzida, a presença de uma banda em 2190 cm^{-1} que não pode ser observada no caso da amostra oxidada (Fig. 30)..

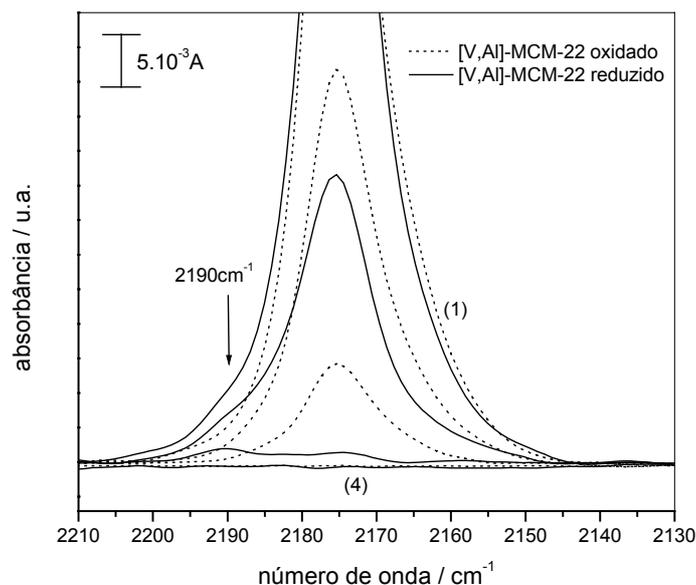


Fig 30: Espectros FTIR na região de estiramento de carbonilas após adsorção de CO a 100K de [V,Al]-MCM-22 oxidado (linhas pontilhadas) e reduzido (linhas cheias). As curvas correspondem a doses decrescentes de CO, de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr (curvas 1) a $1 \cdot 10^{-2}$ Torr (curvas 4).

A presença desta banda se dá provavelmente devido à coordenação do CO com sítios ácidos de Lewis do tipo V^{4+} . Esta banda não é estável após evacuação da amostra, o que está de acordo com os dados da literatura [123,124]. Estes resultados também estão de acordo com nossos resultados de espectroscopia UV-vis que mostram que centros de V^{4+} estão presentes apenas na amostra reduzida. De acordo com a literatura [122], em zeólitos contendo vanádio, íons V^{3+} se formam a partir de vanádio extra-estrutural. Íons V^{4+} formados a partir da redução de V^{5+} extra-estrutural são relativamente estáveis, não sendo facilmente reduzidos a V^{3+} . Portanto, a não observação da formação de espécies carbonílicas de V^{3+} no [V,Al]-MCM-22 reforça a afirmação de que somente espécies estruturais estão presentes

3.2.5. Dessorção Termoprogramada de NH_3 (TPD- NH_3)

O número de sítios ácidos e a acidez relativa de amostras zeolíticas podem ser observados pela técnica de dessorção termoprogramada de amônia (TPD- NH_3). A Fig. 31 apresenta as curvas de TPD das amostras em relação ao tempo. Os gráficos são apresentados em relação ao tempo, e não em relação à temperatura uma vez que a rampa de temperatura seguiu até um valor fixo e depois a dessorção prosseguiu isotermicamente. As superfícies compreendidas sob as curvas representam portanto a quantidade de amônia dessorvida por unidade de tempo e são diretamente comparáveis.

A presença de duas bandas para todas as amostras indica a existência de dois tipos de sítios ácidos, um mais forte, que dessorve amônia em temperaturas mais altas, e outro mais fraco, em temperaturas mais baixas. No caso de zeólitos, a banda em temperaturas mais baixas corresponde geralmente à interação da amônia com grupos Si-OH terminais e a banda em temperaturas mais altas à interação com grupos Si-(OH)-Al. A amônia interage ainda com sítios de Lewis formados pela presença de átomos de alumínio, vanádio, sódio ou potássio, porém não é possível diferenciá-los por esta técnica [122,125].

Na Tabela 6 estão relacionados os valores de NH_3 dessorvida por grama de cada amostra, valor esse que é diretamente proporcional ao número de sítios ácidos das mesmas. Estão também na Tabela 6 os valores referentes a cada uma das duas principais bandas, calculados através de deconvolução realizada com o auxílio do software PeakFit for Windows – Science, assim como as temperaturas em que ocorre cada uma das dessorções.

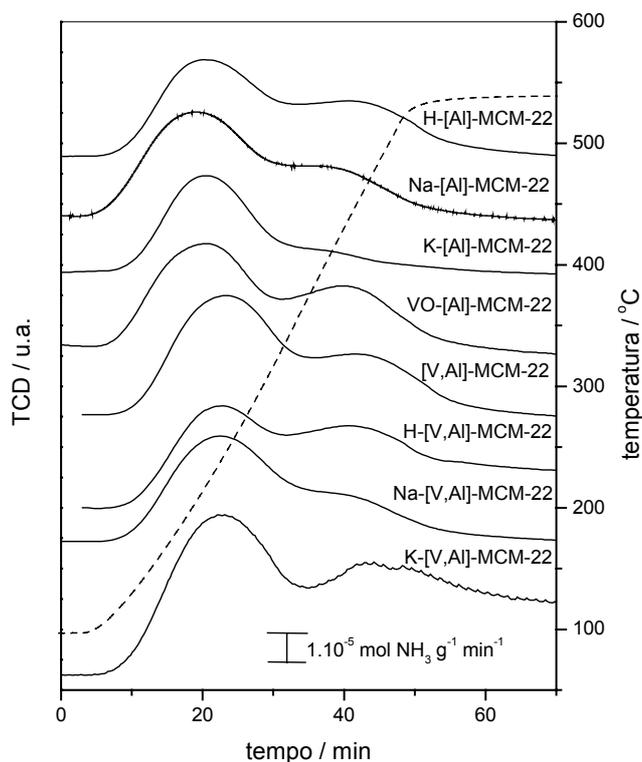


Fig. 31: Curvas de TPD obtidas para todas as amostras.

Tabela 6: Quantidades totais e parciais de amônia dessorvida durante os experimentos de TPD das diferentes amostras e temperaturas das duas bandas principais.

	NH ₃ dessorvida (*10 ⁻⁴ mol NH ₃ g ⁻¹)			temperatura (°C)	
	total	1 ^a banda	2 ^a banda	1 ^a banda	2 ^a banda
H-[Al]-MCM-22	9,22	5,82	3,40	220	441
Na-[Al]-MCM-22	8,62	5,45	3,17	210	411
K-[Al]-MCM-22	5,94	4,76	1,18	211	403
[V,Al]-MCM-22	10,2	6,27	3,93	247	467
H-[V,Al]-MCM-22	10,0	4,48	5,52	240	442
Na-[V,Al]-MCM-22	8,34	5,32	3,02	246	442
K-[V,Al]-MCM-22	13,1	8,43	4,68	246	467
VO-[Al]-MCM-22	9,00	4,95	4,05	223	434

De acordo com a quantidade total de NH₃ dessorvida entre as amostras de H-, Na- e K-[Al]-MCM-22, a mais ácida é a H-[Al]-MCM-22, seguida pela VO-[Al]-MCM-22, Na-[Al]-MCM-22 e K-[Al]-MCM-22. É interessante notar, como já havia sido observado pela

análise elementar, que a troca com íons K^+ foi mais efetiva que a troca com íons Na^+ , porque os primeiros substituíram de forma mais eficiente os cátions hidrogênio em ponte da estrutura zeolítica, diminuindo assim o número de sítios ácidos de maneira mais acentuada. Além disso, a amostra K-[Al]-MCM-22 é a que apresenta a menor concentração de amônia dessorvida em mais alta temperatura, indicando que, além de possuir menor valor total de número de sítios ácidos, possui também menor quantidade de sítios ácidos fortes do tipo Si-(OH)-Al.

Das amostras que contêm vanádio estrutural ([V,Al]-MCM-22, H-, Na- e K-[V,Al]-MCM-22), a que contém um maior número de sítios ácidos é a K-[V,Al]-MCM-22. Esse fato é surpreendente, uma vez que o esperado é que a amostra com maior número de sítios ácidos fosse a H-[V,Al]-MCM-22, que é a amostra que, além de não possuir os poros livres, por não conter domínios de óxido, tem todos os seus contra-íons como H^+ . O alto valor de número de sítios ácidos para a amostra K-[V,Al]-MCM-22 não pode, desse modo, ser explicado pela comparação com os dados de análise elementar e deve estar relacionado com a interação dos íons K^+ com os íons de vanádio e/ou de alumínio. A amostra H-[V,Al]-MCM-22 possui valor de número de sítios ácidos ligeiramente menor que a [V,Al]-MCM-22, seguido da amostra Na-[V,Al]-MCM-22, que tem parte dos seus sítios ácidos de Brønsted trocados por Na^+ (grau de troca igual a 28%). A amostra H-[V,Al]-MCM-22 possui também a maior concentração amônia dessorvida em temperaturas mais altas, o que pode significar que essa amostra é a que possui maior acidez de Brønsted, que pode ser devida a uma maior quantidade de átomos de alumínio compensados por prótons, em comparação com a amostra H-[Al]-MCM-22 (ver Tabela 4), e/ou à presença de sítios do tipo V-OH ou $V\cdots(OH)-Si$ nessas amostras [125]. Não foi encontrada, porém, explicação para a alta acidez da amostra K-[V,Al]-MCM-22 medida por TPD de NH_3 até o presente momento.

As temperaturas referentes a cada uma das bandas (Tabela 6) servem para avaliar de modo qualitativo a acidez dos sítios. Quanto maior for a temperatura, maior será a energia necessária para dessorver a amônia e, portanto, mais forte será a interação do sítio ácido com a molécula sonda. É interessante notar que as três amostras que contêm vanádio

estrutural apresentam valores de temperatura da primeira banda maiores que no caso das amostras que não contêm vanádio e possuem, em geral, sítios ácidos mais fortes. Não é possível, porém, localizar bandas referentes a sítios de Lewis formados por alumínio e por vanádio. A maior acidez dos vanadoaluminossilicatos em relação aos aluminossilicatos pode, entretanto, se dar tão somente pela presença de maior quantidade de alumínio (Tabela 4). Não podemos deste modo, atribuir seguramente a maior acidez dessas amostras à presença de vanádio nas mesmas. A amostra VO-[Al]-MCM-22, por exemplo, apresenta valores de temperatura para as duas bandas comparáveis aos das amostras que não contêm vanádio, mas apresenta, por outro lado, uma quantidade de alumínio mais baixa que os vanadoaluminossilicatos.

Ainda em relação aos aluminossilicatos, observa-se que a temperatura da segunda banda é mais baixa conforme se aumenta o grau de troca, isto é, quanto menor a quantidade de sítios do tipo Si(OH)Al, mais fracos serão estes sítios. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a troca iônica se inicia pelos sítios mais fortes e, portanto, os sítios que permanecem sem troca ou que são trocados mais tardiamente são os sítios mais fracos, que predominam em amostras com altos graus de troca. A menor temperatura da segunda banda observada para K-[Al]-MCM-22 em relação ao Na-[Al]-MCM-22 pode estar relacionada, ainda, à diferença de acidez de Lewis entre estes dois cátions, que é maior quanto menor o tamanho do mesmo.

Em relação aos vanadoaluminossilicatos, observa-se que o H-[V,Al]-MCM-22 apresenta menor temperatura de dessorção de amônia do sítio mais forte do que o [V,Al]-MCM-22. Este fato só pode estar relacionado à diferença de teor de vanádio nas duas amostras, uma vez que ambas possuem teores de alumínio e de sódio semelhantes (Tabela 4). Deste modo, a presença de sítios de Brønsted do tipo V-OH e/ou de sítios de Lewis formados por íons de vanádio aumentam a força ácida de sítios que dessorvem amônia em maiores temperaturas, do mesmo modo como proposto para o caso de aluminossilicatos que contêm alumínio extra-estrutural [126].

3.2.6. Conclusões Parciais

Amostras de [V,Al]-MCM-22 contendo de 0,1 a 0,3% em massa de vanádio tiveram as suas propriedades ácidas e redox caracterizadas. A amostra VO-[Al]-MCM-22, preparada por troca iônica, contendo 0,1% de vanádio foi também caracterizada e comparada ao [V,Al]-MCM-22, na qual o vanádio foi inserido em síntese.

Foi demonstrado, por espectroscopia no UV-vis com refletância difusa, que a amostra [V,Al]-MCM-22 calcinada apresentou íons V^{5+} isolados, com geometria tetraédrica, que absorvem em 220, 250 e 320 nm, além de íons V^{5+} com geometria octaédrica que absorvem em 400 nm. Após desidratação e/ou troca iônica com íons alcalinos, a banda em 400 nm quase desaparece, o que indica que os íons octaédricos são formados por espécies hidratadas fracamente ligadas à estrutura zeolítica. A amostra VO-[Al]-MCM-22 apresenta bandas de absorção no UV-vis semelhantes às do [V,Al]-MCM-22 desidratado e/ou trocado. Após processo de redução sob H_2 a $500^\circ C$ todas as amostras apresentaram a formação de uma banda larga em 500-800 nm, referente às transições d-d de V^{4+} . Esse processo é reversível, podendo esses íons ser reoxidados a V^{5+} . A quantidade de sítios redox foi estimada pelo cálculo das áreas dos espectros das amostras oxidadas e reduzidas.

Adsorção de NH_3 revelou, por espectroscopia UV-vis, a presença de sítios ácidos de Lewis e, por espectroscopia na região do infravermelho, a presença de sítios ácidos de Brønsted. Como esperado, a amônia interage mais fortemente com íons V^{5+} que com V^{4+} , isto é, amostras oxidadas são mais afetadas pela presença deste gás que amostras reduzidas. Quando se liga a sítios de Brønsted do [Al]-MCM-22 ou do [V,Al]-MCM-22, a amônia forma íons NH_4^+ bidentados e tridentados, que permanecem ligados à estrutura após evacuação, devido à forte acidez destes sítios.

A presença de um sítio de silanol interagindo com íons V^{5+} foi revelada por espectroscopia FTIR na região de hidroxilas do [V,Al]-MCM-22 oxidado. Este sítio, que apresentou uma banda em 3694 cm^{-1} , é afetado por adsorção de CO, sofrendo um deslocamento de 200 cm^{-1} para menores comprimentos de onda. Esta banda está ausente na amostra reduzida.

Adsorção de CO revelou, ainda, a presença de íons V^{4+} na amostra reduzida, corroborando os resultados de UV-vis.

A acidez dessas amostras foi quantificada e comparada à acidez de amostras de [Al]-MCM-22, que não contêm vanádio, pela técnica de dessorção termoprogramada de amônia. As amostras que continham vanádio estrutural apresentaram maior número de sítios ácidos, fato que pode ser devido não somente à presença de vanádio como também à presença de maior quantidade de alumínio em relação às amostras de [Al]-MCM-22.

A propriedade redox desses materiais é crucial para a reação de desidrogenação oxidativa do propano, que propõe a redução e oxidação de íons V^{5+} em catalisadores que contêm o metal. É importante que a propriedade redox do material seja reversível, como no caso do [V,Al]-MCM-22, para que o catalisador possa ser reutilizado. No que tange a acidez desses materiais, a modulação da mesma pode ser muito interessante para a aplicação catalítica desses materiais, pois acidez muito baixa pode levar a baixos valores de conversão, enquanto que acidez muito alta fazer com que produtos ou reagentes sejam fortemente adsorvidos e formem produtos não desejados.

3.3. Aplicação Catalítica na Reação de Desidrogenação Oxidativa (ODH) do Propano

Testes catalíticos na desidrogenação oxidativa (ODH) de propano foram realizados Utilizando as amostras H-, Na- e K-[Al]-MCM-22, VO-[Al]-MCM-22, [V,Al]-MCM-22 e H-, Na e K-[V,Al]-MCM-22. Todas as amostras apresentaram atividade nesta reação na faixa de temperaturas estudada (350-560°C), e observou-se a formação de propeno, óxidos de carbono (CO e CO₂), eteno e metano. Gráficos de conversão de propano e seletividade para todos os produtos de reação, para todas as amostras, podem ser vistos no Anexo 2.

O efeito do tempo de contato foi estudado a 510°C com as amostras [V,Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22 (Fig. 32). Como esperado, para ambas as amostras, a seletividade para propeno diminui e a conversão de propano aumenta conforme aumenta o tempo de contato

e diminui a taxa de fluxo. Para todos os outros testes o tempo de contato utilizado foi fixado em $0,11 \text{ g.h.dm}^{-3}$ e, dessa forma, os resultados obtidos para cada catalisador são diretamente comparáveis.

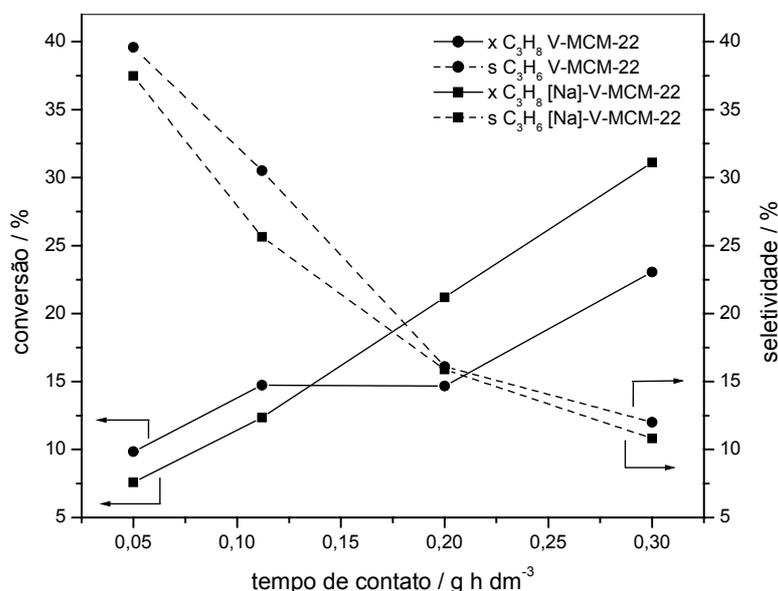


Fig. 32: Conversão de propano e seletividade a propeno em tempos de contato variáveis para [V,Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22.

Na Tabela 7 estão relacionados dados de seletividade a metano a 500°C , que dão uma indicação direta da predisposição ao craqueamento, que é prejudicial na reação de ODH do propano. Na mesma Tabela são mostrados os valores de velocidade de reação (R) dos catalisadores calculados em mols de propano consumidos por grama de catalisador por segundo, também a 500°C . Também estão listados os valores de frequência de rotação da reação (FRR), calculados em mols de propano consumidos por número de sítios catalíticos por grama de catalisador por segundo. Considerou-se para este cálculo como sítios catalíticos ativos os sítios ácidos de Brønsted $[\text{Si}(\text{OH})\text{Al}]$ e os átomos de vanádio. Em um segundo cálculo considerou-se apenas os átomos de vanádio como sítios ativos e, por este motivo, não estão listados valores para os aluminossilicatos.

Tabela 7: Dados de seletividade para metano, velocidade de reação dos catalisadores (calculada através do consumo de propano) e frequência de rotação da reação, a 500°C.

	s CH ₄ (500°C) (%)	R (500°C) (*10 ⁻⁷ mol g ⁻¹ s ⁻¹)	FRR (500°C) [†] (*10 ⁻³ s ⁻¹)	FRR (500°C) [‡] (*10 ⁻³ s ⁻¹)
H-[Al]-MCM-22	8,5	4,54	0,91	-
Na-[Al]-MCM-22	7,5	4,22	1,18	-
K-[Al]-MCM-22	0,0	3,55	7,53	-
[V,Al]-MCM-22	3,3	5,83	0,78	9,28
H-[V,Al]-MCM-22	5,5	6,23	0,65	22,7
Na-[V,Al]-MCM-22	2,9	8,38	1,16	28,5
K-[V,Al]-MCM-22	1,2	5,24	3,78	21,7
VO-[Al]-MCM-22	8,5	5,66	0,80	36,1

[†] sítios ativos = mols V + mols Si(OH)Al

[‡] sítios ativos = mols V

É interessante observar que as amostras de [Al]-MCM-22 apresentam formação de metano diretamente relacionada à acidez das mesmas, isto é, maior para H-[Al]-MCM-22, seguida pelo Na-[Al]-MCM-22 e zero para K-[Al]-MCM-22, que foi a única amostra que não apresentou formação desse gás nesta temperatura. A amostra VO-[Al]-MCM-22 apresentou o mesmo valor que a H-[Al]-MCM-22, o que é compreensível uma vez que ambas possuem acidez total similar (ver Tabela 6).

As amostras que contêm vanádio estrutural apresentaram valores mais baixos de metano formado que as suas correspondentes que não o contêm (à exceção dos catalisadores potássicos), o que é surpreendente uma vez que as primeiras possuem valores de acidez similares e maior número de sítios ácidos, como verificado por TPD de NH₃ (comparar os valores da Tabela 7 com os do Tabela 4 e da Tabela 6). Através da comparação dos resultados de TPD obtidos para H-[V,Al]-MCM-22 e H-[Al]-MCM-22, por exemplo, se poderia imaginar que a reação de craqueamento seria maior para a H-[V,Al]-MCM-22, que possui maior número de sítios ácidos de Brønsted (Tabela 6). O que acontece, porém, é o contrário - a amostra H-[Al]-MCM-22 produz muito mais metano que a H-[V,Al]-MCM-22 a 500°C. O vanádio estrutural, dessa forma, promove outras reações que não o craqueamento, fazendo com que este se torne menos importante, em condições iguais de acidez. Similarmente, a quantidade de eteno formada também é ligeiramente menor nas

amostras que contêm vanádio estrutural. A amostra VO-[Al]-MCM-22, inversamente, se comporta de forma similar às amostras que não contêm vanádio na rede.

A velocidade de reação, R , dá uma idéia direta da atividade de cada catalisador (Tabela 7). Observa-se que a 500°C as amostras de MCM-22 aluminossilicato apresentaram valores de R próximos entre si, sendo que a amostra trocada com potássio foi a que apresentou menor valor. A amostra VO-[Al]-MCM-22 apresentou velocidade de reação maior que a amostra H-[Al]-MCM-22. A atividade destes catalisadores parece, desta forma, se relacionar com a acidez de Brønsted, pois a velocidade de reação segue a mesma ordem que os valores de quantidade de NH_3 dessorvida em temperatura mais alta (Tabela 6), ou seja, VO-[Al]-MCM-22 > H-[Al]-MCM-22 > Na-[Al]-MCM-22 > K-[Al]-MCM-22.

Os vanadoaluminossilicatos possuem atividade mais alta na reação sob estudo que os aluminossilicatos. Porém, neste caso, a relação direta entre acidez de Brønsted e atividade não pode ser feita. Enquanto a ordem de atividade é Na-[V,Al]-MCM-22 > H-[V,Al]-MCM-22 > [V,Al]-MCM-22 > K-[V,Al]-MCM-22 (Tabela 7), a ordem de valores de quantidade de NH_3 dessorvida em temperatura alta (Tabela 6) é H-[V,Al]-MCM-22 > K-[V,Al]-MCM-22 > [V,Al]-MCM-22 > Na-[V,Al]-MCM-22. É interessante também notar que a amostra Na-[V,Al]-MCM-22 apresenta o dobro da atividade da Na-[Al]-MCM-22, apesar de ambas possuírem número de sítios ácidos muito similar (Tabela 6). Estes resultados levam a crer que o vanádio possui um papel importante na atividade catalítica do catalisador, porém as espécies de V que são ativas na catálise são as espécies isoladas (presentes nas amostras trocadas com H^+ , Na^+ e K^+) enquanto que as espécies octaédricas ou em forma de agregados de óxido, presentes em maior abundância na amostra [V,Al]-MCM-22 (Fig. 17) não só não são ativas como também em parte diminuem a atividade do catalisador. Pode-se então concluir que a presença tanto de sítios ácidos de Brønsted como de átomos de vanádio são úteis para promover a atividade destes catalisadores.

Podemos também comparar a atividade dos catalisadores através das suas frequências de rotação da reação (FRR) a 500°C (Tabela 7). Considerando-se como sítios catalíticos ativos os sítios de Brønsted do tipo Si(OH)Al e os átomos de vanádio, a ordem de FRR observada

foi $K\text{-[Al]-MCM-22} > K\text{-[V,Al]-MCM-22} > Na\text{-[Al]-MCM-22} > Na\text{-[V,Al]-MCM-22} > H\text{-[Al]-MCM-22} > VO\text{-[Al]-MCM-22} > [V]\text{-MCM-22} > H\text{-[V,Al]-MCM-22}$. A primeira análise que se pode fazer é que os materiais que possuem cátions alcalinos como contra-íons, em especial o K^+ , apresentam valores de FRR maiores, o que pode sugerir que estes cátions tenham também um papel na reação sob estudo, modificando as características ácido-base dos catalisadores. Comparando-se novamente as amostras $Na\text{-[Al]-MCM-22}$ e $Na\text{-[V,Al]-MCM-22}$, ambas possuem valores de FRR semelhantes, enquanto que a velocidade de reação do $Na\text{-[V,Al]-MCM-22}$ é o dobro da do $Na\text{-[Al]-MCM-22}$, o que mostra que os íons de vanádio são sítios ativos importantes para esta reação. Alguns valores de FRR da literatura para diferentes catalisadores usados na ODH de propano podem ser observados na Tabela 8. O catalisador que apresentou maior valor é o de vanádia suportada em óxido de nióbio, enquanto o $K\text{-[Al]-MCM-22}$ preparado neste trabalho apresentou um valor de FRR que o coloca no quarto lugar da Tabela 8. Se considerarmos, porém, o valor de FRR obtido para o $K\text{-[V,Al]-MCM-22}$ utilizando-se para o cálculo somente os átomos de vanádio, como foi feito para os demais catalisadores listados, o FRR obtido ($21,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) é o mais alto dentre os valores da Tabela 8.

Tabela 8: Valores de FRR da literatura para diferentes catalisadores na ODH de propano

	FRR (* 10^{-3} s^{-1})	temp. (°C)	ref.
0,6%V/MCM- 41	10	475	127
2% V ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅	18	425	128
5% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	1,9	400	129
0,5% Cr ₂ O ₃ /SiO ₂	9,5	400	129
0,7% V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	2,0	430	130
2% MoO ₅ /Al ₂ O ₃	0,7	430	130
K-[Al]-MCM-22	7,5 [†]	500	este trabalho
K-[V,Al]-MCM-22	3,8 [†]	500	este trabalho
K-[V,Al]-MCM-22	21,7 [‡]	500	este trabalho

[†] sítios ativos = mols V + mols Si(OH)Al

[‡] sítios ativos = mols V

É importante, entretanto, também avaliar como se comportam os catalisadores frente à conversão do propano a propeno, isto é, à sua seletividade. As Figs. 33 e 34 apresentam os gráficos de conversão do propano e seletividade a propeno *versus* temperatura obtidos para

todas as amostras. Na Fig. 33 estão presentes os gráficos das amostras de Na-, H-, e K- e VO-[Al]-MCM-22, enquanto que na Fig. 34 estão as amostras [V,Al]-MCM-22, H-, Na e K-[V,Al]-MCM-22.

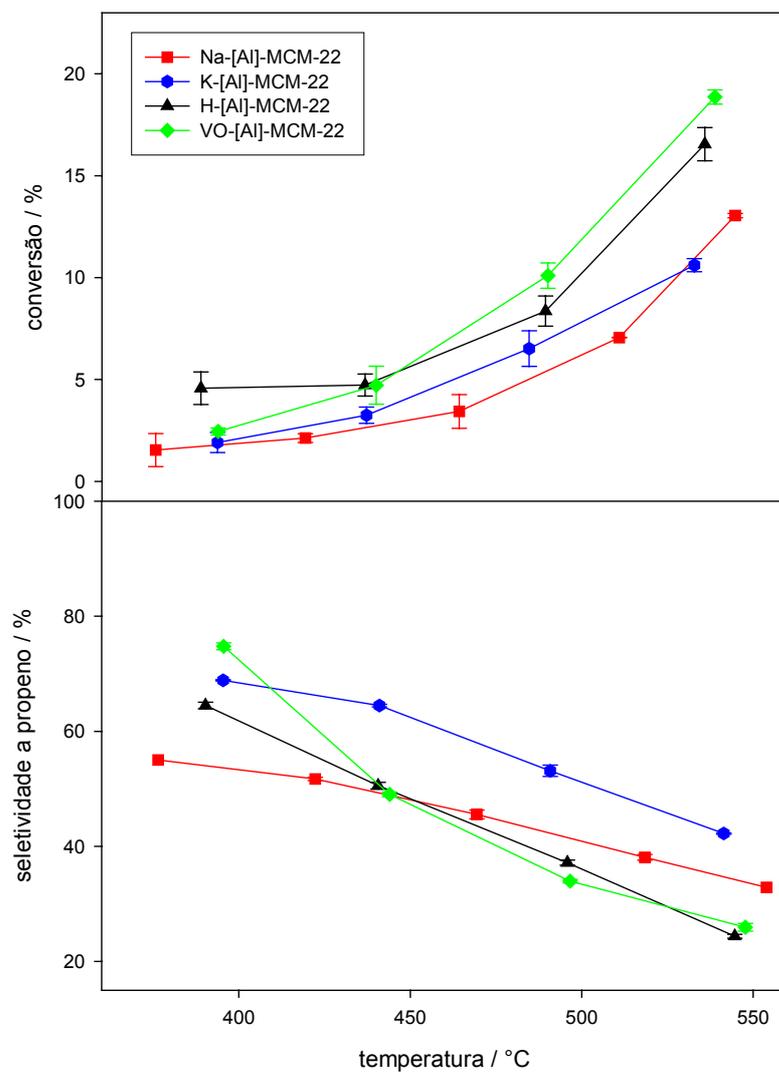


Fig. 33: Gráficos de conversão e seletividade a propeno *versus* temperatura para amostras de [Al]-MCM-22 trocadas com Na⁺, K⁺, H⁺ e VO²⁺.

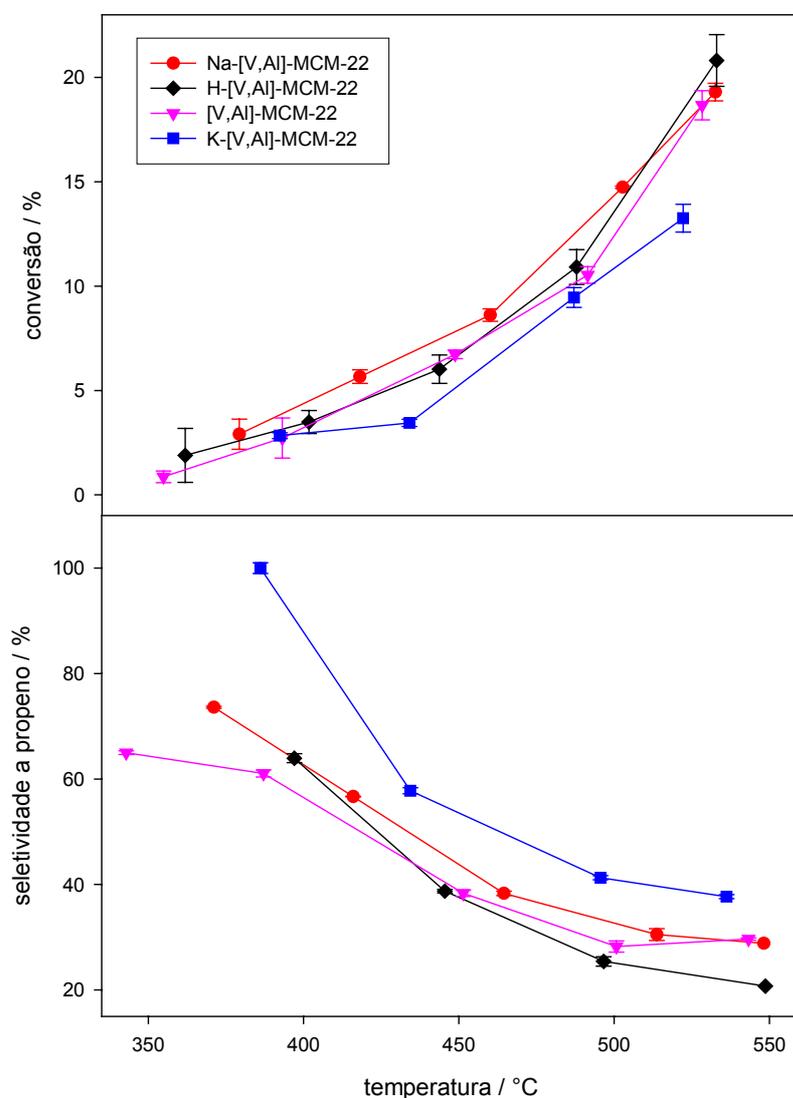


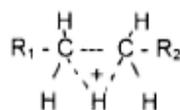
Fig. 34: Gráficos de conversão e seletividade a propeno *versus* temperatura para amostras de [V,Al]-MCM-22 trocadas com Na⁺, H⁺, K⁺ e não trocada.

Das amostras de MCM-22 aluminossilicato, a que apresentou maiores conversões acima de 440°C foi a VO-[Al]-MCM-22 (Fig. 33a). Sua seletividade a propeno, porém, é bastante baixa em altas temperaturas (Fig. 33b). Deste grupo de amostras, a que apresentou maior seletividade foi a K-[Al]-MCM-22. É interessante notar que esta amostra apresenta conversões próximas às da Na-[Al]-MCM-22, porém com seletividades muito mais altas. Mesmo tendo um número menor de sítios ácidos que o catalisador sódico, o catalisador potássico não tem a conversão diminuída, o que leva a crer que os sítios ácidos da amostra

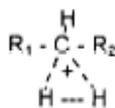
K-[Al]-MCM-22 são mais ativos que os da amostra Na-[Al]-MCM-22, isto é, sítios mais fracos são mais interessantes para a reação de ODH de alcanos. De fato os sítios de Brønsted presentes em estruturas zeolíticas ácidas possuem comportamentos diferentes frente à reação ODH de acordo com a sua força ácida, como proposto por Bandiera *et al.* [90]. Segundo estes autores, ocorre primeiramente a adsorção da molécula de propano, que deve se ligar preferencialmente pela ligação C-H em sítios mais fracos e pela ligação C-C em sítios mais fortes. Dessa forma, deve ocorrer, em sítios fracos, a desidrogenação (via clivagem 1,3) formando propeno e, em sítios fortes, o craqueamento (via clivagem 1,2) formando metano e eteno, segundo o seguinte mecanismo [90]:

1. Adsorção de propano em sítios de Brønsted.

a) fortes:

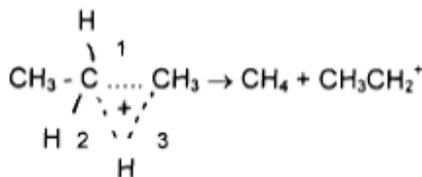


b) de força média ou fraca:

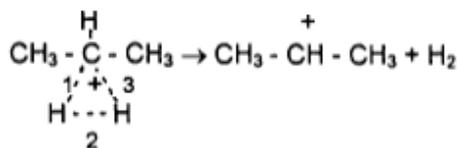


2. Formação do intermediário carbônio.

a) em sítios de Brønsted fortes - ocorre principalmente o craqueamento, via clivagem 1,2:



b) em sítios de Brønsted de força média ou fraca - ocorre principalmente a desidrogenação, via clivagem 1,3:

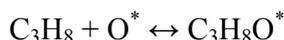


Maior atividade na reação de ODH de propano da Ca-Y em relação à Mg-Y (que tem menor polarizabilidade) já havia sido observada, mas sem diferença entre suas seletividades [88]. Maior seletividade em catalisadores de vanádia contendo íons potássio já havia também sido observada [128]. A presença desse íon neste tipo de catalisador promove a alteração das características ácido-base do sistema, diminuindo o caráter ácido do V_2O_5 superficial. O sistema mais básico leva a uma melhor seletividade por causa de variação na interação entre intermediários e superfície [131]. A inserção de metais alcalinos pode, neste caso, gerar mudanças no comportamento catalítico dos materiais devido à modificação na taxa de dessorção dos intermediários olefinicos.

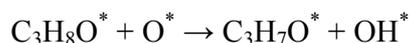
Das amostras de vanadoaluminossilicatos (Fig. 34a) a que apresentou maiores conversões foi a Na-[V,Al]-MCM-22. Em altas temperaturas, porém, as amostras [V,Al]-MCM-22 e H- e Na-[V,Al]-MCM-22 apresentaram graus de conversão similares, que são também mais altos que os das amostras que não contêm vanádio. A amostra K-[V,Al]-MCM-22 foi a que apresentou menores valores de conversão, ligeiramente mais baixos que os do H-[Al]-MCM-22. No que se refere às seletividades (Fig. 34b), a amostra mais seletiva foi a amostra potássica, K-[V,Al]-MCM-22, assim como no caso dos aluminossilicatos, e a menos seletiva, em temperaturas acima de 450°C , foi a H-[V,Al]-MCM-22. Novamente pode-se relacionar a diminuição da quantidade dos sítios ácidos de Brønsted ao aumento da seletividade do catalisador a propeno. Apesar de apresentar uma maior quantidade total de vanádio, a amostra [V,Al]-MCM-22 se mostrou inferior à Na-[V,Al]-MCM-22, tanto em relação à conversão como quanto à seletividade. Este fato deve se relacionar com as espécies redutíveis das duas amostras (Fig. 20a e c), pois a amostra sódica apresenta uma maior redutibilidade relativa e não possui agregados de óxido que poderiam diminuir a sua atividade, como ocorre para o [V,Al]-MCM-22. Além disso, a menor quantidade de sítios ácidos fortes no catalisador sódico favorece sua seletividade.

O mecanismo para reação ODH de propano em catalisadores que contêm vanádio (como V_2O_5 suportado, por exemplo), foi proposto por Chen *et al.* [86]. Segundo estes autores, a reação se dá em cinco etapas, sendo:

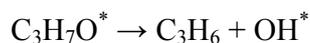
1. Adsorção fraca do propano por interação com átomos de oxigênio estruturais (O^*).



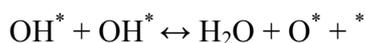
2. Ativação da ligação C-H por abstração de um átomo de H de uma molécula de propano adsorvida utilizando um átomo de oxigênio vizinho.



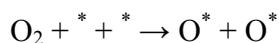
3. Dessorção de propeno por eliminação de hidrogênio.



4. Recombinação de grupos OH para formar água e um centro de vanádio reduzido (*).



5. Reoxidação de centros de V via quimissorção dissociativa de O_2 .



Comparando-se individualmente os pares de amostras de aluminossilicatos e vanadoaluminossilicatos contendo os mesmos contra-íons pode ser feita uma melhor avaliação do papel do vanádio nestes catalisadores. Nas Figs. 35, 36 e 37 observa-se as curvas de conversão e seletividade a propeno para os catalisadores ácidos, sódicos e potássicos, respectivamente.

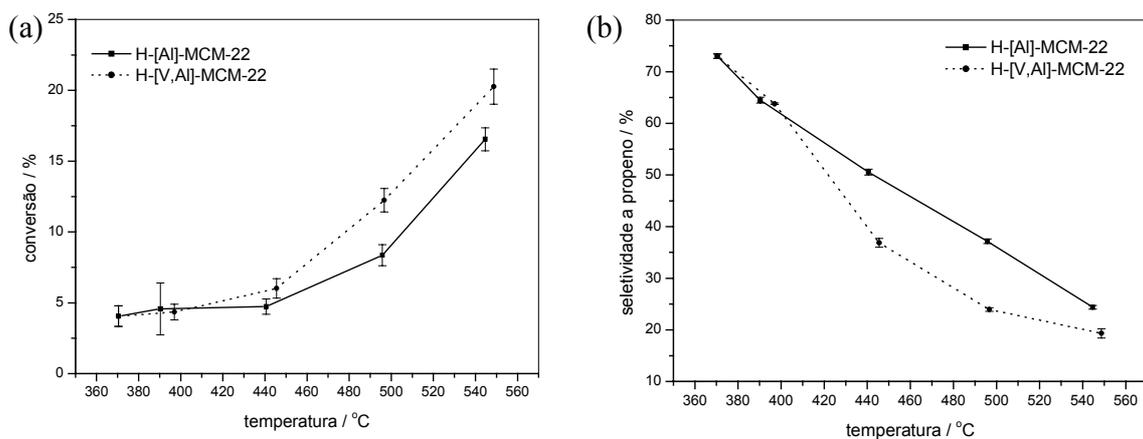


Fig. 35: Gráficos de conversão (a) e seletividade a propeno (b) *versus* temperatura para H-[Al]-MCM-22 e H-[V,Al]-MCM-22.

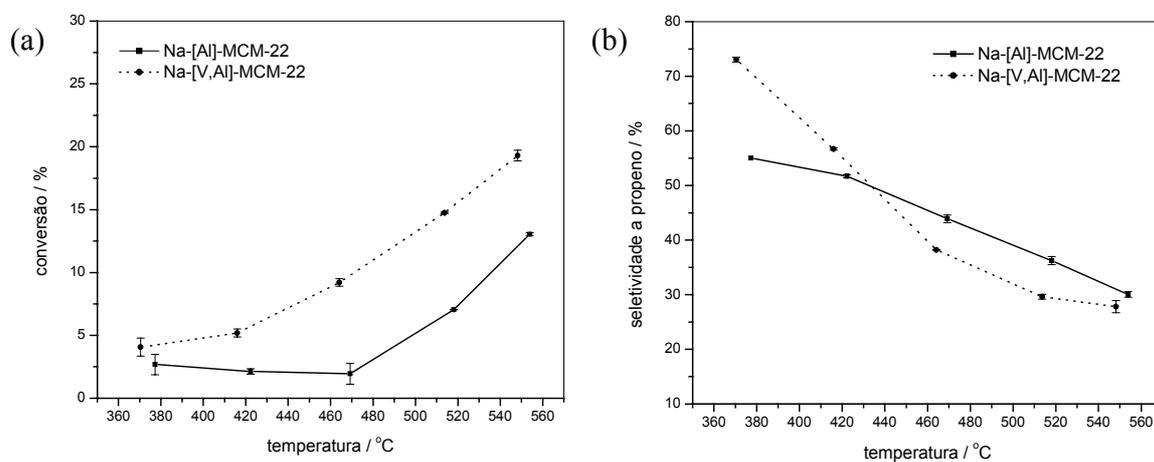


Fig. 36: Gráficos de conversão (a) e seletividade a propeno (b) *versus* temperatura para Na-[Al]-MCM-22 e Na-[V,Al]-MCM-22.

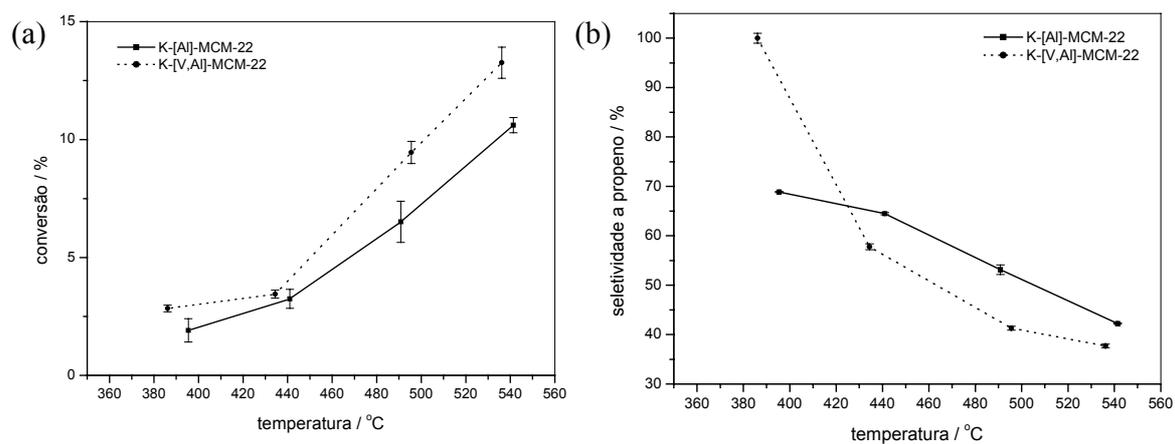


Fig. 37: Gráficos de conversão (a) e seletividade a propeno (b) *versus* temperatura para K-[Al]-MCM-22 e K-[V,Al]-MCM-22.

Nos gráficos das Figs. 35a, 36a e 37a, observa-se que em todos os casos os valores de conversão são maiores para os vanadoaluminossilicatos que para os aluminossilicatos; no caso específico das amostras sódicas os valores de conversão dobram quando da presença de vanádio estrutural. Comparando-se os resultados de catálise obtidos para os catalisadores ácidos (Fig. 35) e sódicos (Fig. 36) com os perfis de óxido-redução do H-[V,Al]-MCM-22 (Fig. 20b) e do Na-[V,Al]-MCM-22 (Fig. 20c), se poderia de fato esperar um melhor desempenho do catalisador sódico em relação ao catalisador ácido, uma vez que essa é a amostra que possui uma maior quantidade de sítios redutíveis. Os espectros UV-Vis do K-[V,Al]-MCM-22 não foram obtidos e, portanto, a relação entre atividade e espécies redutíveis para esse catalisador não pode ser feita.

Em relação às seletividades (Figs. 35b, 36b e 37b), observa-se que em regime de baixas temperaturas (baixas conversões), todos os vanadoaluminossilicatos apresentam maiores seletividades que os aluminossilicatos análogos, o que indica que estes catalisadores podem ser ideais para se trabalhar em baixas temperaturas. O K-[V,Al]-MCM-22 chega a apresentar 100% de seletividade a propeno em 380°C (3% de conversão).

A perda da seletividade para os vanadoaluminossilicatos em altas temperaturas já era esperada, uma vez que catalisadores de oxidação geralmente causam a formação de óxidos de carbono. É importante considerar, deste modo, que a seletividade a propeno não é somente afetada pela reação de craqueamento, mas também pela formação de CO e CO₂, produtos da oxidação completa do propano e/ou do propeno. Os íons de vanádio podem, portanto, adsorver fortemente o reagente ou o produto da reação fazendo com que ele se oxide a CO ou CO₂. Segundo Grabowski *et al.* [98], em catalisadores de V₂O₅ suportado em TiO₂, a maior parte dos produtos de combustão é formada por reação sucessiva, isto é, pela oxidação do propeno fortemente adsorvido a sítios ácidos, enquanto que uma pequena parte é formada pela reação paralela, isto é, pela oxidação do propano. Gráficos de seletividade a CO e a CO₂ para os nossos catalisadores podem ser observados na Fig. 38.

A seletividade a CO (Fig. 38a) aumenta conforme o aumento da temperatura e conseqüente aumento da conversão do propano, o que pode significar que a sua formação ocorre

principalmente pela reação sucessiva. Observa-se também que os catalisadores que apresentam maior formação de CO são os vanadoaluminossilicatos, o que sugere que os íons de vanádio adsorvem fortemente o propeno, como já havia sido observado anteriormente [98].

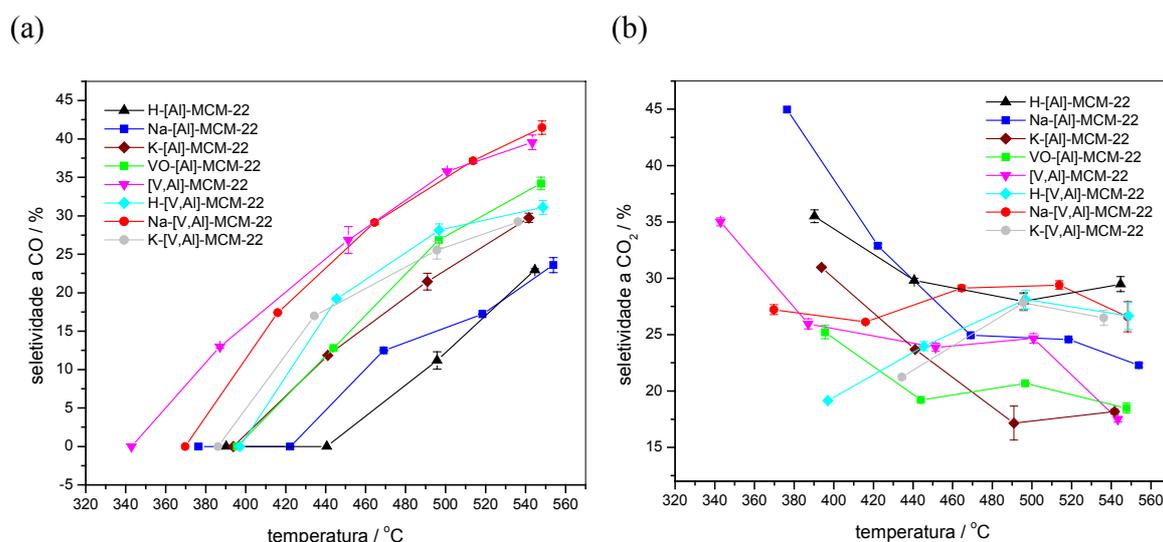


Fig. 38: Gráficos de seletividade a CO (a) e a CO₂ (b) para todas as amostras.

No que se refere ao CO₂ (Fig. 38b), não é trivial estabelecer-se uma relação entre conversão de propano e seletividade, ou ainda se sua formação ocorre via reação paralela ou sucessiva. Aspectos mecanísticos da ODH de propano foram estudados por Kondratenko *et al.* [127], utilizando-se um catalisador baseado em óxidos mistos de vanádio, cromo, manganês e tungstênio suportados em alumina. Os autores observaram que a seletividade a CO₂ para este catalisador aumenta quando se adiciona propeno à mistura inicial de gases de alimentação. Isto pode significar que o CO₂ se forma preferencialmente a partir de propeno em fase gasosa, adsorvido na superfície do catalisador, enquanto que o CO, inversamente, se forma preferencialmente a partir de propeno adsorvido em átomos de oxigênio reticulares ou adsorvidos na superfície do catalisador. Além disso, os autores propõem que tanto espécies de oxigênio adsorvido como átomos de oxigênio reticulares participam da formação de CO_x. O esquema de reação sugerido por estes autores pode ser visto na Fig. 39. Neste catalisador, portanto, a formação de CO_x parece ocorrer quase que

exclusivamente via reação sucessiva (isto é, a partir de propeno), enquanto que a reação paralela (a partir de propano) possui menor participação.

Em nosso caso, porém, não é possível afirmar que não ocorra a reação paralela. Ao contrário, a diminuição da seletividade a CO_2 com o aumento temperatura (e da conversão), para a maioria dos catalisadores, dá uma indicação da possibilidade da ocorrência da oxidação direta do propano a CO_2 ou de, pelo menos, uma competição entre as duas vias de formação. O efeito da temperatura nas seletividades a propeno, CO e CO_2 parece informar, porém, que a energia de ativação para a formação de CO_2 é menor do que para CO e propeno.

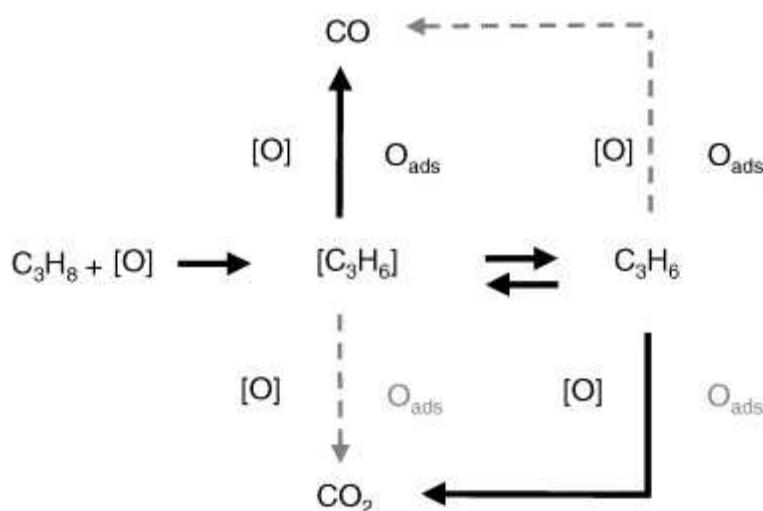


Fig. 39: Esquema de reação sugerido por Kondratenko *et al.* para a ODH do propano em catalisadores de óxidos mistos. $[\text{O}]$ – oxigênio reticular; $[\text{C}_3\text{H}_6]$ – propeno adsorvido; O_{ads} – oxigênio adsorvido. Setas e caracteres em cinza se relacionam a processos e espécies ativas menos importantes, respectivamente [127].

Por fim, as performances catalíticas dos catalisadores podem ser comparadas em termos da quantidade de propeno produzida. Na Fig. 40 estão relacionadas as curvas de obtenção de propeno *versus* conversão para todos os catalisadores utilizados neste trabalho. Os materiais que levaram a uma maior produção de propeno foram os catalisadores potássicos, seguidos dos catalisadores sódicos e do $[\text{V},\text{Al}]\text{-MCM-22}$. Os materiais que proveram os piores resultados foram os catalisadores ácidos e o $\text{VO-}[\text{Al}]\text{-MCM-22}$. É possível observar

também, como já visto anteriormente, que os vanadoaluminossilicatos levam a uma maior formação de propeno em relação aos aluminossilicatos análogos.

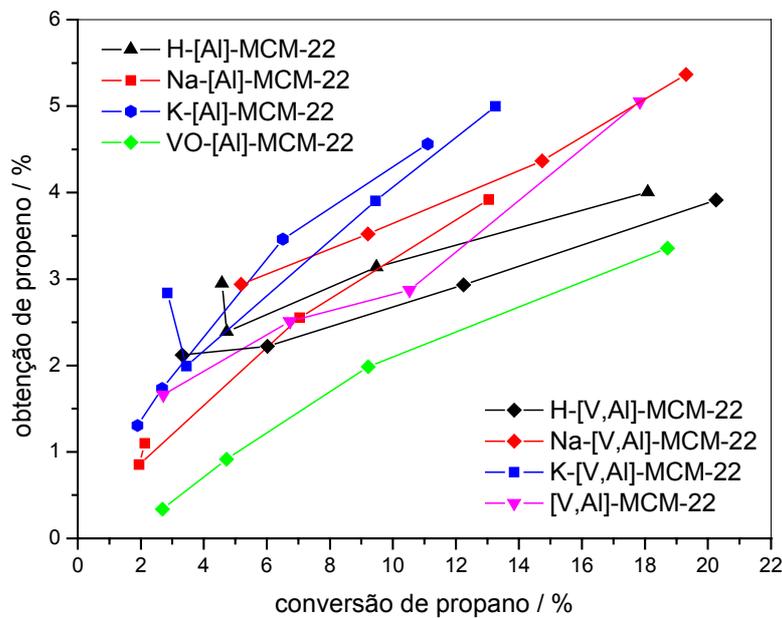


Fig. 40: Gráficos de obtenção de propeno *versus* conversão de propano para todas as amostras.

4. CONCLUSÕES

A síntese do zeólito MCM-22 contendo átomos de vanádio estruturais foi realizada com sucesso, dando origem ao [V,Al]-MCM-22, uma peneira molecular bifuncional ácida-redox. Também foi preparado um material por procedimento de troca iônica do MCM-22 aluminossilicato com íons vanadila (VO^{2+}), dando origem ao VO-[Al]-MCM-22.

Monitoramento da cristalização do [V,Al]-MCM-22 mostrou que a estrutura cristalina do material se forma gradualmente, porém a organização em material lamelar só ocorre nos últimos dias de reação. Materiais obtidos em até 6 dias apresentaram uma mistura de fases amorfa e cristalina; em 8 dias de reação o material obtido é uma fase cristalina pura, com morfologia típica do MCM-22 sintetizado em condições estáticas.

O [V,Al]-MCM-22 recém-sintetizado apresenta íons V^{4+} , enquanto que no material calcinado estão presentes apenas íons V^{5+} tetraédricos e octaédricos. Íons V^{5+} octaédricos se formam por coordenação de moléculas de água em átomos de vanádio que estão localizados em sítios estruturais mais acessíveis. Estes sítios são completamente removidos após troca iônica do material com H^+ ou com cátions alcalinos. O VO-[Al]-MCM-22, após tratamento térmico, apresentou comportamento redox semelhante ao [V,Al]-MCM-22. Íons V^{4+} podem ser formados por redução sob H_2 a 500°C e reoxidados a V^{5+} por oxidação sob O_2 a 580°C . Hidroxilas ligadas a V^{5+} na amostra oxidada e íons V^{4+} no [V,Al]-MCM-22 reduzido podem ser detectados por adsorção de CO em baixas temperaturas. A presença de íons V^{5+} reversivelmente redutíveis é muito importante para a aplicação em reações de oxidação.

Os vanadoaluminossilicatos apresentaram maior número de sítios ácidos, medidos por TPD de amônia, em relação aos aluminossilicatos. Isto se dá pelo fato de que os materiais que contêm átomos de vanádio estruturais apresentam maior quantidade total de sítios ácidos, sejam eles de Brønsted ou de Lewis.

Quando testados na reação de desidrogenação oxidativa do propano, os vanadoaluminossilicatos se mostraram mais ativos que os aluminossilicatos. As

seletividades a propeno foram, porém, semelhantes, uma vez que a seletividade a CO foi maior no caso dos vanadoaluminossilicatos, diminuindo a eficiência destes catalisadores. A presença de vanádio faz, portanto, com que o produto desejado, o propeno, seja fortemente adsorvido e oxidado a óxidos de carbono. A seletividade a propeno é também afetada pelo poder de craqueamento do catalisador, que pode ser modulado pela diminuição do número de sítios ácidos de Brønsted da peneira molecular. Esta diminuição pode ser conseguida pela troca iônica com cátions alcalinos, removendo-se assim os hidrogênios ácidos da estrutura.

Os vanadoaluminossilicatos microporosos obtidos nesse trabalho são muito promissores e possuem tanto atividade como seletividade na desidrogenação oxidativa do propano comparáveis, ou até mesmo maiores, que os catalisadores relatados na literatura. Futuramente, novas preparações de [V,Al]-MCM-22 contendo íons alcalinos podem levar ao desenvolvimento de materiais ainda mais seletivos e com maior atividade em temperaturas mais baixas.

5. BIBLIOGRAFIA

- 1- M. K. Rubin, P. Chu, U. S. Patent 4 959 325 (1990).
- 2- M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K Rubin, *Science*, 264 (1994) 1910.
- 3- M. A. Camblor, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, C. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 44.
- 4- R. Ravishankar, T. Sen, V. Ramaswamy, H. S. Soni, S. Ganapathy, S. Sivasanker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 331.
- 5- M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Zeolites*, 15 (1995) 188.
- 6- A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, *Zeolites*, 15 (1995) 2.
- 7- A.L.S.Marques, J.L.F. Monteiro, H.O. Pastore, *Micropor. Mesopor. Mater.* 32 (1999) 131.
- 8- I. Güray, J. Warzywoda, N. Baç, A. Sacco Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.* 31 (1999) 241.
- 9- Mascarenhas, A.J.S., Tese de Doutorado, Instituto de Química – Unicamp, 2004.
- 10- Comunicação pessoal, cedida por Cléo T. G. V. M. T. Pires.
- 11- J. Kim, K. Jung, O. Joo, *J. Porous Mat.* 11 (2004) 211.
- 12- R. Millini, G. Perego, W. O. Parker Jr., G. Belussi, L. Carluccio, *Microporous Mater.* 4 (1995) 221.
- 13- P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Lett.* 7 (2000) 774.
- 14- F. Testa, F. Crea, G.D. Diodati, L. Pasqua, R. Aiello, P. Lentz, J.B. Nagy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 30 (1999) 187.
- 15- G. Berlier, M. Pourny, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, C. Lamberti, *J. Catal.*, 229 (2005) 45.
- 16- B. Palella, R. Pirone, G. Russo, A. Albuquerque, H.O. Pastore, M. Cadoni, A. Frache, L. Marchese, *Cat. Comm.* 5 (2004) 191.
- 17- G. Moon, W. Boehringer, C.T. O'Connor, *Cat. Today* 97 (2004) 291.
- 18- P. Wu, T. Komatsu and T. Yashima, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 22 (1998) 343.
- 19- H.O. Pastore, E.C. Oliveira, A. Frache, S.R. Dutra, E. Boccaleri, L. Marchese, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154 (2004) 1426.
- 20- L. Marchese, A. Frache, G. Gatti, S. Coluccia, L. Lisi, G. Ruoppolo, G. Russo, H.O. Pastore, *J. Catal.*, 2 (2002) 479.
- 21- Pesquisa realizada no Web of Science (<http://www.isiknowledge.com>) em maio de 2006.
- 22- J.Fu, C. Ding, *Cat. Comm.* 6 (2005) 770.
- 23- X. Sun, Q. Wang, L. Xu, S. Liu, *Cat. Lett.* 94 (2004) 75.

- 24- J. Rigoreau, S. Laforge, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Cat.* 236 (2005) 45.
- 25- Z. Zhu, Q. Chen, Z. Xie, W. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.* 88 (2006) 16.
- 26- S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.* 67 (2004) 235.
- 27- S. Laforge, D. Martin, J.L. Paillaud, M. Guisnet, *J. Catal.* 220 (2003) 92.
- 28- G. Dalhoff, U. Barsnick, W.F. Hölderich, *Appl. Cat. A* 210 (2001) 83.
- 29- C. Tsai, C. Zhong, I. Wang, S. Liu, W. Chen, T. Tsai, *Appl. Cat. A* 267 (2004) 87.
- 30- S. Park, H. Rhee, *React. Kin. Cat. Lett.* 78 (2003) 81.
- 31- X. Zhu, S. Liu, Y. Song, S. Xie, L. Xu, *Appl. Cat. A* 290 (2005) 191.
- 32- R. Ravishankar, S. Sivasanker, *Appl. Cat. A* 142 (1996) 47.
- 33- A. Corma, C. Corell, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *St. Surf. Sci. Cat.* 84 (1994) 859.
- 34- G. Kinger, D. Majda, H. Vinek, *Appl. Cat. A* 225 (2002) 301.
- 35- P. Mériadeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, L. Lafevbre, V.T. Ha, *J.Cat.* 185 (1999) 378.
- 36- R. Ravishankar, M.M. Li, A. Borgna, *Cat. Today* 106 (2005) 149.
- 37- P. Yang, J. Yu, Z. Wang, M. Xu, Q. Liu, T. Wu, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) 129.
- 38- S.P. Varkey, R.F. Lobo, K.H. Theopold, *Catal. Lett.* 88 (2003) 227.
- 39- V.T.T. Ha, V. Le, P. Mériadeau, C. Naccache, *J. Mol. Cat. A* 181 (2002) 283.
- 40- S. Huang, Q. Zao, W. Chen, X. Han, X. Bao, P. Lo, H. Lee, S. Liu, *Cat. Today* 97 (2004) 25.
- 41- P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Cat.* 202 (2001) 245.
- 42- P. Wu, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 748.
- 43- P. Wu, T. Tatsumi, *J. Cat.* 214 (2003) 317.
- 44- P. Wu, Y. Liu, M. He, T. Tatsumi, *J. Cat.* 228 (2004) 183.
- 45- F. Song, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, T. Tatsumi, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1436.
- 46- H. Wu, L. Wang, H. Zhang, Y. Liu, P. Wu, M. He, *Green Chem.* 8 (2006) 78.
- 47- F. Song, Y. Liu, H. Wu, M. He, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Cat.* 237 (2006) 359.
- 48- P. Wu, H. Lin, T. Komatsu, T. Yashima. *Chem. Commun.* 13 (1997) 663.
- 49- K. Habersberger, P. Jiru, Z. Tvaruzkova, G. Centi, F. Trifirò, *React. Kinet. Catal. Lett.* 39 (1989) 95.
- 50- M.S. Rigutto and H. van Bekkum, *Appl. Catal.*, 68 (1991) L1.
- 51- K.R. Reddy, A.V. Ramaswamy, P. Ratsanamy, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1992) 1613.
- 52- A. Tuel, Y.B. Taarit, *Appl. Catal. A* 102 (1993) 201.
- 53- A. Bhaumik, M.K. Dongare, R. Kumar, *Microporous Mat.* 5 (1995) 173.

- 54- G. Centi, F. Trifirò, *Appl. Catal. A* 143 (1996) 3.
- 55- T. Sen, P.R. Rajamohanam, S. Ganapathy, S. Sivasanker, *J. Catal.*, 163 (1996), 354.
- 56- S. Chien, J. Ho, S. Mon, *Zeolites* 18 (1997) 182.
- 57- C. A. Trujillo, U.N. Uribe, P. Knops-Gerrits, L.A. Oviedo, P. A. Jacobs, *J. Catal.*, 168 (1997) 1.
- 58- J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, M.W. Anderson, V. Alfredsson, O. Terasaki, *Angewandte Chemie Int. Ed.* 36 (1997) 100.
- 59- M. Wark, M. Koch, A. Brückner, W. Grünert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 2033.
- 60- S. Dzwigaj, M. Matsuoka, M. Anpo, M. Che, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 6012.
- 61- P. J. Carl, S. L. Isley, S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 4563.
- 62- P. Brandão, A. Philippou, N. Hanif, P. Ribeiro-Claro, A. Ferreira, M.W. Anderson, J. Rocha, *Chem. Mat.* 14 (2002) 1053.
- 63- R. Dimitrova, Y. Neinska, M. Mihályi, G. Pal-Borbély, M. Spassova, *Appl. Catal. A* 266 (2004) 123.
- 64- B.I. Whittington, J.R. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 1032.
- 65- C.B. Wang, G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 178 (1998) 640.
- 66- M. Anpo, S.G. Zhang, S. Higashimoto, M. Matsuoka, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Matsumura, Y. Souma, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 9295.
- 67- P. Concepción, T. Blasco, J.M.L. Nieto, A. Vidal-Moya, A. Martínez-Arias, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67 (2004) 215.
- 68- G. Piehl, T. Liese, W. Grünert, *Catal. Today* 54 (1999) 401.
- 69- G. Gündüz, R. Dimitrova, S. Yilmaz, L. Dimitrov, *Appl. Catal. A* 282 (2005) 61.
- 70- M. Volpe, G. Tonetto, H. de Lasa, *Appl. Catal. A* 272 (2004) 69.
- 71- L. Dixit, T.S.R.P Rao, *Appl. Spectroscopy Rev.* 31 (1996) 369.
- 72- J.F. Haw, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5431.
- 73- A. Zheng, L. Chen, M. Zhang, Y. Su, Y. Yue, C. Ye, F. Deng, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24273.
- 74- W.E. Farneth, R.J. Gorte, *Chem. Rev.* 95 (1995) 615
- 75- R.R. Pinto, P. Borges, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C.Védrine, E.G. Derouane, F. Ramôa Ribeiro, *Appl. Catal. A* 284 (2005) 39.
- 76- H. Du, D. Olson, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 395.
- 77- J.A. Rabo, G.J. Gajda, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989-90) 385.
- 78- M. Hunger, S. Ernst, S. Stevermagel, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mat.* 6 (1996) 349.

- 79- B. Onida, F. Geobaldo, F. Testa, F. Crea, E. Garrone, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 119.
- 80- B. Onida, L. Borello, B. Bonelli, F. Geobaldo, E. Garrone, *J. Catal.* 214 (2003) 191.
- 81- V. Dondur, V. Rakic, L. Damjanovic, A. Auroux, *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2005) 457.
- 82- K. Okumura, M. Hashimoto, T. Mimura, M. Niwa, *J. Catal.* 206 (2002) 23.
- 83- P. Ayrault, J. Datka, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13755.
- 84- A. Zecchina, L. Marchese, S. Bordiga, C. Pazè, E. Gianotti, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10128.
- 85- J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38 (1999) 3588.
- 86- K. Chen, A. Khodakov, J. Yang, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 186 (1999) 325.
- 87- A. Julbe, D. Farruseng, J.C. Jalibert, C. Mirodatos and C. Guizard, *Catal. Today* 56 (2000), 199.
- 88- A. Kubacka, E. Wloch, B. Sulikowski, R. X. Valenzuela and V.C. Corberán, *Catal. Today*, 61 (2000), 343.
- 89- K. Nowińska, A. Wąclaw, A. Izbińska, *Appl. Catal. A*, 243 (2003) 225.
- 90- J. Bandiera, M. Dufaux, Y. B. Taârit, *Appl. Catal. A*. 148 (1997) 283.
- 91- L.A. Palacio, A. Echevarria, L. Sierra, E.A. Lombardo, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 338.
- 92- S.N. Koc, G. Gurdag, S. Geissler, M. Muhler, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 2376.
- 93- L. Yuan, S. Bhatt, G. Beaucage, G. Gregory, V.V. Guliants, S. Mamedov, R.S. Soman, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 23250.
- 94- E.V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today* 99 (2005) 59.
- 95- R. Grabowsky, J. Słoczyński, *Chem. Eng. Proc.* 44 (2005) 1082.
- 96- A. Bottino, G. Capanelli, A. Comite, S. Storace, R. Di Felice, *Chem. Eng. J.*, 94 (2003) 11.
- 97- R.P. Singh, M.A. Banares, G. Deo, *J. Catal.*, 233 (2005) 388.
- 98- R. Grabowsky, J. Słoczyński, N. M. Grzesik, *Appl. Catal. A* 242 (2003) 297
- 99- M. De, D. Kunzru, *Catal. Lett.*, 102 (2005) 237.
- 100- E.V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, D. Su, R. Schloegl, X. Wang, I.E. Wachs, *J. Catal.*, 233 (2005) 234.
- 101- Y. Liu, Y. Cão, N. Yi, W. Feng, W. Daí, S. Yan, H. He, *J. Catal.*, 224 (2004) 417.
- 102- Z. Sui, J. Zhou, Y. Daí, W. Yuan, *Catal. Today*, 106 (2005) 90.
- 103- A. Klisinska, A. Haras, K. Samson, M. Witko, B. Grzybowska, *J. Mol. Catal. A*, 210 (2004) 87.
- 104- S. Wang, Z.H. Zhu, *Energy & Fuels* 18 (2004) 1126.

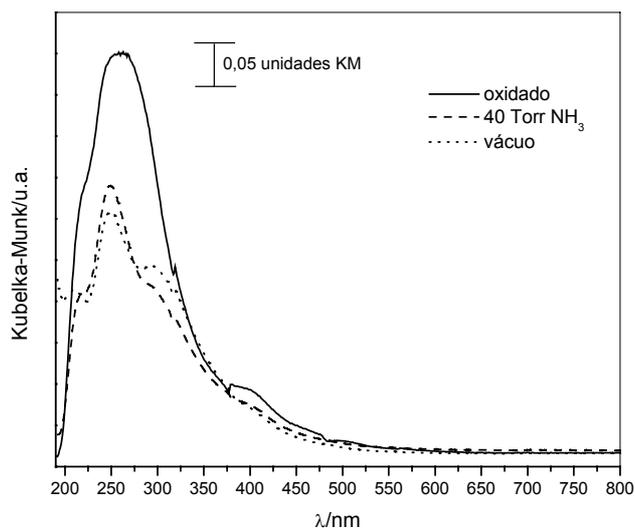
- 105- M. Kocon, P. Michorczyk, J. Ogonowski, *Catal. Lett.* 101 (2005) 53.
- 106- R. Bulánek, K. Novoveská, *React. Kinet. Catal. Lett.* 80 (2003) 337.
- 107- J. Pérez-Ramirez, A. Gallardo-Llamas, *Appl. Catal. A* 279 (2005) 117.
- 108- A. Kaddouri, *React. Kinet. Catal. Lett.* 82 (2004) 401.
- 109- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83^a edição (2002).
- 110- G. Landi, Tese de Doutorado, Istituto Ricerche sulla Combustione, Nápoles (Italia), 2004.
- 111- A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejcki, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* 15 (1995) 576.
- 112- I. Mochida, S. Eguchi, M. Hironaka, S. Nagao, K. Sakanishi, D.D. Whitehurst, *Zeolites* 18 (1997) 142.
- 113- S. Zhang, S. Higashimoto, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5590.
- 114- C.M.S. Polato, C.A. Henriques, C.A. Perez, J.L.F. Monteiro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154 (2004) 1912.
- 115- G. Centi, S. Perathoner, F. Trifirò, A. Abukais, C.F. Aissi, M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 2617.
- 116- H. Zou, M. Li, J. Shen, A. Auroux, *J. of Thermal Anal. Calorimetry*, 72 (2003) 209.
- 117- S. Bordiga, F. Geobaldo, C. Lamberti, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini, M. Padovan, S. Geremia, G. Vlaic, *Nuclear Instr. Methods Phys. Res. B*, 97 (1995) 23.
- 118- J. Datka, K. Góra-Marek, *Catal. Today* 144 (2006) 205.
- 119- G. Martra, F. Arena, S. Coluccia, F. Frusteri, A. Parmaliana, *Catal. Today*, 63 (2000) 197.
- 120- S. Dzwigaj, M. Che, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22167.
- 121- E. Ivanova, K. Hadjiivanov, S. Dzwigaj, M. Che, *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 69.
- 122- S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 43.
- 123- P. Concepción, K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *J. Catal.*, 184 (1999) 172.
- 124- P. Concepción, H. Knözinger, J. M. López Nieto, A. Martínez-Arias, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2574.
- 125- M. Hartmann, L. Kevan, *Res. Chem. Intermed.*, 28 (2002) 625.
- 126- M. Guisnet, F. R. Ribeiro, “Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise”, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004, Lisboa.
- 127- E. V. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, D. Su, R. Schögl, X. Wang, I. Wachs, *J. Catal.* 234 (2005) 131

- 128- T.C. Watling, G. Deo, K. Seshan, I.E. Wachs, J.A. Lercher, *Catal. Today*, 28 (1996) 139.
- 129- M. Cherian, M.S. Rao, A.M. Hirt, I.E. Wachs, G. Deo, *J. Catal.*, 211 (2002) 482.
- 130- K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 209 (2002) 35.
- 131- G.G. Cortez, J.L.G. Fierro, M.A. Bañares, *Catal. Today* 78 (2003) 219.

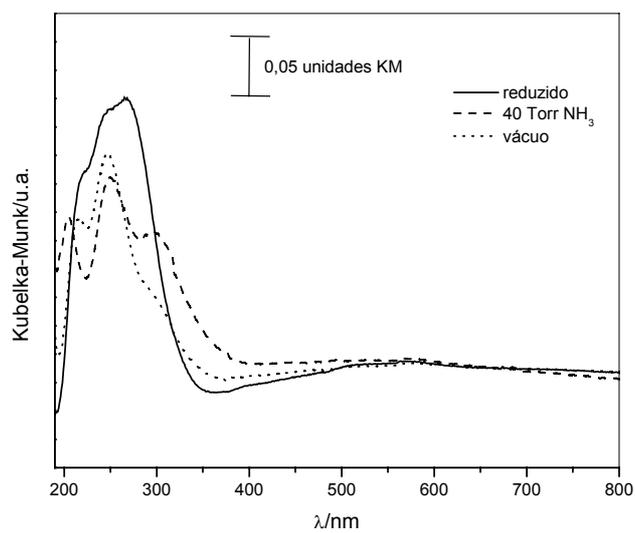
Anexo 1

Espectros UV-Vis com NH_3 adsorvida e após a evacuação em:

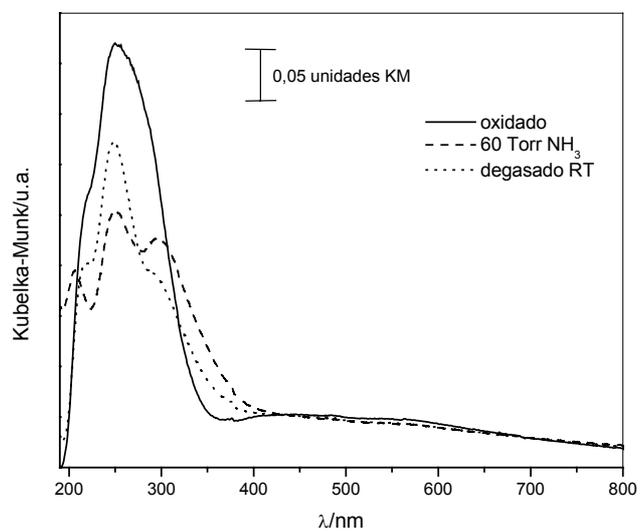
H-[V,Al]-MCM-22 oxidado:



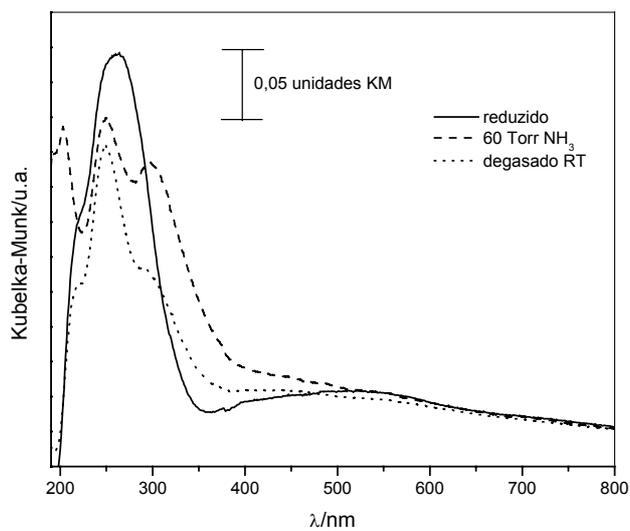
H-[V,Al]-MCM-22 reduzido:



VO-[Al]-MCM-22 oxidado:



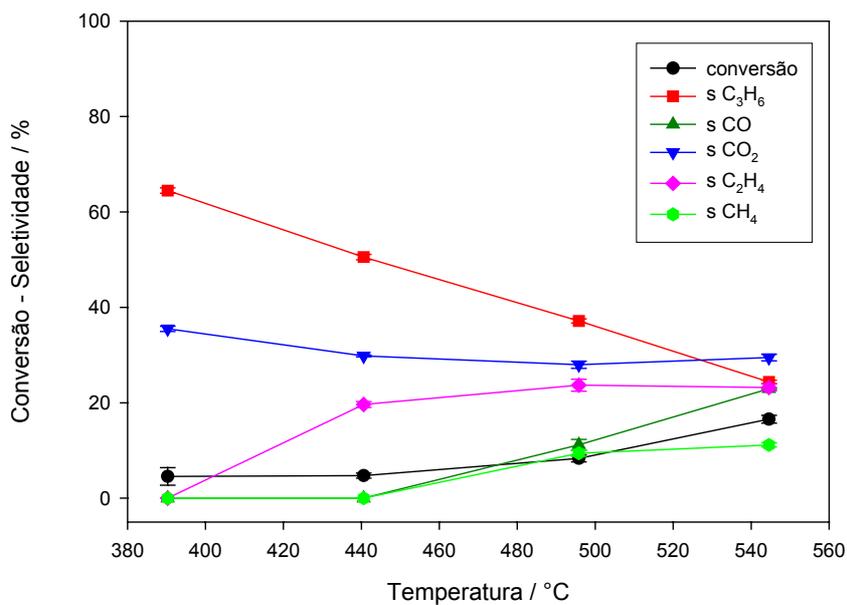
VO-[Al]-MCM-22 reduzido:



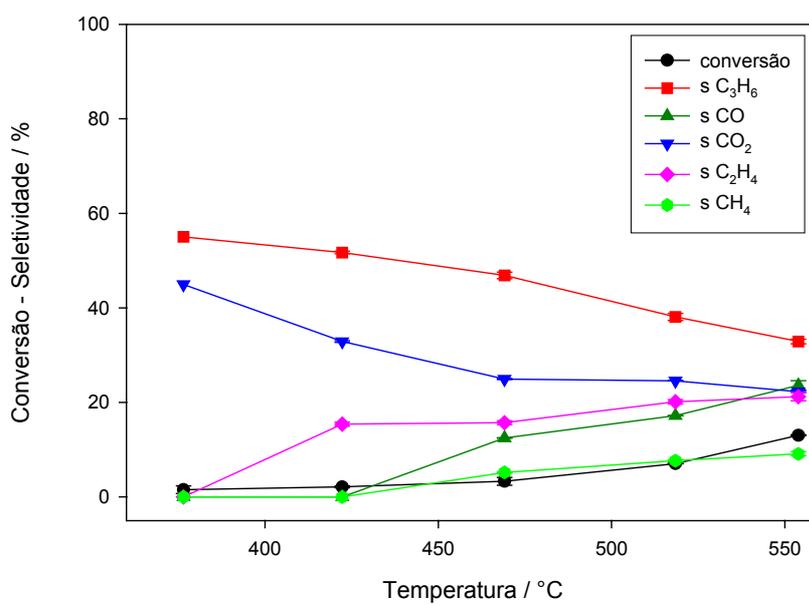
Anexo 2

Resultados de Catálise

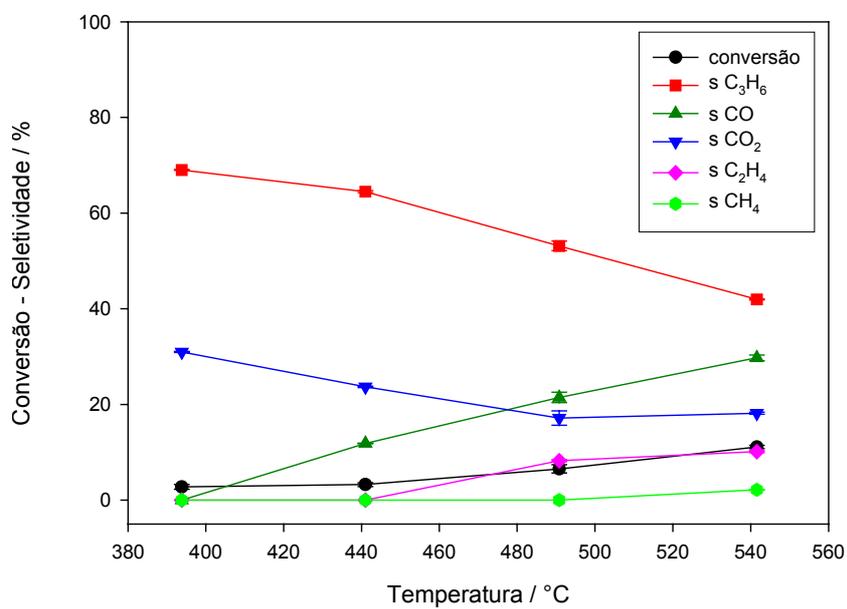
H-[Al]-MCM-22:



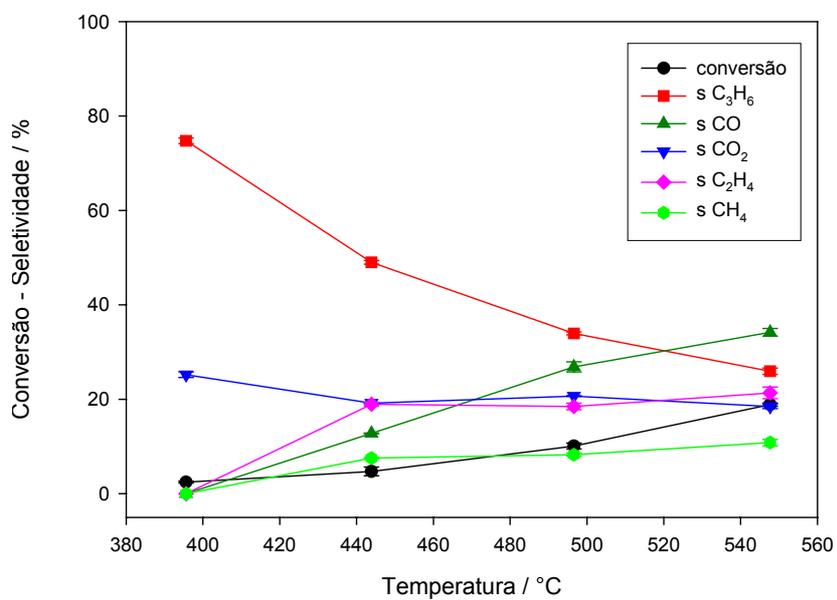
Na-[Al]-MCM-22:



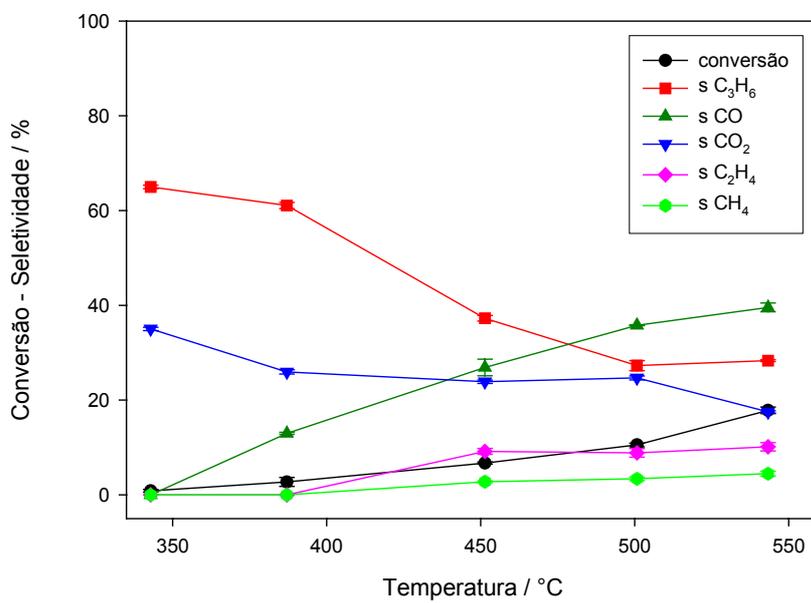
K-[Al]-MCM-22:



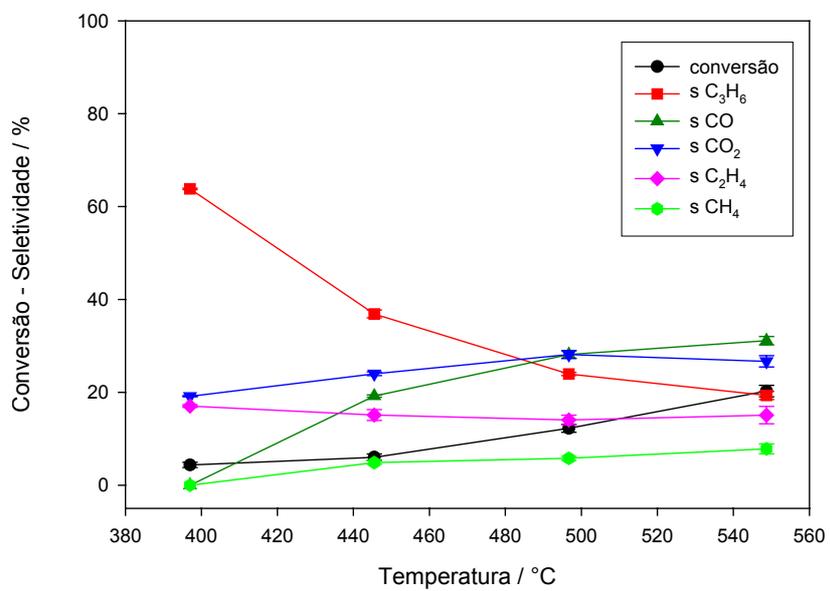
VO-[Al]-MCM-22:



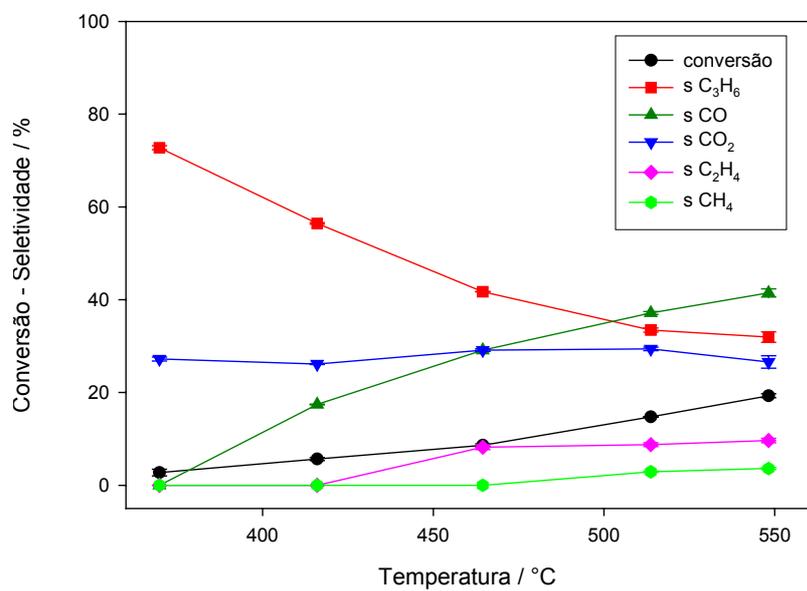
[V,Al]-MCM-22:



H-[V,Al]-MCM-22:



Na-[V,Al]-MCM-22:



K-[V,Al]-MCM-22:

