

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE VO_x/Mg_yAlO_x NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

Gilberto G. Cortez* e Débora M. Meira

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

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

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

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

INTRODUÇÃO

Desde a década passada tem sido observado um aumento crescente de compostos tipo hidrotalcita como catalisadores.^{1,2} A hidrotalcita, em sua forma natural,³⁻⁵ encontra-se como $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ cujos materiais possuem uma camada dupla de brucita octaédrica, $Mg(OH)_2$, carregada positivamente e neutralizada por uma camada aniônica. A fórmula geral da hidrotalcita sintética⁶⁻⁹ pode ser representada por $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-n}(A^{n-})^n \cdot mH_2O$, na qual M^{2+} representa os cátions bivalentes, M^{3+} os cátions trivalentes, A^{n-} o ânion da intercâmara com x variando de 0,17 a 0,33 e $m = 1 - 3x/2$. Diferentes tipos de hidrotalcitas podem ser preparados por uma possível combinação de cátions bivalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ou Ca^{2+}), cátions trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} ou La^{3+}) e uma grande variedade de ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- ou OH^-). Desta forma, obtém-se uma estrutura constituída por uma camada básica, carregada positivamente, e uma camada intermediária de ânions e moléculas de água.⁴ As intercâmaras da hidrotalcita podem ainda ser constituídas por ânions,⁵ tais como SO_4^{2-} , WO_4^{2-} e Cr_4^{2-} .

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

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

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

Óxidos mistos de vanádio e magnésio, em particular, vanadato de magnésio, são catalisadores muito utilizados na desidrogenação oxidativa de alcanos leves para a produção de olefinas lineares.²⁰⁻²³ Os catalisadores são usualmente preparados por impregnação de um suporte contendo magnésio (MgO ou $Mg(OH)_2$) com uma solução precursora contendo vanádio, seguido por calcinação a altas temperaturas ou de uma reação no estado sólido entre magnésio e vanádio. O comportamento catalítico desses óxidos mistos tem sido relacionado com a formação de três tipos de fases cristalinas, tais como ortovanadato de magnésio ($Mg_3V_2O_8$), pirovanadato de magnésio ($Mg_2V_2O_7$) e metavanadato de magnésio (MgV_2O_6) e também por espécies tetraédricas isoladas (VO_4) sobre a superfície de MgO . Além disso, interações entre as fases podem dar origem a catalisadores com mais de uma fase cristalina com desempenho superior àquele com uma única fase.²⁴ Em muitos casos, íons vanádio foram considerados como sítios ativos, porém, sua estrutura e seu estado de valência vêm sendo discutidos amplamente na literatura.²⁵⁻²⁸ Catalisadores de VMgO suportados são uma alternativa aos óxidos mistos de vanadato de magnésio.²⁹ Neste sistema, a natureza do suporte controla as espécies VMgO formadas sobre a superfície, enquanto que o desempenho catalítico é determinado principalmente pela composição química através da relação entre Mg/V.³⁰

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

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

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

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

PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (quartzo) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. A ativação do catalisador foi realizada *in situ* a 200 °C por 2 h em fluxo de oxigênio (AGA, 99,9999%). O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%, Merck) com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, à vazão de 0,05 mL min⁻¹ e diluído em uma mistura de He e O_2 (razão molar de 3/1) na vazão de 74 mL min⁻¹. Toda a tubulação do sistema catalítico foi aquecida por uma resistência elétrica para evitar a condensação do reagente e dos produtos da reação. A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 170 a 290 °C, utilizando-se uma massa de catalisador de 100 mg e um fator tempo de residência (W/F_{Ao}) igual a 2,4 g h mol⁻¹. Os gases efluentes do reator foram analisados, em linha, por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo Varian CG-3350, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e dotado de uma coluna empacotada Carbowax 20M, com rampa de aquecimento entre 30 e 150 °C. Utilizou-se hélio como gás de arraste na coluna. Baseado nas concentrações de entrada e de saída e assumindo as condições de um reator diferencial, a conversão (X_A), a seletividade (S_p) e a atividade específica (moles de produtos convertidos por m² por min) foram calculadas através das Equações 1 a 3

$$X_A (\%) = \left(\frac{n_I}{n_{I_0}} \right) 100 \quad (1)$$

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

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

onde n_I , n_{I_0} são os números de moles do isopropanol consumidos e alimentados, respectivamente; n_p o número de moles dos produtos formados; N_{CP} e N_{Cl} são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no isopropanol, respectivamente; F_{Ao} são os moles de isopropanol alimentados por min; W_A a massa do catalisador (g) e S_g a área específica do catalisador (m² g⁻¹).

1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2
3 A Tabela 1 apresenta os dados referentes à composição química
4 dos metais (% em peso) e área específica (Sg) dos catalisadores
5 estudados.

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

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

18 (*) R = Al³⁺/(Al³⁺ + Mg²⁺)

19
20
21 As análises elementares de Mg e Al nas amostras revelaram que
22 as medidas das relações molares de R = Al³⁺/(Mg²⁺ + Al³⁺) reais foram
23 próximas aos valores nominais. Quanto ao teor de vanádio nos catali-
24 sadores, os valores reais apresentaram diferenças em relação ao valor
25 nominal. Estas diferenças podem estar relacionadas com a perda de
26 massa (água e carbonato) da hidrotalcita durante a etapa de tratamento
27 térmico após a adição do vanádio sobre os precursores Mg-Al secos.
28 A concentração de potássio nos catalisadores foi inferior a 0,1% (p/p),
29 confirmando que o processo de lavagem das amostras eliminou prati-
30 camente quase todo o conteúdo de potássio nos precursores.

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

36 Os difratogramas de raios-X (DRX) dos precursores secos a 90 °C,
37 com diferentes relações molares (R), são apresentados na Figura 1. A
38 presença da estrutura tipo hidrotalcita (JCPDS, 22-0700) foi revelada nas
39 amostras com diferentes relações molares (R) e também alguns picos de
40 difração correspondentes a outras fases segregadas, identificadas como
41 gibbsita (JCPDS, 7-324), para R = 0,53 (2θ ≈ 18,33° e 20,33°) e R =
42 0,67 (2θ ≈ 18,42°, 20,43°, 36,72° e 64,07°), e brucita (JCPDS, 7-239),
43 para R = 0,53 (2θ ≈ 18,33°) e R = 0,67 (2θ ≈ 18,42°), que aumentam
44 de intensidades com o aumento da quantidade de íons alumínio (Al³⁺)
45 no precursor. A variação na intensidade dos picos da hidrotalcita está
46 relacionado com o parâmetro de rede *a* que diminui linearmente, se-
47 guindo a lei de Vegars,³⁸ com o aumento da concentração de alumínio
48 nos precursores, ou seja, para R = 0,5 (*a* = 3,08 Å), R = 0,53 (*a* = 3,06
49 Å) e R = 0,67 (*a* = 3,04 Å). Esta variação do parâmetro de rede *a* foi
50 atribuído à substituição isomórfica dos cátions Mg²⁺ pelos cátions Al³⁺
51 na estrutura da hidrotalcita. Em outros trabalhos, Díez *et al.*³⁹ encontraram
52 as mesmas fases e determinaram que o valor do parâmetro de rede *a*
53 diminui quando a quantidade de Al no precursor aumenta desde R =
54 0,10 (*a* = 3,132 Å) a R = 0,67 (*a* = 3,020 Å).

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

64
65

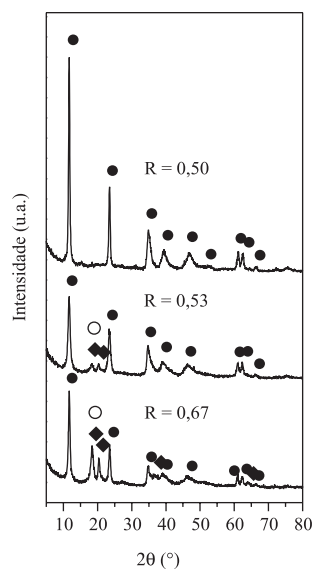


Figura 1. DRX dos precursores Mg-Al secos a 90 °C: (●) hidrotalcita, (◆) gibbsita e (○) brucita

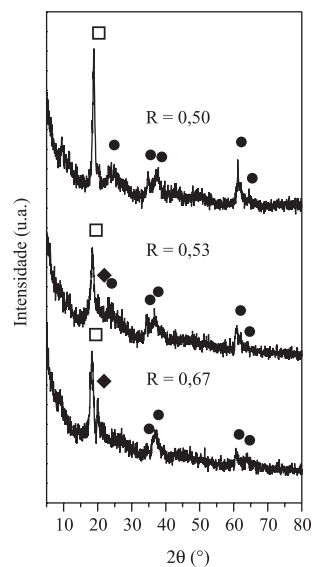


Figura 2. DRX dos precursores impregnados com vanádio (PI) e secados a 90 °C: (●) hidrotalcita, (◆) gibbsita e (□) pico não identificado

66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

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

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

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

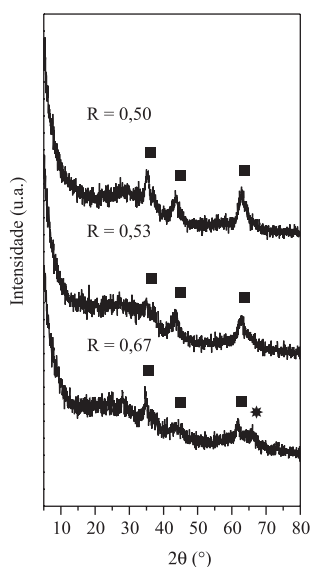


Figura 3. DRX dos precursores impregnados com vanádio e calcinados (PIC) a 450 °C: (■) MgO e (*) MgAl_2O_4

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

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

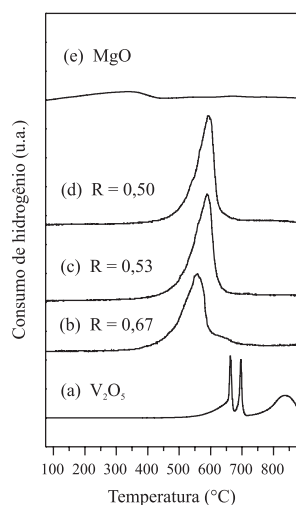


Figura 4. Perfil de RTP de (a) V_2O_5 mássico, (b) $\text{V}/\text{Mg}_{0,5}\text{Al-PIC}$, (c) $\text{V}/\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PIC}$, (d) $\text{V}/\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PIC}$ e (e) MgO puro

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

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

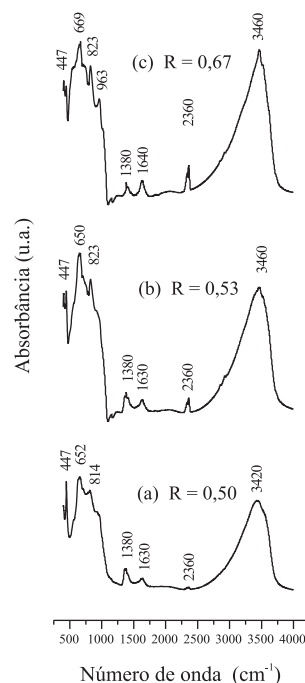
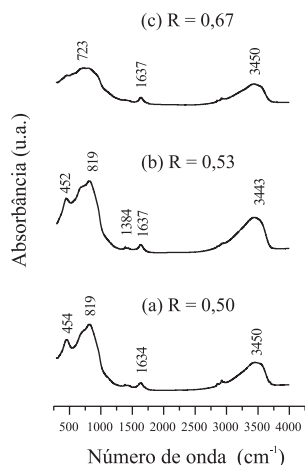


Figura 5. Espectros de infravermelho dos precursores impregnados com vanádio, (a) $\text{V}/\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PI}$; (b) $\text{V}/\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PI}$; (c) $\text{V}/\text{Mg}_{0,5}\text{Al-PI}$

1 $\nu(\text{OH})$ e bandas entre 1634 a 1637 cm^{-1} atribuídas ao modo de vibra-
 2 ção de flexão $\delta(\text{H-O-H})$ da água. As bandas observadas entre 452 - 454
 3 e 819 cm^{-1} foram atribuídas ao modo de deformação axial simétrica de
 4 $\nu_s(\text{VOV})$ de espécies de vanádio poliméricas e ao modo de deformação
 5 assimétrica de $\nu_{as}(\text{VO}_4)$ e $\nu_{as}(\text{VO}_6)$, respectivamente. Uma banda larga
 6 na região de 723 cm^{-1} pode corresponder ao modo de deformação
 7 assimétrico $\nu_{as}(\text{VOV})$ de espécies de vanádio poliméricas.



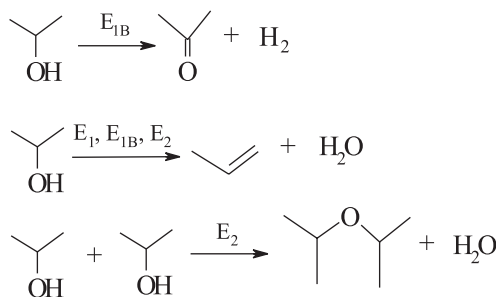
8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
Figura 6. Espectros de infravermelho dos precursores impregnados e
 26 calcinados: (a) $\text{V}/\text{Mg}_{1,0}\text{Al-PIC}$; (b) $\text{V}/\text{Mg}_{0,89}\text{Al-PIC}$; (c) $\text{V}/\text{Mg}_{0,5}\text{Al-PIC}$
 27

28
 29 A Tabela 2 apresenta os resultados de atividade catalítica espe-
 30 cífica ($\mu\text{mol m}^{-2}\text{ min}^{-1}$) dos suportes (Mg_yAl) e catalisadores ($\text{V}/$
 31 $\text{Mg}_y\text{Al-PIC}$), avaliados na reação de decomposição do isopropanol
 32 nas temperaturas de 270 , 280 e $290\text{ }^\circ\text{C}$. Os produtos principais foram
 33 propileno e acetona. A quantidade de éter diisopropílico esteve abaixo
 34 de 2% em todas as amostras.

35
 36
 37
Tabela 2. Resultados de atividade catalítica específica dos catalisa-
 38 dores $\text{V}/\text{Mg}_y\text{Al-PIC}$

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

48
 49 A reação de decomposição do isopropanol forma produtos
 50 de desidrogenação (acetona) e de desidratação (propileno e éter
 51 diisopropílico) por sítios de diferentes naturezas e forças. Segundo
 52 Gervasini *et al.*,¹⁸ a decomposição do isopropanol pode ocorrer por
 53 três diferentes mecanismos, E_1 , E_2 e $\text{E}_{1\text{B}}$ (Figura 7). A formação de
 54 propileno pelo mecanismo E_1 ocorre sobre sítios ácidos fortes de
 55 Lewis ou Brönsted. Dependendo das propriedades ácido-básico do
 56 catalisador, a desidratação do isopropanol pode acontecer via me-
 57 canismos $\text{E}_{1\text{B}}$ ou E_2 . Pelo mecanismo $\text{E}_{1\text{B}}$ pode formar propileno e
 58 acetona. A formação do propileno pelo mecanismo $\text{E}_{1\text{B}}$ requer sítios
 59 ácidos e básicos de forças desbalanceadas, isto é, sítios ácidos de
 60 Lewis fracos e bases de Brönsted fortes, e a formação de acetona
 61 ocorre sobre sítios básicos fortes. Pelo mecanismo E_2 , ocorre a for-
 62 mação de propileno e éter diisopropílico sobre sítios ácidos de Lewis,
 63 e sítios básicos de forças médias ou fortes.



64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
Figura 7. Produtos da reação catalítica de decomposição do isopropanol
 76

77
 78
 79 Nos resultados de atividade catalítica dos suportes, observou-
 80 se que o aumento da quantidade de alumínio favorece a produção
 81 de propileno, enquanto que a formação de acetona é favorecida
 82 pela maior quantidade de magnésio. Segundo Díez *et al.*,³⁹ a maior
 83 formação de acetona no catalisador se deve ao maior número de
 84 sítios básicos proporcionados pela maior densidade dos pares
 85 $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ no sistema catalítico Mg_yAlO_x ($y = \text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$). Por outro
 86 lado, a amostra com maior quantidade de alumínio foi mais seletiva
 87 para propileno por apresentar uma maior densidade dos pares $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$
 88 superficiais. Nos catalisadores, os resultados mostraram um aumento
 89 na atividade catalítica devido a maior densidade de sítios ativos gerados
 90 pelo vanádio. A partir da reação de decomposição do isopropanol não
 91 foi possível estabelecer a diferença entre sítios ácidos de Lewis e Brön-
 92 sted. Busca *et al.*⁵² encontraram acidez Lewis e Brönsted sobre V_2O_5
 93 mássico. O aumento da quantidade das espécies de óxido de vanádio
 94 suportado sobre óxidos metálicos promoveu um aumento na acidez
 95 de Brönsted e uma diminuição na acidez de Lewis.⁵³ A diminuição na
 96 acidez Lewis parece estar associada com a coordenação das espécies
 97 VO_x sobre o suporte e o aumento na acidez Brönsted deve-se aos grupos
 98 V-OH das espécies VOH_4^{2-} e $\text{V}_2\text{O}_7\text{H}_2^{2-}$ sobre o suporte.⁵⁴ Em trabalhos
 99 anteriores, Aramendia *et al.*⁵⁵ relataram que a atividade desidratante na
 100 reação de decomposição do isopropanol sobre MgO esteve relacionada
 101 com a acidez Brönsted. Outros autores³⁹ encontraram que óxidos mistos
 102 Mg-Al ricos em alumínio ($R > 0,50$) transformam principalmente o
 103 isopropanol em propileno sobre sítios duplos $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$, por meio de um
 104 mecanismo E_2 . Estas amostras apresentaram uma fase segregada quase
 105 amorfa de Al_2O_3 , sendo que a segregação da fase alumina acontece na
 106 amostra $\text{Mg}_{0,5}\text{AlO}_x$ ($R = 0,67$) e promove a formação de sítios duplos
 107 ativos ($\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$) que desidratam o isopropanol para produzir propileno
 108 e éter diisopropílico, por meio de um mecanismo E_2 .

109 Nos resultados de DRX (Figura 1) foi evidenciada a presença da
 110 fase gibbsita nas amostras com $R = 0,53$ e $0,67$. Nas amostras calci-
 111 nadas (Figura 3) não foi possível identificar a fase Al_2O_3 , entretanto
 112 a fase MgO foi identificada em todas as amostras e um pequeno pico
 113 a $2\theta \approx 65,0^\circ$ foi atribuído à fase MgAl_2O_4 para o catalisador com $R =$
 114 $0,67$. Nos resultados de atividade catalítica dos suportes, o aumento na
 115 concentração de Al no óxido misto promoveu uma maior formação de
 116 propileno devido à criação de novos sítios ácidos ($\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$) atribuídos
 117 à substituição do Mg^{2+} pelo Al^{3+} no óxido misto. Nos catalisadores,
 118 o aumento da atividade catalítica deve-se à presença de novos sítios
 119 gerados pela incorporação do vanádio sobre o suporte.

120 Galli *et al.*⁵⁶ investigaram o caráter ácido-base de catalisadores
 121 de óxido de vanádio suportado sobre diferentes óxidos metálicos na
 122 reação de desidrogenação oxidativa do butano a $500\text{ }^\circ\text{C}$ para uma
 123 conversão de 40%. Os resultados mostraram que o catalisador, com
 124 caráter básico (VO_x/MgO), apresentou uma seletividade para olefinas
 125 de 50%, enquanto que o catalisador, com caráter ácido ($\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$),
 126 teve uma seletividade de 25%. O catalisador à base de óxido de vanádio
 127 suportado sobre óxido misto Mg-Al , com propriedades ácidas e básicas,
 128 apresentou uma seletividade de 40%. Eles concluíram que a seletividade
 129

66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130

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

4 CONCLUSÕES

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

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

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

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

27 AGRADECIMENTOS

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

36 REFERÊNCIAS

- 38 1. Reichle, W. T.; *J. Catal.* **1985**, *94*, 547.
- 39 2. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **1991**, *11*, 173.
- 40 3. Miyata, S.; *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305.
- 41 4. Bish, D. L.; *Bull. Mineral.* **1980**, *103*, 170.
- 42 5. Ross, G. J.; Kordarma, H.; *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 1037.
- 43 6. Allmann, R.; *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, *24*, 972.
- 44 7. Taylor, H. F. W.; *Mineral. Mag.* **1969**, *37*, 338.
- 45 8. Allmann, R.; *Chimia* **1970**, *24*, 99.
- 46 9. Taylor, H. F. W.; *Mineral. Mag.* **1973**, *39*, 377.
- 47 10. Sugier, A.; Freund, E.; *US pat.* **4,112,110** **1978**.
- 48 11. Alcaraz, J. J.; Arena, B. J.; Gillispie, R.; Homgren, J. S.; *Proceedings*
49 *of the 15th Meeting of the North American Catalysis Society, Chicago,*
50 *USA, 1997.*
- 51 12. Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Xu, M.; Iglesia, E.;
52 *Proceedings of the 15th Meeting of the North American Catalysis Society,*
53 *Chicago, USA, 1997.*
- 54 13. Reiche, W. T.; *J. Catal.* **1985**, *94*, 547.
- 55 14. Velu, S.; Swamy, C. S.; *Appl. Catal.* **1994**, *119*, 241.
- 56 15. Corma, A.; Iborra, S.; Primo, J.; Rey, F.; *Appl. Catal.* **1994**, *114*, 215.
- 57 16. Reichie, W. T.; Kang, S. Y.; Everhardt, D. S.; *J. Catal.* **1986**, *101*, 352.
- 58 17. Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Reddy, C. R. V.; Rao, K. K.; Figueras,
59 F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 279.
- 60 18. Gervasini, A.; Fenyvest, J.; Aurox, A.; *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 219.
- 61 19. Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 205.
- 62 20. Chaar, M. A.; Patel, D.; Kung, H. H.; *J. Catal.* **1988**, *109*, 463.
- 63 21. Gao, X.; Ruiz, P.; Xin, Q.; Guo, X.; Delmon, B.; *J. Catal.* **1994**, *148*,

- 56.
22. Valenzuela, R. X.; Cortés Corberán, V.; *Top. Catal.* **2000**, *11*, 153.
23. Cortez, G. G.; Fierro, J. L. G.; Bañares, M. A.; *Catal. Today* **2003**, *78*,
219.
24. Carrazán, S. R. G.; Peres, C.; Bernard, J. P.; Ruwet, M.; Ruiz, P.;
Delmon, B.; *J. Catal.* **1996**, *158*, 452.
25. Michalakos, P. M.; Kung, M. C.; Jahan, I.; Kung, H. H.; *J. Catal.* **1993**,
140, 226.
26. Wachs, I. E.; Weckhuysen, B. M.; *Appl. Catal., A* **1997**, *157*, 67.
27. Pantazidis, A.; Aurox, A.; Hermann, J. M.; Mirodatos, C.; *Catal. Today*
1996, *32*, 81.
28. Burrows, A.; Kiely, C. L.; Perregard, J.; Hojlund-Nielsen, P. E.; Vorbeck,
G.; Cavino, J. J.; López-Cartes, C.; *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 121.
29. Gao, X.; Xin, X.; Guo, X.; *Appl. Catal., A* **1994**, *114*, 197.
30. Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Caduz, L. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**,
35, 2137.
31. Mars, P.; Van Krevelen, D. W.; *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41.
32. Busca, G.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Ricchiardi, G.; *Catal. Today* **1996**,
32, 133.
33. Oyama, S. T.; *J. Catal.* **1991**, *128*, 210.
34. Blasco, T.; Galli, A.; Nieto, J. M. L.; Trifirò, F.; *J. Catal.* **1997**, *169*,
203.
35. Wachs, I. E.; Jehng, J. M.; Weckhuysen, B. M.; Gulians, V. V.; Benziger,
J. B.; *Catal. Today* **1996**, *32*, 47.
36. López Nieto, J. M.; Kremenec, G.; Fierro, J. L. G.; *Appl. Catal.* **1990**,
61, 235.
37. *PCPDFWIN v. 2.3; Program for Powder Diffraction Files, JCPDS,*
International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2002.
38. Cullity, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley
Publishing Company, INC: New York, 1978, cap. 12.
39. Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I.; *J. Catal.* **2003**, *215*,
220.
40. Bhattacharyya, A.; Hall, D. B.; Barnes, T. J.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*,
57.
41. Dinka, P.; Prandová, K.; Hronec, M.; *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 467.
42. Dula, R.; Wcislo, K.; Stoch, J.; Grzybowska, B.; Serwicka, E. M.; Kooli,
F.; Bahranowski, K.; Gawel, A.; *Appl. Catal., A* **2002**, *230*, 281.
43. Bosch, H.; Kip, B. J.; Van Ommen, J. G.; Gellings, P. J.; *J. Chem. Soc.*
1984, *1*, 2479.
44. Kumar, M.; Aberuagba, F.; Gupta, J. K.; Rawat, K. S.; Sharma, L. D.;
Murali Dhar, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 217.
45. Hernandez-Moreno, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J. L.; Serna, C.; *J.*
Phys. Chem. Miner. **1985**, *12*, 34.
46. Kustrowski, P.; Chmielarz, L.; Bozek, E.; Sawalha, M.; Roessner, F.;
Mater. Res. Bull. **2003**, *39*, 263.
47. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and*
Coordination Compounds, 5th ed., Wiley: New York, 1997.
48. Holgado, M. J.; Román, S. S.; Malet, P.; Rives, V.; *Mater. Chem. Phys.*
2005, *89*, 49.
49. Siew Hew Sam, D.; Soenen, V.; Volta, J. C.; *J. Catal.* **1999**, *123*, 417.
50. Gao, X.; Ruiz, P.; Xin, Q.; Guo, X.; Delomon, B.; *Catal. Lett.* **1994**, *23*,
321.
51. López Nieto, J. M.; Dejoz, A.; Vázquez, M. I.; *Appl. Catal., A* **1995**, *132*,
41.
52. Busca, G.; Ramis, G.; Lorenzelli, V.; *J. Mol. Catal.* **1989**, *50*, 231.
53. Datka, J.; Turek, A.; Jehng, M.; Waschs, I. E.; *J. Catal.* **1992**, *135*,
186.
54. Ferreira, M. L.; Volpe, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 349.
55. Aramendia, M. A.; Borau, V.; Jimenez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.;
Urbano, F. J.; *J. Catal.* **1996**, *161*, 829.
56. Galli, A.; López Nieto, J. M.; Dejoz, A.; Vázquez, M. I.; *Catal. Lett.*
1995, *34*, 51.

66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130