



MENDELSSOLM KISTER DE PIETRE

**A QUESTÃO DO ACESSO EM ZEÓLITOS: OS ZEÓLITOS
LAMELARES**

CAMPINAS, 2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MENDELSSOLM KISTER DE PIETRE

**A QUESTÃO DO ACESSO EM ZEÓLITOS: OS ZEÓLITOS
LAMELARES**

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE
CO-ORIENTADOR: DR. MARCO ANDRÉ FRAGA**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR MENDELSSOLM KISTER DE PIETRE, E ORIENTADO PELA PROFa.DRa. HELOISE DE OLIVEIRA
PASTORE.**

Assinatura da Orientadora

CAMPINAS, 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

P617q Pietre, Mendelssolm Kister de (1981-).
A questão do acesso em zeólitos: os zeólitos lamelares / Mendelssolm Kister de Pietre. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.
Coorientador: Marco André Fraga.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Zeólitos lamelares. 2. Desidratação da xilose e etanol. 3. Oxidação do etanol. 4. [V,Al]-ITQ-6. 5. [V,Al]-ITQ-18. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Fraga, Marco André. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: The accessibility problem of zeolite sites: delaminated zeolites

Palavras-chave em inglês:

Delaminated zeolites
Xylose and ethanol dehydration
Ethanol oxidation
[V,Al]-ITQ-6
[V,Al]-ITQ-18

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Heloise de Oliveira Pastore [Orientadora]
Dilson Cardoso
Roberto Fernando de Souza
Daniela Zanchet
Celso Aparecido Bertran

Data de defesa: 20/07/2012

Programa de pós-graduação: Química

“O melhor trabalho é fazer aquilo que você gosta,
exigindo muito de ti e pouco dos outros. Assim,
pouparemos transtornos”

Mendelssolm Kister de Pietre

Agradecimentos.

Agradeço à Lolly, sempre serei grato pela sua competente e presente orientação na minha formação, mesmo apresentando diversos compromissos, como a diretoria do instituto de química.

Ao Marco, cujas palavras não são suficientes para expressar toda a minha gratidão quanto à orientação, amizade e hospitalidade.

Ao Prof. Marcos Freitas que me fez despertar para a ciência.

Ao CNPQ pela bolsa concedida e à FAPESP pelo suporte financeiro ao projeto.

Aos funcionários Raquel e Daniel, técnicos do laboratório de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, por sempre resolver nossos problemas de análises.

Aos funcionários do Instituto de Química: Pimpim (gases), Cláudia (UV-Vis) Sônia, Paula e Anderson (RMN), Fabi (TGA), Márcia (IV), Priscila e Rita (CHN, BET), e Bel (CPG).

Ao Prof. Carlos Rettori (Física), por fazer as análises de EPR.

Aos Fernando Garcia e Fábio Bonk, pelas discussões de EPR e RMN.

Ao pessoal do GPM³ (antigos e novos): Jean, Mathias, Darlene, Juliana, Serginho, Sol, fefe, Hipássia, Erick, Érica, Guilherme, Gabriela, Douglas, Luiz Guilherme, Carlinhos, Cléo, Milena, Ric, Arthur.

Ao pessoal do INT (técnicos e servidores): João, Ivan, Flávia, Renata, Franchini, Andréa, Simone e Gaspar. Desculpe-me se esqueci de alguém.

À minha família, que sempre me apoiou mesmo sem saber até hoje o que faço.

Aos meus pais (Elzina e Luiz Carlos), cheguei aqui graças aos esforços iniciais deles.

Aos meus irmãos (Marcos e Marcelo): Sempre estiveram ao meu lado.

À Bianca, que apareceu na minha vida no momento em que eu mais precisava.

À galera das repúblicas: Rodrigo, Rodrigo Furlan, Leandro, Bárbara, Carol, Germano, Gandhi, Rodrigo, Damião e Ricardo.

Aos meus amigos (as): Marcinho, Luiz nordestino, Carlos e Wilson que sempre estiveram ao meu lado. Considero-os como meus irmãos.

Aos meus amigos de república que considero como irmãos: Luiz e Daniel, às nossas conversas, companheirismo, risadas, choros... Vocês estarão sempre no meu coração.

Por fim, a todos que torceram por mim e que acabei me esquecendo de citar. A sua importância é tão grandiosa quanto àqueles que foram descritos.

Curriculum vitae

Formação Acadêmica

2001-2005- Bacharel em Química-Universidade Federal do Espírito Santo

2005-2007- Mestrado em Ciências Naturais- Universidade Estadual do Norte Fluminense.

2007-Atual- Doutorado em Ciências, na área de Química Inorgânica -Universidade Estadual de Campinas.

2011-Atual-Instituto Nacional de Tecnologia-Bolsista de pós-doutorado

Artigos Completos Publicados em Periódicos:

1. PIETRE, M. K., BONK, F. A., Rettori C, GARCIA, F. A., PASTORE, H. O.
Delaminated vanadoaluminosilicate with [V,Al]-ITQ-18 Structure. Microporous and Mesoporous Materials (Print). , v.156, p.244 - 256, 2012.

2. PIETRE, M. K., BONK, F. A., Rettori C, GARCIA, F. A., PASTORE, H. O.
[V,Al]-ITQ-6: Novel porous material and the effect of delamination conditions on V sites and their distribution. Microporous and Mesoporous Materials (Print). , v.145, p.108 - 117, 2011.

3. PIETRE, M. K., Almeida L.C.P, OLIVEIRA, F. J. L., Rita C.G. Vinhas, Landers R
H₃PO₄- and H₂SO₄-treated niobic acid as heterogeneous catalyst for methyl ester production. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. , v.9, p.269, 2010.

4. FREITAS, M. B. J. G., PIETRE, M. K., PEGORETTI, V. C. B.
Recycling manganese from spent Zn-MnO₂ primary batteries. Journal of Power Sources v.164, p.947 - 952, 2007.

5. PIETRE, M. K., FREITAS, M. B. J. G.

Deposit morphology of the zinc recovery by electrodeposition from the spent Zn/MnO₂ batteries. Journal of Power Sources. , v.1-2, p.270 - 274, 2005.

6. PIETRE, M. K., FREITAS, M. B. J. G.

Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn-MnO₂ batteries. Journal of Power Sources. , v.128, p.343 - 349, 2004.

Trabalhos mais relevantes publicados em anais de eventos:

1. PIETRE, M. K., BONK, F. A., PASTORE, H. O.

[V,Al]-ITQ-18: Um novo catalisador bifuncional acido/redox obtido da esfoliação do precursor lamelar [V,A]-Nu-6(1) In: XXII iberoamericano de catálisis, 2010, cón-cón, Valparaiso. **XXII iberoamericano de catálisis.** , 2010.

2. PIETRE, M. K., BONK, F. A., PASTORE, H. O.

[V,Al]-ITQ-6: Um catalisador bifuncional acido redox obtido da esfoliação do precursor lamelar da ferrierita [V,Al]-PREFER In: 15^o Congresso Brasileiro de Catálise e 5^o congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação de Búzios-RJ.

Congresso Brasileiro de Catálise e 5^o congresso de Catálise do Mercosul. , 2009.

3. PIETRE, M. K., BONK, F. A., PASTORE, H. O.

[V,Al]-ITQ-18: Um novo catalisador bifuncional ácido/redox obtido da esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1). In: 33a reunião anual da SBQ, 2010, Àguas de Lindóia-SP.

4. . PIETRE, M. K., BONK, F. A., PASTORE, H. O.

[V,A]-PREFER: Uma promissora peneira molecular bifuncional redox In: 32a reunião anual da SBQ, 2009, Fortaleza-Ce. **32^a reunião anual da SBQ: Químicos para uma potência emergente.** , 2009.

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e esfoliação dos precursores lamelares [V,Al]-PREFER e [V,Al]-Nu-6(1), onde os elementos Al e V foram inseridos diretamente na síntese. Difração de raios-X, fisissorção de N₂ e ²⁹Si-MAS-RMN confirmaram o sucesso da esfoliação. A manutenção da entidade zeolítica foi observada por FTIR, através da presença dos anéis duplos, enquanto que a presença de Al tetraédrico, responsáveis pelos fortes sítios ácidos de Bronsted, foi confirmado por ²⁷Al-MAS-RMN.

Através das técnicas espectroscópicas, ⁵¹V-MAS-RMN e UV-Vis, observa-se que diferentes tratamentos conduzem a formação de espécies com ambientes distintos de vanádio. Para os catalisadores obtidos a partir do tratamento em meio alcalino, observou-se somente espécies de vanádio tetracoordenado com a estrutura. Por outro lado, os materiais derivados do processo em meio ácido, geram sítios octaédricos de vanádio, localizados fora da rede.

A questão do acesso foi confirmada pela reação de desidratação da xilose. Os materiais esfoliados foram mais eficientes do que os respectivos zeólitos Nu-6(2) e ferrierita, evidenciando que os sítios ácidos estão mais facilmente acessíveis a moléculas volumosas.

A sondagem da bifuncionalidade dos catalisadores [V,Al]-ITQ-6 e [V,Al]-ITQ-18 foi feita através da reação de oxidação e desidratação da molécula de etanol. Observou-se a formação majoritária de produtos de desidratação (éter etílico + etileno) mostrando a maior atividade dos sítios ácidos. Nos sólidos [V,Al]-ITQ-6(B), o processo que governa a formação do acetaldeído é o tipo de sítio de vanádio presente e não a composição química como se esperava.

Por outro lado, na reação do etanol com os sólidos [V,Al]-ITQ-6(B), mesmo apresentando maior teor de vanádio, a seletividade ao acetaldeído é menor do que observado para os catalisadores [V,Al]-ITQ-6(B). Nesse caso, há a provável contribuição das ligações V-O-Si que conduz a reação para a formação de éter etílico, diminuindo a seletividade ao acetaldeído.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and delamination of the [V,Al]-PREFER and [V,Al]-Nu-6(1) layered zeolites, where Al and V were directly inserted into the zeolitic framework. X-ray diffraction, N₂ physisorption and ²⁹Si-MAS-NMR confirmed the delamination success. The maintenance of zeolitic entities was verified by FTIR through double rings presence, whereas the tetrahedral Al sites presence, responsible by strong Bronsted acid sites, was confirmed by ²⁷Al-MAS-NMR.

Such observed by ⁵¹V-MAS-NMR and UV-Vis spectra, different treatments leads to the formation of distinct vanadium sites. Tetrahedral vanadium sites are obtained for the catalysts from alkaline treatment only. In the other hand, extraframework vanadium sites are generated for the samples derivates from acid treatment.

As observed by xylose dehydration reaction, delaminated solids were more efficient than Nu-6(2) and ferrierite zeolite, showing that the acid sites are more exposed and, consequently, easily accessible to bulky molecules.

The bifunctionality of the [V,Al]-ITQ-6 and [V,Al]-ITQ-18 catalysts were probed by ethanol oxidation and dehydration. It was observed the majority formation of dehydration product (diethyl ether + ethylene) showing the best activity of the acid sites. It was verified, for [V,Al]-ITQ-6(B) catalysts, that specific structural arrangements of the vanadium sites present in the delaminated layers is determining for catalysts activity than just chemical composition, particularly the amount of vanadium, which could be expected as responsible for the generation of redox sites potentially active. In the other hand, for [V,Al]-ITQ-18(B) catalysts, presented lower acetaldehyde selectivity, even with higher amounts of vanadium. One possible explanation can be due the contribution of Si-O-V bonds leading the reaction to the diethyl ether formation, lowering the acetaldehyde selectivity.

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Algumas estruturas zeolíticas com seus respectivos sistemas de poros e dimensões.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2: Mecanismo proposto para o direcionamento estrutural do cátion tetrapropilamônio (TPA⁺) na formação do zeólito ZSM-5.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3: Diferentes tipos de seletividade encontrados em zeólitos.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 4: Esquema de preparação do ITQ-2 a partir do MCM-22 precursor. Em destaque os arranjos de “copos” das lamelas individuais.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 5: Processo de preparação do material esfoliado ITQ-6.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 6: Estrutura de uma rede puramente silícica (A) e após a substituição isomórfica com Al^{β+} (B).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 7: Domínios dos diversos vanadatos em função do pH e concentração de vanádio.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 8: Possíveis localizações dos tipos de sítios de vanádio S1 e S2, das espécies de vanádio no zeólito β.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9: Mecanismo proposto para a formação de espécies tetraédricas e octaédricas de vanádio.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 10: Difratogramas de todos os precursores [V,Al]-Nu-6(1), nas diferentes razões molares Si/Al e Si/V sintetizados nesse trabalho. (A) (Si/Al=25, Si/V=30)gel, (Si/Al=19, Si/V=119)sólido (B) (Si/Al=25, Si/V=15)gel, (Si/Al=19, Si/V=46)sólido, (C) (Si/Al=25, Si/V=40)gel, (Si/Al=19, Si/V=215)sólido, (D) (Si/Al=60, Si/V=30)gel, (Si/Al=36, Si/V=131)sólido e (E) (Si/Al=15, Si/V=30)gel, (Si/Al=13, Si/V=109)sólido.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 11: Difratogramas de todas as etapas de esfoliação dos materiais [V,Al]-Nu-6(1) (a) precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1), (b) material expandido, [V,Al]-Nu-6(1)(S), (c) expandido após ultra-som, [V,Al]-Nu-6(1)(B), (d) após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-Nu-6(1)(A), (e) e (f) [V,Al]-ITQ-18(B) e (A) obtido a partir da calcinação de (c) e (d), respectivamente.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 12: Derivadas termogravimétricas (DTG) dos materiais [V,Al]-Nu-6(1) nas diversas razões molares Si/Al e Si/V. (a) (Si/Al=13, Si/V=109), (b) (Si/Al=19, Si/V=215), (c) (Si/Al=19, Si/V=46), (d) (Si/Al=19, Si/V=119) e (e) (Si/Al=36,</i>	

Si/V=131) As curvas das figuras A e B correspondem as perdas de massa sob ar sintético e argônio, respectivamente.....68

Figura 13: Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) com razão de gel Si/Al=36;Si/V=131: (A) precursor lamelar, [V,Al]-Nu-6(1) (B) após expansão com CTA+, [V,Al]-Nu-6(1)(S) (C) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-18(B) e (D) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A).....71

Figura 14: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do zeólito Nu-6(2) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) e [V,Al]-ITQ-18(A), nas diversas razões molares Si/Al e Si/V.....73

Figura 15: Espectroscopia na região do infravermelho das diferentes amostras [V,Al]-Nu-6(1) (espectros a) e seus respectivos materiais esfoliados, [V,Al]-ITQ-18(B) (espectros b) e [V,Al]-ITQ-18(A) (espectros c). (A) correspondem a [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). (B) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). (C) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). (D) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). (E) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).....77

Figura 16: Espectros de ²⁹Si-MAS-RMN dos precursores [V,Al]-Nu-6(1) (espectros a), zeólito Nu-6(2) sem vanádio (espectros b) e seus respectivos materiais esfoliados, [V,Al]-ITQ-18(B) (espectros c) e [V,Al]-ITQ-18(A) (espectros d). (A) correspondem a [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). (B) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). (C) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). (D) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A)

(Si/Al=44,Si/V=95). (E) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).....80

Figura 17: Espectros de ^{27}Al -MAS-RMN das amostras [V,Al]-Nu-6(1) (curvas a) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) (curvas b) e (A) (curvas c). (A) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). (B) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). (C) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). (D) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). (E) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).....82

Figura 18: Espectros de ^{51}V -MAS-RMN de todas as amostras precursoras, [V,Al]-Nu-6(1), sintetizadas nesse trabalho.....85

Figura 19: Espectros de ^{51}V -MAS-RMN das amostras [V,Al]-Nu-6(1) (curvas a) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) (curvas b) e (A) (curvas c). (A) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). (B) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). (C) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). (D) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). (E) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).....87

Figura 20: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-Nu-6(1) (espectros a) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) (espectros b) e (A) (espectros c) e das amostras obtidas após a troca iônica com Na^+ (espectros d) . (A) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). (B) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). (C) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A)

(Si/Al=27,Si/V=40). (D) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). (E) [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).....90

Figura 21: Espectros de EPR da amostra [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109) e de seus derivados após cada etapa de esfoliação, (a) precursor lamelar, (b) após expansão e ultra-som, [V,Al]-Nu-6(1)(B) (c) após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-Nu-6(1)(A) (d) [V,Al]-ITQ-18(B) (e) [V,Al]-ITQ-18(A) e (f) [V,Al]-ITQ-18(A) trocado iônica com Na+. Espectros multiplicados por 3 por razões gráficas.....94

Figura 22: Difratogramas dos precursores [V,Al]-PREFER sintetizados nesse trabalho (a) (Si/Al=25, Si/V=40), (b) (Si/Al=15, Si/V=30), (c) (Si/Al=25, Si/V=30)* e (d) (Si/Al=60, Si/V=30). * Preparada em meio NH₄F/HF98

Figura 23: Difratogramas de todas as etapas de esfoliação dos materiais [V,Al]-PREFER (a) precursor lamelar, (b) material expandido, [V,Al]-PREFER(S), (c) expandido após ultra-som, [V,Al]-PREFER(B), (d) após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-PREFER(A), (e) e (f) [V,Al]-ITQ-6(B) e (A) obtido a partir da calcinação de (c) e (d), respectivamente.....100

Figura 24: Derivadas termogravimétricas (DTG) dos materiais [V,Al]-PREFER nas diversas razões molares Si/Al e Si/V. (a) (Si/Al=168, Si/V=217), (b) (Si/Al=117, Si/V=260), (c) (Si/Al=259, Si/V=328) e (d) (Si/Al=321, Si/V=216). As curvas das figuras A e B correspondem às perdas de massa sob ar sintético e argônio, respectivamente.....104

Figura 25: Micrografias dos precursores [V,Al]-PREFER sintetizados nesse trabalho. (A) (Si/Al=117,Si/V=260), (B) (Si/Al=168,Si/V=217), (C) (Si/Al=259,Si/V=328) e (D) (Si/Al=321,Si/V=216).....107

Figura 26: Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-PREFER com razão de gel Si/Al=321;Si/V=216: (A) precursor lamelar ; (B) após expansão com CTA+; (C) após tratamento em US e calcinação, [V,Al]-ITQ-6(B) e (D) após US e tratamento ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A).....109

Figura 27: Isotermas de Adsorção/Dessorção de N₂ dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6 e do zeólito ferrierita. Os pares de isotermas estão deslocados entre si por 200 cm³/g. Os símbolos abertos correspondem as amostras [V,Al]-ITQ-6(B), enquanto que os símbolos fechados são atribuídos as amostras [V,Al]-ITQ-6(A).....111

Figura 28: Espectros de infravermelho das amostras [V,Al]-PREFER (espectros a) e dos materiais esfoliadas [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros b) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros c). (A) [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) (B) [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) (C) [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e (D) [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).....116

Figura 29: Espectros de ²⁹Si-MAS-RMN das amostras [V,Al]-PREFER (espectros a), zeólito ferrierita (espectros b) e das estruturas esfoliadas [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros c) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros d). (A) [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) (B) [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) (C) [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e (D) [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).....118

Figura 30: Espectros de ²⁷Al-MAS-RMN das amostras [V,Al]-PREFER (espectros a) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros b) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros c). (A) [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) (B) [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) (C) [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e (D) [V,Al]-PREFER

(Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).....121

Figura 31 Espectros de 51V MAS-RMN das amostras [V,Al]-PREFER (espectros a) e das amostras esfoliadas [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros b) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros c). (A) [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) (B) [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) (C) [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223), (D) [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146) e (E) amostra de referência [V,Al]-ITQ-6(A), espectro a e a mesma trocada com solução de NaNO₃ 0,1 mol/L, 60°C, 24h.....124

Figura 32: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-PREFER (espectros a) e dos sólidos esfoliados [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros b) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros c) além dos materiais trocados com NaNO₃ (espectros d). (A) [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) (B) [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) (C) [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e (D) [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).....127

Figura 33: Espectros de EPR da amostra [V,Al]-PREFER (Si/Al=88, Si/V=111) e de seus derivados após cada etapa de esfoliação, (A) (a) precursor lamelar, (b) após expansão e ultra-som, [V,Al]-PREFER(B) (c) após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-PREFER(A) (d) [V,Al]-ITQ-6(B) (e) [V,Al]-ITQ-6(A) e (f) [V,Al]-ITQ-6(A) trocado iônica com Na⁺. (B) Espectros expandidos por razões gráficas.....131

Figura 34: Conversão de xilose após 1h de reação a 140°C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-Nu-6(2) e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-18(B) e H-[V,Al]-ITQ-18(A).....137

<i>Figura 35: Seletividade a furfural após 1h de reação a 140 °C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-Nu-6(2) e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-18(B) e H-[V,Al]-ITQ-18(A).....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 36: Conversão de xilose e seletividade a furfural em função do tempo....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 37: Conversão de xilose sob diferentes tempos de reação para as amostras [V,Al]-ITQ-18(B).....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 38: Seletividade a furfural sob diferentes tempos de reação com algumas amostras [V,Al]-ITQ-18(B).....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 39: Teste de estabilidade do catalisador [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253), após 3 corridas sequenciais e tempo de reação de 1 h para cada evento.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 40: Conversão e seletividade em diferentes tempos de reação com a amostra H-[V,Al]-ITQ-18 (44,95)(A).....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 41: Conversão e seletividade em diferentes tempos de reação com a amostra H-[V,Al]-ITQ-18 (27,40)(A).....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 42: Conversão de xilose após 1h de reação a 140°C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-FER e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-6(B) e H-[V,Al]-ITQ-6(A).....</i>	<i>148</i>
<i>Figura 43: Seletividade a furfural após 1h de reação a 140°C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-FER e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-6(B) e H-[V,Al]-ITQ-6(A).....</i>	<i>150</i>
<i>Figura 44: Conversão de etanol em função da massa de catalisador usado. Para esse estudo foi feita a reação com o material [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13, Si/V=106).....</i>	<i>155</i>
<i>Figura 45: Conversão de etanol em função da temperatura para os catalisadores [V,Al]-ITQ-6.....</i>	<i>156</i>
<i>Figura 46: Seletividades a produtos de oxidação (acetaldeído) e desidratação (éter etílico + etileno) das amostras [V,Al]-ITQ-6.....</i>	<i>158</i>
<i>Figura 47: Velocidades iniciais de formação dos produtos para os materiais [V,Al]-ITQ-6.....</i>	<i>165</i>

<i>Figura 48: Taxa de reação e seletividade à acetaldeído em função da razão molar Si/V das amostras [V,Al]-ITQ-6(B).....</i>	<i>166</i>
<i>Figura 49: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-ITQ-6(B).....</i>	<i>167</i>
<i>Figura 50: Conversão de etanol em função da temperatura para os materiais [V,Al]-ITQ-18.....</i>	<i>170</i>
<i>Figura 51: Seletividades a produtos de oxidação (acetaldeído) e desidratação (éter etílico + etileno) das amostras [V,Al]-ITQ-18.....</i>	<i>173</i>
<i>Figura 52: Velocidades iniciais de formação dos produtos para os materiais [V,Al]-ITQ-18.....</i>	<i>182</i>
<i>Figura 53: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-ITQ-18(B).....</i>	<i>185</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Cristalinidade Relativa e Análise elementar por ICP-AES dos materiais lamelares [V,Al]-Nu-6(1).....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 2: Análise elementar por ICP-AES de todas as amostras [V,Al]-Nu-6(1) nas diversas razões molares Si/Al e Si/V e seus derivados esfoliados.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 3: Valores comparativos da percentagem de material orgânico obtidos por TGA e por análise elementar de CHN.....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 4: Propriedades texturais dos materiais sintetizados.....</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 5: Análise elementar por ICP-AES e cristalinidade relativa dos sólidos....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 6: Análise elementar por ICP-AES de todas as amostras [V,Al]-PREFER nas diversas razões molares Si/Al e Si/V e seus derivados esfoliados.....</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 7: Valores comparativos da percentagem de orgânicos obtidos por TGA e por análise elementar de CHN.....</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 8: Propriedades texturais dos materiais sintetizados.....</i>	<i>113</i>
<i>Tabela 9: Atividade dos catalisadores e medidas de acidez por n-butilamina.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabela 10: Atividade dos catalisadores e medidas de acidez por n-butilamina... </i>	<i>149</i>
<i>Tabela 11: Seletividades individuais dos produtos de oxidação e desidratação dos materiais [V,Al]-ITQ-6.....</i>	<i>161</i>
<i>Tabela 12: Taxa da reação dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6 a 225°C.....</i>	<i>163</i>
<i>Tabela 13: Seletividades individuais dos produtos de oxidação e desidratação dos materiais [V,Al]-ITQ-18.....</i>	<i>175</i>
<i>Tabela 14: Taxa da reação dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18 a 200 °C.....</i>	<i>179</i>

Esquemas

<i>Esquema 1: Possível sítio de redução do vanádio presente na estrutura [V,Al]-MCM-22.....</i>	<i>28</i>
<i>Esquema 2: Sistema simplificado da desidratação de xilose em furfural com algumas possíveis reações paralelas.....</i>	<i>31</i>
<i>Esquema 3: Arranjo catalítico do sistema bifásico para a extração do furfural.....</i>	<i>32</i>
<i>Esquema 4: Reações sucessivas envolvendo a transformação do etanol.....</i>	<i>35</i>
<i>Esquema 5: Mecanismo proposto para a formação de acetaldeído a partir do etanol com a espécie de vanádio.....</i>	<i>37</i>
<i>Esquema 6: Mecanismo proposto para a formação de éter etílico a partir do etanol na presença dos sítios ácidos presentes nas estruturas zeolíticas.....</i>	<i>39</i>
<i>Esquema 7: Mecanismo proposto para a formação de etileno a partir do etanol na presença dos sítios ácidos presentes nas estruturas zeolíticas.....</i>	<i>40</i>
<i>Esquema 8: Tipos de sítios ácidos de Bronsted e sua respectiva força.....</i>	<i>179</i>

Índice

<i>Lista de abreviaturas</i>	xxxi
1. Introdução	1
1.1. <i>Zeólitos: Aspectos Gerais</i>	3
1.2. <i>Novos Materiais</i>	9
1.2.1. <i>ITQ-2</i>	10
1.2.2. <i>ITQ-6</i>	13
1.2.3. <i>ITQ18</i>	15
1.3. <i>Geração de Acidez Estrutural em Estruturas Neutras</i>	16
1.4. <i>Materiais esfoliados contendo elementos de transição</i>	17
1.4.1. <i>Zeólitos e Materiais Contendo Vanádio e Catálise Redox</i>	21
1.5. <i>A Questão do Acesso: Reação de Desidratação da Xilose</i>	29
1.6. <i>Sondagem dos Sítios Ácidos e Redox: Oxidação/Desidratação do etanol</i>	34
2. Objetivos	41
3. Experimental	45
3.1. <i>Síntese dos precursores lamelares [V,Al]-Nu-6(1) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18</i>	47
3.2. <i>Síntese dos precursores lamelares [V,Al]-PREFER e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6</i>	49
3.3. <i>Caracterização dos Materiais</i>	51
3.3.1. <i>Difração de raios-X</i>	52
3.3.2. <i>Análise Elementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)</i>	52
3.3.3. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	52
3.3.4. <i>Termogravimetria (TG)</i>	52
3.3.5. <i>Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio</i>	53
3.3.6. <i>Medidas de Porosidade através da Fisissorção de N₂</i>	53
3.3.7. <i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	53

3.3.8. Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico (MAS-RMN) dos Núcleos ^{29}Si , ^{27}Al e ^{51}V	54
3.3.9. Espectroscopia Eletrônica por Refletância Difusa na Região do UV-Vis.....	54
3.3.10. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR).....	54
3.3.11. Acidez Relativa: Adsorção/Dessorção da molécula <i>n</i> -butilamina.....	55
3.4. Testes Catalíticos.....	55
3.4.1. Reação de Desidratação da xilose.....	55
3.4.2. Reação de Desidratação/Oxidação do etanol.....	56
4. Discussão e Resultados.....	59
4.1. [V,Al]-Nu-6(1) e [V,Al]-ITQ-18.....	59
4.1.1. A Estrutura e Composição dos Materiais Preparados.....	61
4.1.2. As Características dos Orgânicos nas Amostras Preparadas: Termogravimetria (TG) e Análise Elementar (CHN).....	67
4.1.3. A Morfologia dos Cristais: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.1.4. Os Poros e Espaços Vazios nos Sólidos: Análise de Fisissorção de N_2	72
4.1.5. Ordem a curtas distâncias.....	75
4.1.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	75
4.1.5.2. Ressonância Magnética com Rotação no Ângulo Mágico (MAS-RMN).....	78
4.1.5.2. A- Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si	78
4.1.5.2. B- Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al	81
4.1.5.2. C- Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V	83
4.1.6. Espectroscopia na região do UV-Vis.....	87
4.1.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR).....	92
4.2. [V,Al]-PREFER e [V,Al]-ITQ-6.....	95
4.2.1. A Estrutura e Composição dos Materiais Preparados.....	97

4.2.2. As Características dos Orgânicos nas Amostras Preparadas: Termogravimetria (TG) e Análise Elementar (CHN).....	103
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	106
4.2.4. Os Poros e Espaços Vazios nos Sólidos: Análise de Fisissorção de N ₂ em temperaturas criogênicas.....	109
4.2.5. Ordem a curtas distâncias.....	113
4.2.5.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	113
4.2.5.2. Ressonância Magnética com Rotação no Ângulo Mágico (MAS-RMN).....	117
4.2.5.2. A- Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si.....	117
4.2.5.2. B- Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al.....	119
4.2.5.2. C- Ressonância Magnética Nuclear de ⁵¹ V.....	122
4.2.6. Espectroscopia na região do UV-Vis.....	125
4.2.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR).....	128
4.3. A Questão do Acesso: Reação de Desidratação da Xilose.....	132
4.3.1. Reação de Desidratação da xilose com [V,Al]-Nu-6(2) e [V,Al]-ITQ-18(A) e (B).....	133
4.3.2. Reação de Desidratação da xilose com [V,Al]-ferrierita e [V,Al]-ITQ-6(A) e (B).....	144
4.4. Monitoramento da bifuncionalidade ácida e redox: Oxidação/Desidratação do etanol.....	149
4.4.1. Reação de Oxidação/Desidratação do etanol com [V,Al]-ITQ-6.....	151
4.4.2. Reação de Oxidação/Desidratação do etanol com [V,Al]-ITQ-18.....	166
5. Conclusões.....	187
6. Anexos.....	191
7. Referências.....	200

Lista de Abreviaturas

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
DRX	Difração de raios-X
ICP-AES	Análise Elementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio.
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
EPR	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética
MAS-RMN	Ressonância Magnética Nuclear com rotação no Ângulo Mágico.
X	Conversão
S	Seletividade
r	Taxa da reação
VFP	Velocidade de formação dos produtos
ADE	Agente Direcionador Estrutural
TPA ⁺	Tetrapropilamônio
CTA ⁺	Cetiltrimetilamônio
ITQ	Instituto Tecnico Químico

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

1.1- Zeólitos: Aspectos Gerais

Ao longo do tempo, a classe de aluminossilicatos conhecidos como zeólitos assumiu a posição de família de catalisadores mais importantes da indústria química com aplicações em diversos segmentos. Além do uso como catalisadores, esses materiais são também intensivamente usados como trocadores iônicos na formulação de detergentes e como adsorventes para purificação de gases. Considerando seu vasto uso no processo de refino do petróleo- a partir de 1962 através das faujasitas sintéticas no craqueamento de petróleo- na indústria petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos observa-se que estes materiais foram considerados os mais promissores na busca do “catalisador ideal” do químico moderno.¹⁻⁵

Zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados constituídos de unidades TO_4 (T= Si ou Al) que se encadeiam formando estruturas tridimensionais com poros e cavidades de dimensões moleculares.^{1,2} Os zeólitos, na maioria dos casos, são sintetizados por um processo que começa com a preparação de um gel reativo seguido de um tratamento hidrotérmico. Convencionalmente ele ocorre da seguinte maneira:²⁻⁵

- Reagentes contendo sílica e alumina são misturados na presença de uma fonte de cátions orgânicos (sal de amônio quaternário), na maioria dos casos em meio alcalino, o excesso de íons OH^- é usado como agente mineralizante que tem a função de conduzir a reatividade química para formar ligações das espécies móveis, espécies de aluminossilicato em solução, gerando a estrutura zeolítica. Uma alternativa é o uso de fluoreto como agente mineralizante, nesse caso a síntese pode ser conduzida com menores valores de pH, o que permite a inclusão na síntese, de compostos de metais de transição. O uso dessa rota leva à formação de cristais maiores indicando que existe uma menor taxa de nucleação em

comparação com a reação em que os íons OH^- são os mineralizantes. Além disso, algumas estruturas só podem ser formadas nessas condições. Uma desvantagem da síntese em meio fluoreto frente à rota alcalina é que o uso de F^- conduz a cristais com menor volume acessível a moléculas volumosas o que pode ser prejudicial em testes catalíticos.⁴

- A mistura é aquecida em uma autoclave selada, geralmente em temperaturas acima de 100°C , por um dado período de tempo (horas ou dias), para a obtenção do material zeolítico.

A Figura 1 apresenta as estruturas de alguns zeólitos com seus sistemas de poros. Se, por exemplo, 24 unidades TO_4 se ligarem, como observado na primeira linha da Figura são formadas as unidades sodalitas. O arranjo dessas unidades pode conduzir à formação do zeólito faujasita, e seus análogos sintéticos, os zeólitos X e Y.

De forma análoga, as unidades TO_4 podem se ligar e formar outras unidades primárias que posteriormente se ligam formando diversas estruturas, como por exemplo, os zeólitos ZSM-12, ZSM-5, θ e ZSM-22 (Figura 1). Todos esses zeólitos têm aplicações em diversas áreas da Catálise no craqueamento catalítico em leito fluido, síntese de etilbenzenos, isomerização de xilenos, dentre outras.⁴

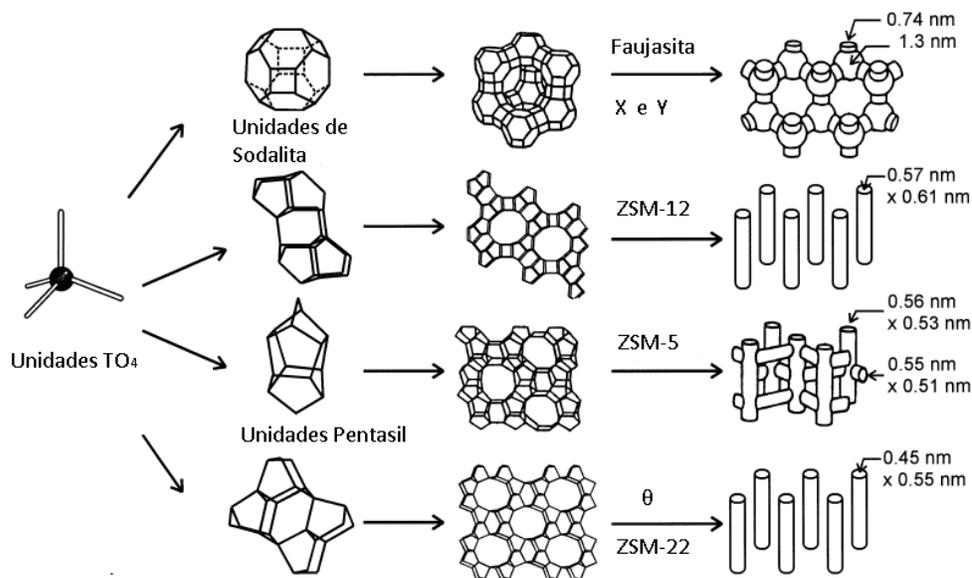


Figura 1: Algumas estruturas zeolíticas com seus respectivos sistemas de poros e dimensões. Retirado e adaptado da ref [4].

A presença de cátions orgânicos tem papel fundamental na síntese de vários zeotipos, pois elas atuam como agentes direcionadores estruturais (ADE), conduzindo à formação das estruturas desejadas.⁶

No mecanismo de direcionamento estrutural proposto para o zeólito ZSM-5, observado na Figura 2, os oligômeros de silicato que estão em solução: monômeros, dímeros, trímeros e tetrâmeros, cíclicos e lineares, anéis duplos de 3 ou 4 membros e outros oligômeros, cuja distribuição depende sensivelmente das condições de reação, como presença do ADE e pH,⁷ interagem com as espécies catiônicas do tetraalquilamônio. Essas interações podem ser relacionadas à substituição das moléculas de água de hidratação dos cátions pelas espécies de silicato em solução. Os demais passos no mecanismo proposto ocorrem através da nucleação das espécies individuais formadas através da interação tetraalquilamônio-silicato e crescimento dos cristais, isso sob efeito do aquecimento. Após a formação do material zeolítico, o ADE que está localizado no interior dos poros só pode ser removido via calcinação.

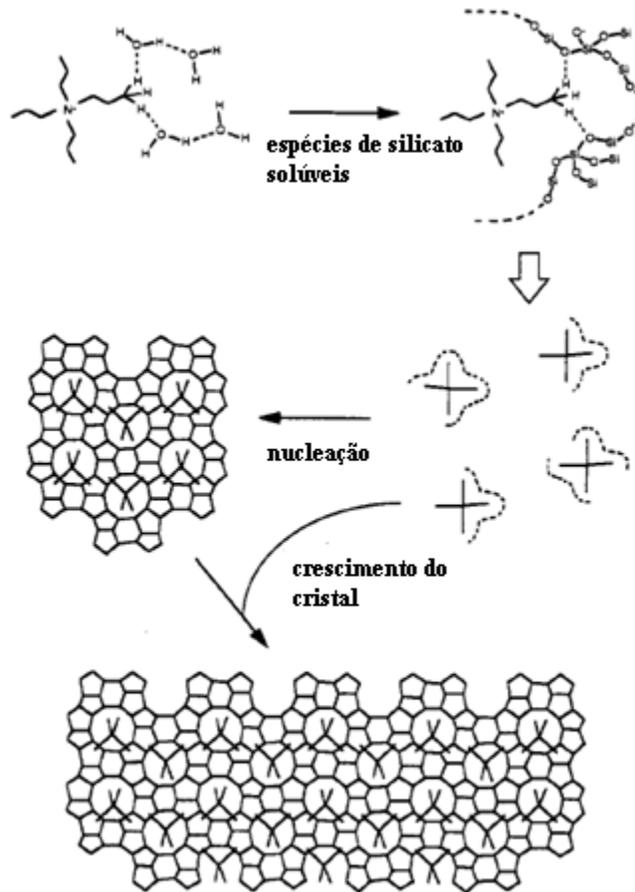


Figura 2: Mecanismo proposto para o direcionamento estrutural do cátion tetrapropilamônio (TPA⁺) na formação do zeólito ZSM-5.²

O *design* de estruturas e a síntese de materiais zeolíticos com diversas composições, estruturas e morfologias são importantes para o controle de suas propriedades e determinantes no seu uso em Catálise, isso se reflete no aumento de estruturas que têm sido descobertas ao longo dos últimos anos.⁴⁻⁵ Sendo assim, os zeólitos têm se mostrado interessantes em uma variedade de reações, em catálise ácida, básica e redox. Essas reações englobam os diversos setores da indústria química, petroquímica e de química fina.⁴⁻⁵

A eficiência dos zeólitos em Catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitos apresentam: (i) altas áreas específicas e capacidades de adsorção (ii) propriedades de adsorção que variam num amplo

espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (iii) uma estrutura/composição que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos e redox, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada (iv) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas matérias-primas usadas na indústria e (v) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade geométrica, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (Figura 3).¹⁻⁵

Entretanto, mesmo apresentando essa ampla gama de potenciais aplicações, os zeólitos apresentam poros com baixas dimensões, com tamanho de canais e cavidades inferiores a 0,8 e 1,5 nm, fazendo com que o universo de moléculas cujas reações podem ser favoravelmente afetadas pela presença dos zeólitos seja restrito. Além desses aspectos, o bloqueio dos microporos por produtos volumosos, por polimerização ou por formação de coque tem maior probabilidade de acontecer, principalmente nas reações de hidrocraqueamento.⁸

Tendo em vista esse contexto, é necessário que se proponham rotas sintéticas para a preparação de materiais com elevadas áreas superficiais, porém, que também mantenham as propriedades encontradas nos zeólitos. A partir do reconhecimento dessa necessidade, os procedimentos de preparação e de modificação pós-síntese de zeólitos vêm sofrendo modificações, principalmente na direção do aumento do diâmetro de poros para as diversas aplicações em Catálise.

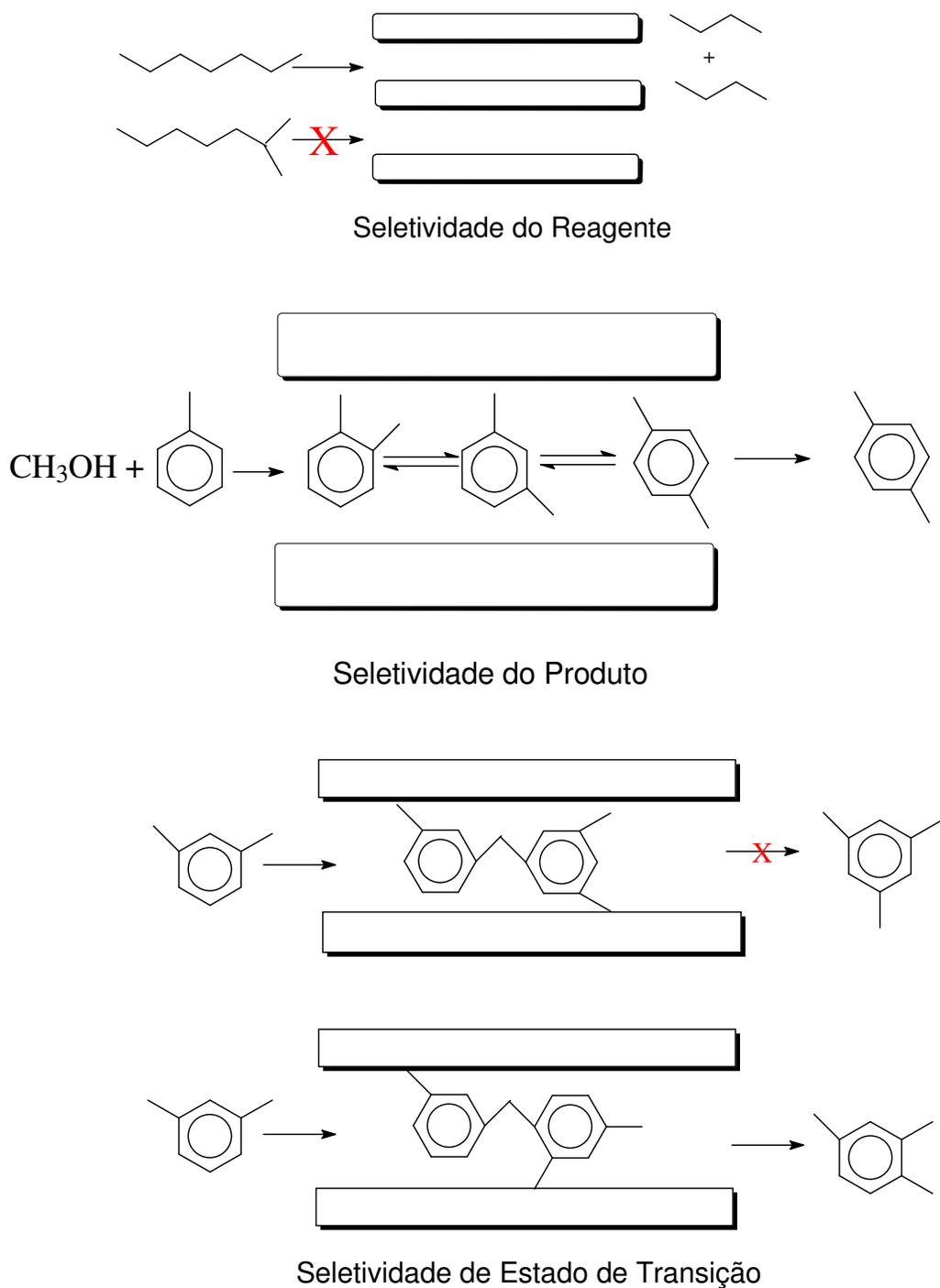


Figura 3: Diferentes tipos de seletividade encontrados em zeólitos.¹⁻³

Algumas estratégias de síntese diferentes têm recebido atualmente grande atenção dos pesquisadores, principalmente aquelas que produzem materiais contendo mesoporos e poros ultragrandes. Uma consequência imediata da síntese

de materiais com diâmetros de poros largos é um aumento significativo das aplicações desses materiais na indústria química.⁹

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares com diâmetro de poros realmente maiores foram sintetizadas. Essa família ficou conhecida como M41S (*Mobil 41: Synthesis*), destacando-se o material mesoporoso MCM-41 com diâmetros de poros que podem chegar a 10 nm.

A síntese desses materiais mesoporosos com diâmetro de poros entre 3,0-10,0 nm, constituiu um grande avanço nesse campo já que parecia responder de forma positiva à necessidade de ampliação dos diâmetros de poros, o que permite a difusão de moléculas volumosas dentro e fora dos seus poros. Entretanto, esses materiais não apresentam ordem a curto alcance e, conseqüentemente, as oportunidades promissoras iniciais do MCM-41 mesoporoso encontraram duas limitações principais na sua aplicação em Catálise. A primeira delas é a estabilidade hidrotérmica insatisfatória e a segunda é a presença de sítios ácidos fracos de Bronsted na MCM-41, comparáveis aos aluminossilicatos amorfos e notavelmente menor do que os zeólitos cristalinos convencionais.¹⁰ Embora a Catálise com [Al]-MCM-41 seja aplicável em reações envolvendo reagentes e produtos de cadeias longas, a sua baixa acidez limita suas aplicações.¹⁰ A síntese do material mesoporoso SBA-15 representou um grande avanço na melhoria da estabilidade hidrotérmica, entretanto, como a ordem a curta distância ainda é pobre, a acidez e estabilidade estão abaixo daquela encontrada nos zeólitos.

1.2- Novos Materiais Zeolíticos

Uma nova possibilidade em termos de materiais que permitem acesso de moléculas maiores ao interior de seus poros mantendo a acidez elevada envolve a preparação de *zeólitos lamelares* que possam ser esfoliados. Desse modo,

deveria ser possível obter lâminas cristalinas simples de natureza zeolítica onde os sítios ativos serão acessíveis através de sua elevada área superficial externa⁸. São conhecidos na literatura três materiais lamelares contendo direcionadores orgânicos entre suas lamelas: MCM-22(P) (Mobil Crystalline Material, estrutura 22, precursor), PREFER (PRE FERrierita) e Nu-6(1) (PRE-NSI estrutura). A esfoliação desses precursores conduz à formação das estruturas ITQ-2, ITQ-6 e ITQ-18 que possuem sítios superficiais externos alguns dos quais já demonstram a seletividade geométrica desejada.

1.2.1- ITQ-2

O material zeolítico ITQ-2 (*Instituto de Tecnología Química, estrutura 2*) é obtido pela esfoliação do precursor lamelar MCM-22(P). O MCM-22(P) é um material bastante conhecido na literatura, constitui o primeiro exemplo de um aluminossilicato cristalino formado a partir de um intermediário lamelar com direcionador orgânico em sua estrutura.¹¹⁻¹³(Figura 4) O precursor lamelar sofre uma significativa mudança estrutural após a calcinação e conversão para o zeólito MCM-22, como evidenciado pelas diferenças nos perfis de difração de raios-X. Após a calcinação, a estrutura do MCM-22 é constituída de dois sistemas de poros independentes: um deles é formado por canais senoidais de 10 membros e o outro é compreendido por um empilhamento das supercavidades, cujo diâmetro interno de 0,71 nm é definido por anéis de 12 membros com altura de 1,82 nm¹¹

O MCM-22-P, composto de lamelas rígidas mantidas pelas fracas ligações do direcionador de estrutura, pode passar por um processo de expansão do espaço interlamelar por troca do direcionador de estrutura catiônico por outro cátion de maiores dimensões e pode sofrer algumas modificações, dentre elas a esfoliação. A formação do ITQ-2 ocorre após o material original ter tido seu espaço interlamelar expandido com o cátion cetiltrimetilamônio e ser submetido a um tratamento em ultra-som, com posterior calcinação, Figura 4.¹² O ITQ-2

consiste de lamelas individuais cuja altura é de aproximadamente 2,5 nm. Essas lamelas apresentam um arranjo hexagonal de “taças” que penetram as lamelas por ambos os lados, através das janelas de 12 membros. Essas taças apresentam abertura e profundidade de aproximadamente 0,7 nm. As taças estão conectadas por um anel duplo de 6 membros e entre elas existe um sistema regular de canais constituído por 10 membros como mostrado na Figura 4.

O material produzido, ITQ-2, apresenta uma área específica típica acima de $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, resultado da separação das lâminas, na qual a grande parte é área externa. Como conseqüência, aumenta-se muito o número de grupos silanóis superficiais. Para se ter idéia da atividade catalítica do material gerado pela esfoliação, a hidroxialquilação do 2-metilnafteno e naftaleno com paraformaldeído, testada com os catalisadores ácidos os zeólitos convencionais HY, H-ZSM-5, H-MOR, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ amorfo, além do material mesoporoso [Al]-MCM-41, o ITQ-2 foi o que apresentou melhor resultado, com 100% de conversão e 91% de seletividade, enquanto que o [Al]-MCM-41 apresentou 100% de conversão mas 85% de seletividade.¹⁰

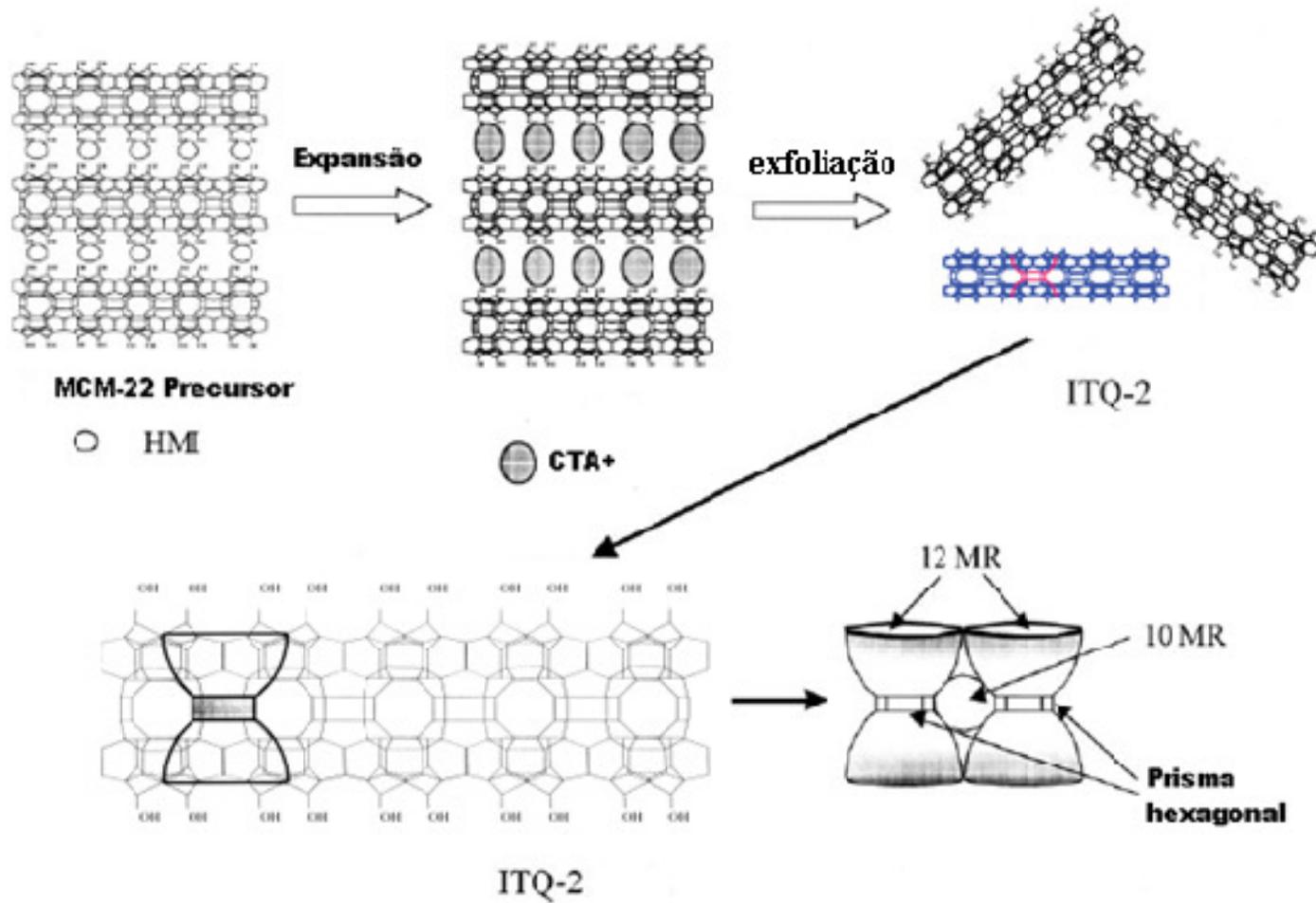


Figura 4: Esquema de preparação do ITQ-2 a partir do MCM-22 precursor. Em destaque os arranjos de “copos” das lamelas individuais.¹²

1.2.2-ITQ-6

De forma análoga ao ITQ-2, o material ITQ-6 também é obtido através de um processo de esfoliação. Nesse caso, o seu precursor lamelar é o PREFER.

O precursor lamelar do zeólito ferrierita, PREFER, foi sintetizado pela primeira vez por Schereyeck *et al.*,¹⁴ usando o ADE 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina e usando F⁻ como agente mineralizante. O material lamelar PREFER tem atraído a atenção de pesquisadores do mundo inteiro, pois, a partir dele, é possível produzir vários materiais, o zeólito ferrierita (com a calcinação), o ITQ-36 (material pilarizado) e o ITQ-6 (material esfoliado).¹⁵

O processo de esfoliação do PREFER para a preparação do ITQ-6 é similar àquele detalhado para o ITQ-2.^{15,16} O material obtido após a intercalação com o cátion CTA⁺ e tratamento em ultra-som apresenta picos de difração mais largos do que o precursor e localizados em ângulos menores, indicando que a expansão causou uma desordem estrutural relevante. A calcinação conduz à formação do material esfoliado, com a ausência ou algumas reflexões de baixa intensidade ainda presentes (Figura 5).

Analogamente ao ITQ-2, o ITQ-6 é formado por lamelas individuais, apresentando uma alta área superficial externa (>600 m² g⁻¹), tipicamente observada para materiais mesoporosos ordenados.¹⁴ A superfície externa do ITQ-6 é formada por anéis de 10 membros que são, portanto, de diâmetro menor do que do ITQ-2 (compare a Figura 4 com a Figura 5).

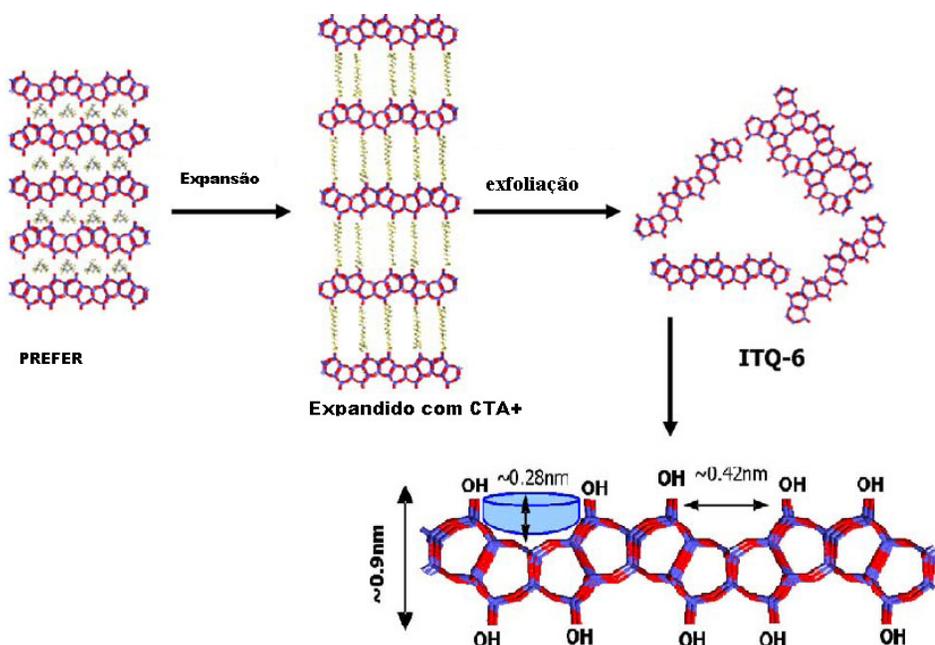


Figura 5: Processo de preparação do material esfoliado ITQ-6. ^{15,16}

Estudos feitos por Corma *et al*¹⁷ mostraram que a adsorção de 2,6-di-terc-butilpiridina ocorre em 90% dos sítios ácidos no ITQ-6 enquanto que na ferrierita, o produto da calcinação do PREFER, somente 5% da 2,6-di-terc-butilpiridina fica adsorvida. Os autores também verificaram que a atividade catalítica no craqueamento da molécula 1,3,5-triisopropilbenzeno foi da ordem de 4 vezes maior quando o ITQ-6 é o catalisador da reação do que quando o zeólito ferrierita é usado. Isso evidencia o fato de que o processo de esfoliação gerou um novo material lamelar, com elevada área superficial externa e sítios ácidos na estrutura, que são acessíveis a reagentes volumosos.

Nesse mesmo trabalho, os autores compararam a atividade catalítica dos materiais TiITQ-6 com TiFER, onde a inserção do metal foi feita por via direta (isto é, na síntese), na reação de epoxidação de 1-hexeno com H_2O_2 como agente oxidante. A atividade do TiITQ-6 foi maior devido à maior disponibilidade dos sítios de titânio, como consequência do processo de esfoliação.

Em virtude de sua elevada área superficial externa, o ITQ-6 tem sido também extremamente útil como suporte para imobilização de estruturas orgânicas dispersas para serem usadas na captura de CO₂¹⁸. Além disso, bons resultados foram obtidos em diversas aplicações, em reações de epoxidação¹⁹ e hidrogenação de iminas.²⁰

1.2.3- ITQ-18

De forma análoga aos materiais já citados, o ITQ-18 é formado a partir da esfoliação com posterior calcinação de um precursor lamelar, nesse caso o Nu-6(1).²¹ A estrutura do precursor lamelar Nu-6(1) foi primeiramente determinada por Zanardi *et al.*²² Os autores mostraram que este material consiste de unidades (Si₆O₁₃)_n²ⁿ⁻ mantidas por ligações de hidrogênio do agente direcionador de estrutura 4,4'-bipiridina, localizado entre as lamelas. Quando se compara o material ITQ-18, que é o material esfoliado, com o zeólito Nu-6(2), obtido a partir da calcinação do Nu-6(1), a área superficial externa do ITQ-18 obtida é maior do que a do Nu-6(2). Enquanto que o primeiro apresentou um valor de área superficial externa de 588 m²g⁻¹, no zeólito Nu-6(2) o valor foi de apenas 35 m²g⁻¹ e seu uso torna-se praticamente descartado em Catálise para o processamento de moléculas volumosas.

Poucos relatos têm sido feitos com respeito à esfoliação do material Nu-6(1). Entretanto, como já observado anteriormente, os materiais esfoliados compartilham propriedades ácidas e estabilidades hidrotérmicas encontradas em zeólitos, além de possuir área superficial elevada quando comparada aos seus respectivos zeólitos. Isso nos motiva e fortalece a idéia de que o ITQ-18 pode apresentar excelentes resultados em Catálise.

1.3- Geração de Acidez Estrutural em Estruturas Neutras

Os átomos de silício dos tetraedros TO_4 das estruturas zeolíticas podem ser substituídos por vários outros elementos e originar diferentes sítios ativos como, por exemplo, sítio redox quando a substituição é feita por metais de transição, ou sítios ácidos, quando a substituição se dá por átomos T com números de oxidação diferentes daqueles da matriz, como no caso da inserção de Al^{3+} no lugar de Si^{4+} .²³ A Figura 6A apresenta uma estrutura puramente silícica, enquanto que a Figura 6B apresenta a substituição isomórfica por Al^{3+} . Após a substituição dos átomos de Si^{4+} por Al^{3+} tem-se a geração de uma estrutura negativamente carregada, que requer o balanceamento dessas cargas por cátions M^+ . Quando os cátions M^+ são trocados por prótons, os zeólitos são sólidos ácidos e capazes de promover reações catalisadas por ácidos.

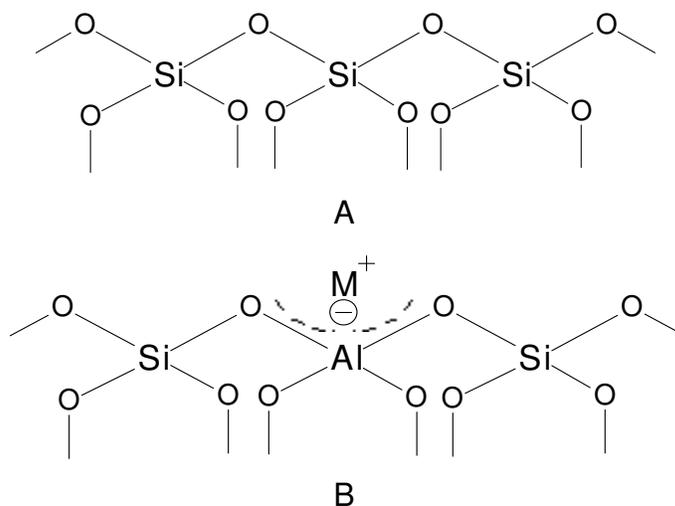


Figura 6: Estrutura de uma rede puramente silícica (A) e após a substituição isomórfica com Al^{3+} (B).²³

Os zeólitos apresentam dois tipos de acidez, de Bronsted e de Lewis. A acidez de Bronsted é obtida quando o átomo M^+ da Figura 6B é um próton, formando uma hidroxila em ponte. A acidez de Lewis geralmente é obtida com tratamentos sob altas temperaturas (através da desaluminação, gerando assim,

sítios de alumínio extra-estruturais),²⁴ ou através da presença de Al tri-coordenado.²³⁻²⁴

Entretanto, a acidez mais forte e importante encontrada em um zeólito é a acidez de Bronsted. Em um trabalho recente, Mintova *et al*²⁵ sintetizou o zeólito β com diferentes razões molares Si/Al. Os estudos sobre a acidez de Bronsted nas diferentes amostras foram feitos através do monitoramento, por espectroscopia no infravermelho, de adsorção de CO sobre o zeólito. Os resultados mostraram uma relação linear do teor de alumínio com o número de sítios ácidos, indicando que é possível sintetizar o zeólito controlando a sua acidez.

Em zeólitos esfoliados, observa-se o aumento da população de grupos silanol (-Si-OH) e a diminuição das espécies (Si-OH-Al) quando comparado com o respectivo zeólito.^{17,26} Entretanto, a acidez total de Bronsted (medida por adsorção de piridina) não diminui na esfoliação. A explicação para tal fato é a formação de novas espécies Si-OH que compensam as perdas dos grupos Si-OH-Al.²⁵ Embora os sítios ácidos de Bronsted das espécies silanóis geradas sejam mais fracos do que aqueles observados para as hidroxilas em ponte, a acidez de Bronsted é mantida.

1.4- Materiais Esfoliados Contendo Elementos de Transição

A idéia de introduzir elementos de transição nos materiais zeolíticos esfoliados gerando estruturas bifuncionais, tem atraído cada vez mais a atenção dos pesquisadores.^{12,17,27-28} Essas estruturas são obtidas através da combinação da acidez encontrada nos zeólitos com as características redox ou hidrogenantes/desidrogenantes do sítio ativo gerado pela inserção do elemento metálico. Poucos estudos têm explorado estruturas esfoliadas contendo elementos de transição, seja aquelas preparadas através da inserção por via direta quanto aquelas obtidas por processos pós-síntese. Abaixo são apresentados alguns

exemplos de aplicações dos materiais esfoliados ITQ-2, ITQ-6 e ITQ-18 com elementos de transição.

Catalisadores contendo Ni, Mo e Pt-ITQ-2, preparados por impregnação, foram aplicados em reações de hidrocraqueamento e processos de hidrogenação.¹² O catalisador NiMo/ITQ-2 apresentou maiores conversões de hidrocraqueamento em relação aos catalisadores de NiMo suportados sobre o zeólito USY, e em catalisadores amorfos ASA e γ -alumina. Além disso, o catalisador Pt/ITQ-2 foi mais ativo quando comparado com o Pt/USY para a hidrogenação do benzeno. Esse bom desempenho dos catalisadores ITQ-2 frente aos demais está relacionada com a elevada área externa que favorece a dispersão das fases metálicas ativas do metal, além da acidez zeolítica encontrada nos zeólitos, gerando assim, excelentes catalisadores bifuncionais.

Catalisador contendo titânio, Ti-ITQ-2, preparado por impregnação, foi usado em reações de oxidação de silanos, álcoois alílicos e epoxidação de olefinas.^{27,28} Outro catalisador contendo material esfoliado, nesse caso o Ti-ITQ-6, onde o titânio foi inserido por síntese direta, foi usado na reação de epoxidação de 1-hexeno na presença de H_2O_2 ,¹⁷ mostrando-se extremamente ativo mesmo após vários ciclos de reação-calcinação. Além disso, nesse mesmo trabalho, foi feita a reação de epoxidação da molécula volumosa de norborneno com os catalisadores Ti-ITQ-6 e Ti-Beta, para a verificação da questão do acesso. Os resultados mostraram maior atividade para o catalisador Ti-ITQ-6, indicando que a molécula reagente por ser volumosa, sofre sérios problemas difusionais não conseguindo acessar os sítios ativos internos do Ti-Beta.

Excelentes resultados também foram obtidos com os catalisadores Co-ITQ-2 e Co-ITQ-6, preparados por impregnação, aplicados em reações de Fischer-Tropsch,¹⁶ sendo que o catalisador mais eficiente foi o ITQ-6 até mesmo mais ativo do que a sílica amorfa impregnada com cobalto. Novamente, a melhor

dispersão das partículas suportadas de Co na superfície do material esfoliado, com elevada área superficial, foi responsável pela maior atividade do ITQ-6.

V₂O₅-ITQ-6, preparado por impregnação, foi aplicado na reação de desidrogenação oxidativa do propano.¹⁵ Resultados catalíticos mostraram maior formação de propileno com o catalisador ITQ-6 em relação à sílica amorfa. A maior dispersão de óxido de vanádio na superfície do material esfoliado foi o responsável pelo melhor desempenho catalítico.

Como se pode observar existe uma enorme carência de relatos da presença de elementos de transição nas estruturas de materiais esfoliados, somente um estudo em que a inserção ocorreu por via direta, além de um único caso contendo vanádio. Entretanto, não se observou nenhum trabalho com elementos de transição no material esfoliado ITQ-18 e poucos trabalhos com o ITQ-6, sendo que a maior parte dos casos observados na literatura usaram o ITQ-2, que é o material mais conhecido, apresentando resultados interessantes nas suas aplicações. Isso sugere que os materiais esfoliados ITQ-6 e ITQ-18 podem ser fortemente explorados em Catálise.

A grande vantagem de se utilizar catalisadores onde o elemento de transição foi inserido por via direta, é o fato de se obter um catalisador com o elemento mais bem disperso na estrutura, evitando assim a lixiviação do elemento metálico durante a reação catalítica. Em geral, contudo, a inserção por via direta é complicada e depende das condições do meio de síntese, como por exemplo, pH e a fonte do elemento de transição usado.²⁹⁻³¹

Em contrapartida, métodos pós-síntese de inserção de elementos de transição, como a impregnação, por exemplo, mostram-se mais eficientes no controle da quantidade do elemento adicionado. Entretanto, essas espécies podem estar mais fracamente ligadas na estrutura do suporte acarretando em uma fácil lixiviação em reações em fase líquida. Além disso, o controle da dispersão

dessas espécies é muito complicado e geralmente acarreta formação de *clusters* de óxidos. Como conseqüência, a aglomeração resulta numa menor disponibilidade de sítios superficiais ativos e acarreta em baixa atividade catalítica frente ao método de inserção por via direta.^{16,29-30}

No contexto dos exemplos apresentados acima, é notório que os zeólitos esfoliados são extremamente eficazes nas reações catalíticas quando comparado com as estruturas 3D dos próprios zeólitos, materiais amorfos e, em várias situações, mais eficientes do que os sólidos mesoporosos do tipo MCM-41. Somado a essas observações, devido aos limitados exemplos de uso de estruturas esfoliadas contendo elementos de transição, bem como a escassez de relatos onde os mesmos foram inseridos por via direta, nos motiva a trabalhar com esses promissores materiais ITQ, bem como a inserção direta de vanádio nas suas redes cristalinas, obtendo assim, potenciais catalisadores bifuncionais. O vanádio, como será discutido em maiores detalhes na próxima seção, torna-se importante, pois é um excelente elemento de transição para processos redox, visto que apresenta uma química rica e diversificada que faz de seu uso muito amplo em diversos processos.³²

1.4.1- Zeólitos e Materiais Mesoporosos Contendo Vanádio e Catálise Redox.

O vanádio é um elemento que apresenta uma química rica e diversificada, apresentando estados de oxidação que variam de V^{2+} a V^{5+} , sendo que as espécies mais importantes em solução aquosa são aquelas nos estados V^{4+} e V^{5+} .³² Além disso, no estado sólido, diversas estruturas geométricas com diferentes coordenações podem ser obtidas criando propriedades interessantes em diversas aplicações, sendo o V_2O_5 , o de maior importância.³²

Catalisadores zeolíticos contendo vanádio estrutural têm sido bastante estudados devido à sua elevada atividade em reações de oxidação. Na literatura, são conhecidos diversos zeólitos com vanádio em suas estruturas, preparados por diferentes métodos. Essas estruturas são bem conhecidas em Catálise, mas muito se tem discutido sobre os sítios ativos, tipo de interação com o suporte e a interação das espécies ativas com aquelas a serem catalisadas.³³

Como já discutido anteriormente, a vantagem de se utilizar zeólitos com elementos de transição inseridos por via direta é a maior dispersão e a não lixiviação dos elementos metálicos, isto é, sua estabilidade na estrutura. Entretanto, um dos grandes problemas enfrentados na síntese direta de zeólitos contendo vanádio é a inserção do elemento de transição nas estruturas, uma vez que o vanádio (V^{5+}) apresenta especiação muito ampla,^{31,34} que depende do pH e da concentração de vanádio usada, como observado na Figura 7. Embora as sínteses sejam conduzidas na presença de vanádio no estado V^{4+} , geralmente o sal de vanadila se oxida para o estado mais estável que é a forma V^{5+} em poucos instantes após a mistura no meio reacional.

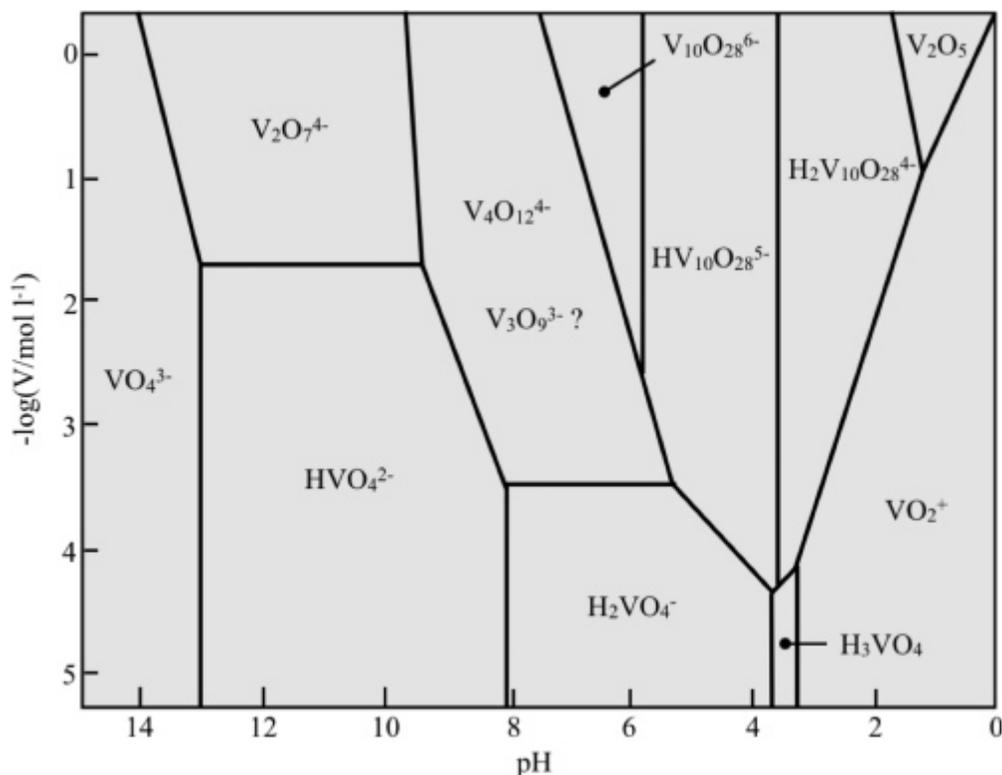


Figura 7: Domínios dos diversos vanadatos em função do pH e concentração de vanádio.³³

O sistema observado na Figura 7 é caracterizado por diversos equilíbrios associados com reações de hidrólise e polimerização formando diversas entidades mono e polinucleares. A Figura 7 mostra que nos extremos da escala de pH, se observa a formação de unidades monoméricas VO_2^+ e VO_4^{3-} . Espécies VO_4^{3-} são formadas em pH elevado. A acidificação do meio conduz a formação de diversas entidades, algumas formando agregados até que em baixos valores de pH ocorre a formação do VO_2^+ . Sendo assim, o pH é um parâmetro chave na determinação da espécie de vanádio desejada, além de influenciar diretamente na quantidade do elemento inserido na estrutura, como será visto adiante.

Em um estudo recente,³¹ realizou-se a síntese do material V-SBA-15, íons de vanádio inseridos por via direta, em diferentes valores de pH (pH= 1,3; 1,8; 2,2 e 3,0) e partindo-se das mesmas razões molares Si/V. Observou-se que em pH= 1,3 a espécie predominante está na forma VO_2^+ e não ocorre a inserção de

vanádio no material. Isso se deve ao fato das unidades VO_2^+ não co-condensarem com os silicatos, causando segregação dos grupos VO_2^+ . Com o aumento do pH (pH= 1,8-2,2) foram identificadas espécies polinucleares de vanádio e V_2O_5 cristalino, fora da rede. Em pH=3,0, foram encontradas espécies de vanádio (V^{5+}) e VO^{2+} monoméricas, ambos na estrutura. Isso evidencia o papel do pH na especiação final de vanádio bem como a sua incorporação na estrutura dos materiais. Por outro lado, uma variação brusca de pH pode prevenir a formação da estrutura zeolítica desejada ou, até mesmo, conduzir a formação de fases contaminantes. Sendo assim, deve-se utilizar uma faixa ótima de pH que conduza tanto à maior inserção de vanádio quanto à formação da estrutura desejada sem a presença de contaminantes.

Estudos fotocatalíticos envolvendo vanadossilicatos preparados por i) via direta VS-1 (V-silicalita 1) e ii) por impregnação (V/SiO_2), mostraram uma maior eficiência do catalisador VS-1 na redução fotocatalítica de NO na presença de propano formando N_2 , propileno, O_2 e CO_2 .³⁵

Em particular, zeólitos contendo vanádio têm se mostrado catalisadores promissores em reações de desidrogenação oxidativa de propano.³⁶ Vanadoaluminossilicatos apresentaram maiores valores de conversão em relação aos aluminossilicatos, com valores de seletividade semelhantes.³⁶

Estudos com V-MCM-41 e outros mesoporosos mostraram que esses sólidos são altamente eficientes em reações de oxidação de olefinas,³⁷ reações de epoxidação,³⁸ desidrogenação oxidativa de propano,³⁹ oxidação de ciclododecano,⁴⁰ oxidação de aromáticos⁴¹ e outras reações de oxidação envolvendo diversas moléculas orgânicas.⁴²⁻⁴³ O alto grau de dispersão dos sítios isolados de vanádio nessas amostras se mostrou mais importante nas reações catalíticas quando comparada com as mesmas contendo espécies poliméricas de vanádio ou contendo V_2O_5 cristalino, fora da rede.

A verdadeira natureza química e reatividade dos silicatos de vanádio, em diversos processos químicos, parecem estar relacionadas com a dispersão e as espécies de vanádio incorporadas em sua estrutura, uma vez que os melhores resultados são obtidos quando materiais contêm vanádio inserido por via direta.^{33,44}

Diversas técnicas espectroscópicas como ressonância magnética nuclear-⁵¹V, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), ressonância paramagnética de elétrons (EPR), espectroscopia de fotoluminescência, além das espectroscopias Raman e por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), têm sido fundamentais na compreensão e elucidação da natureza e ambiente dos íons de vanádio presentes nas estruturas zeolíticas.^{33,44-50} Combinado com as técnicas espectroscópicas, estudos teóricos tentam explicar propriedades estruturais e energéticas, além de propriedades ácido-base de diversas espécies de vanádio nos zeólitos.⁵¹⁻⁵⁴

Alguns tipos de estruturas de vanádio são encontrados na literatura, entretanto, existem dois tipos principais que são as tetraédricas com diferentes graus de distorção e as octaédricas devido à coordenação com moléculas de água.

Estudos feitos por espectroscopia de fotoluminescência e UV-Vis com o zeólito β ,⁵⁵⁻⁵⁷ revelaram a presença de dois sítios tetraédricos de vanádio, com três estruturas possíveis (Figura 8). O que se propõe é que a estrutura A possa se converter em B e C pela desidroxilação via calcinação a 500 °C. O mecanismo proposto para essa transformação é apresentado na Figura 9.

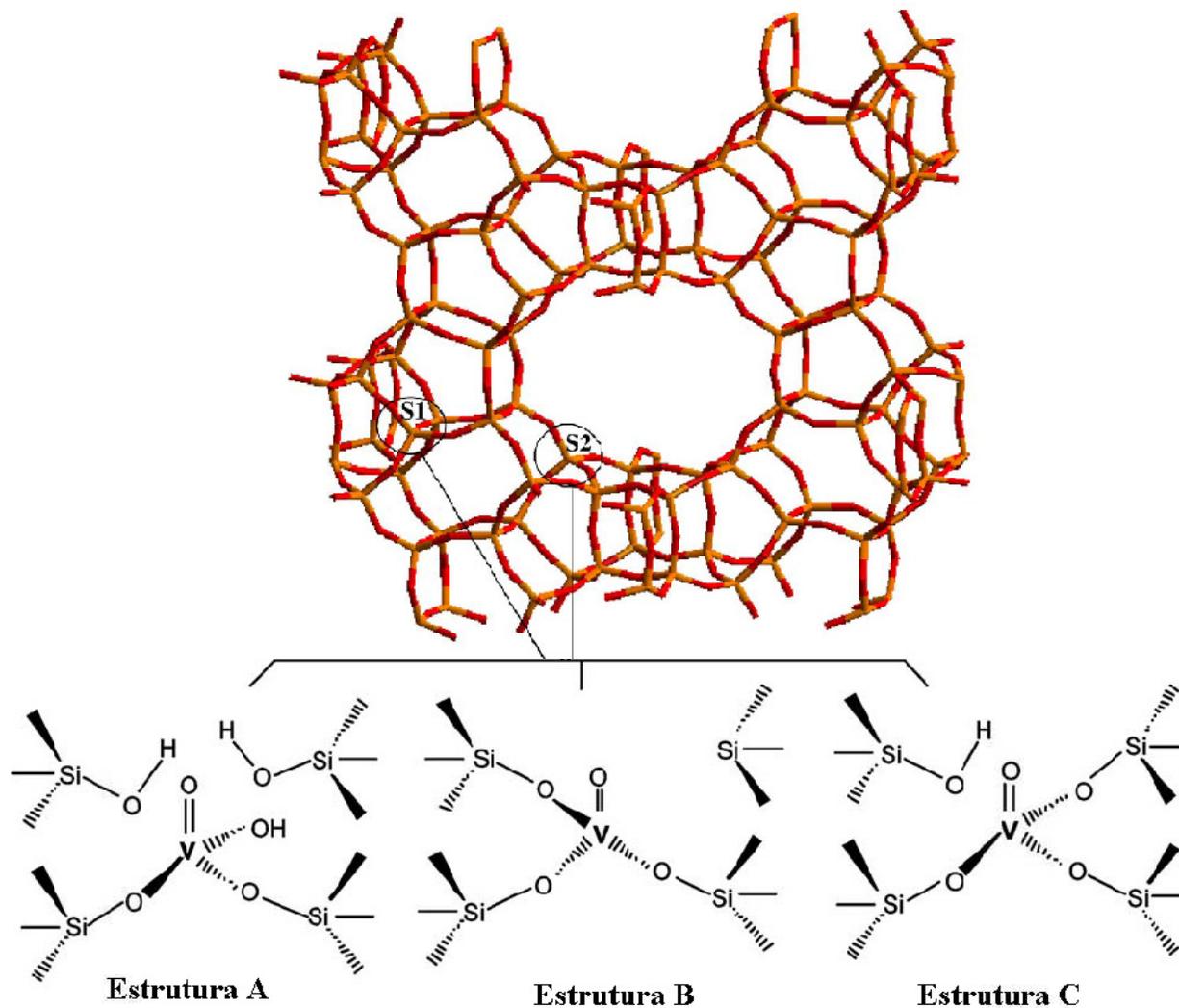


Figura 8: Possíveis localizações dos tipos de sítios de vanádio S1 e S2, das espécies de vanádio no zeólito β .³³

A hidratação e/ou hidroxilação dessas espécies conduz novamente a formação da estrutura A.⁵⁵⁻⁵⁶ Na estrutura A, as espécies de vanadila estão conectadas à rede por duas ligações V-O-Si; existe ainda uma ligação V-OH confirmada por espectroscopia na região do infravermelho através da banda em 3650 cm^{-1} . A sua coordenação permite alguma mobilidade e interação dos átomos de vanádio com o grupo vizinho Si-OH que está livre. Como consequência, ocorre um arranjo mais simétrico dessa estrutura.⁵⁶ Nas estruturas B e C, os átomos de vanádio estão mais fortemente ligados na rede do que no caso anterior, através das três ligações V-O-Si. Além disso, não mais se observa a presença da ligação V-OH, uma vez que a banda em 3650 cm^{-1} desapareceu. As estruturas B e C consistem de espécies mais distorcidas do que observadas na estrutura A.

O sítio S1 está localizado na estrutura de anéis de 5 membros e portanto, estará inacessível às moléculas de água, mantendo a sua coordenação tetraédrica.^{33,55-57} Em contrapartida, os sítios S2 estão localizados nos anéis de 12 membros que estão mais expostos. Como consequência, estes sítios estão mais expostos às moléculas de água podendo mudar sua coordenação de tetraédrico para octaédrico, como se pode observar na Figura 9, através da formação das espécies D e E. Uma evidência visual da mudança de coordenação é a intensificação de uma tonalidade amarelo-alaranjado, visto que a espécie V^{5+} tetraédrica apresenta coloração branca.⁵⁷ Novamente, a espécie C pode ser obtida a partir da calcinação a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ das estruturas D e E

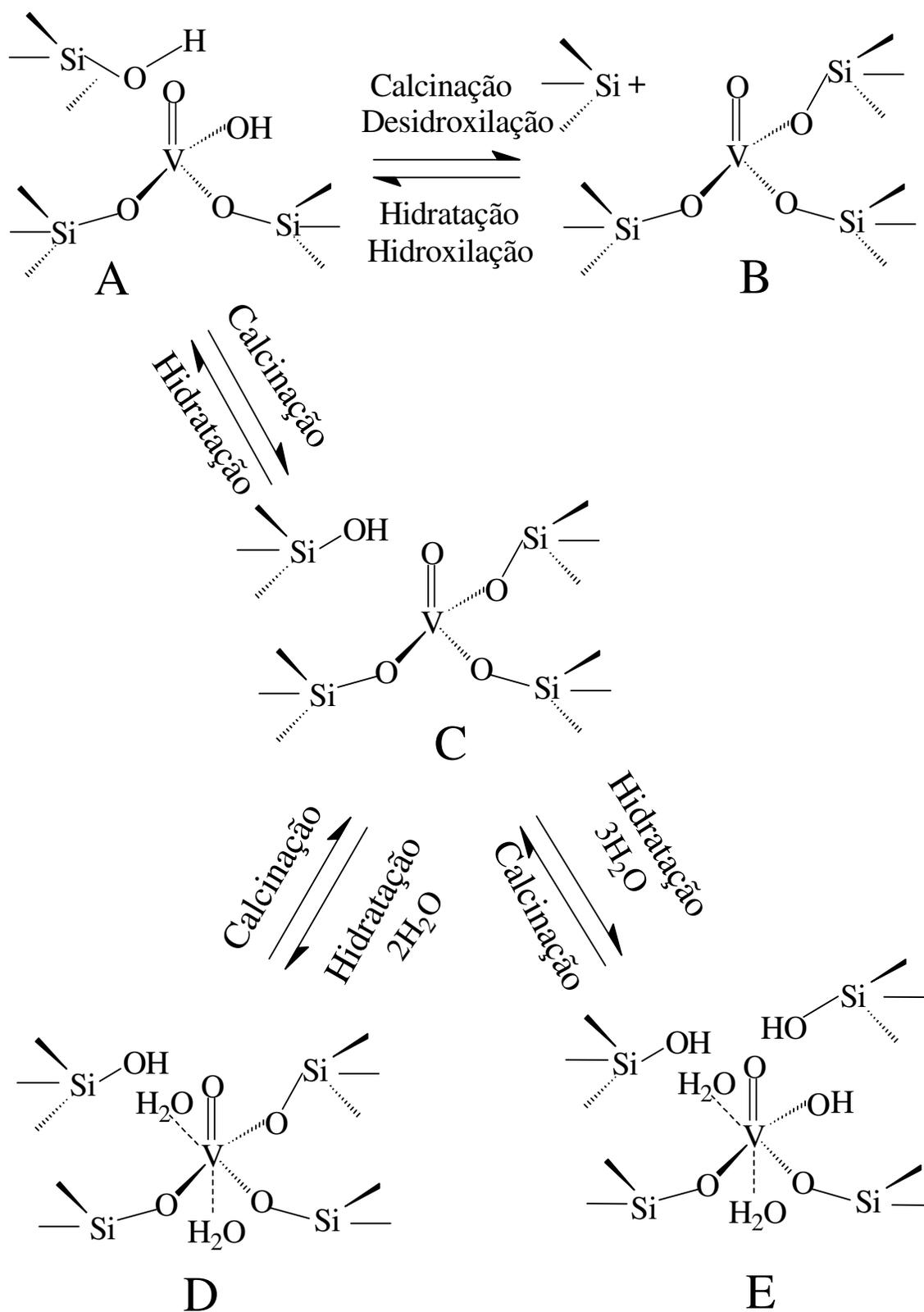
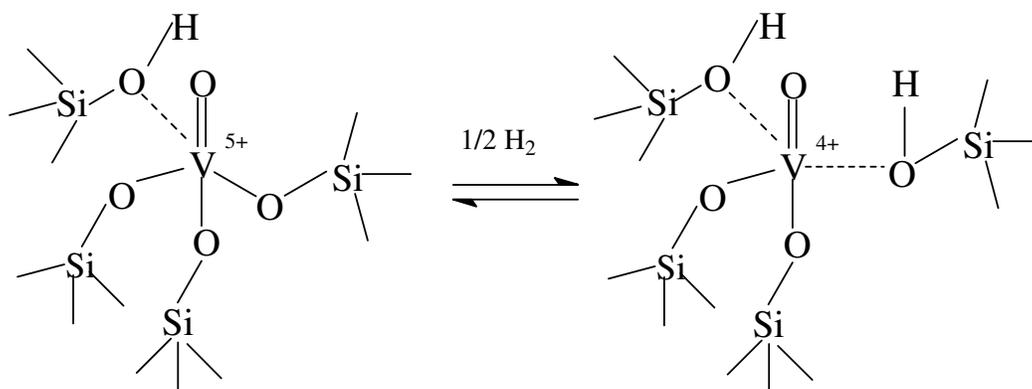


Figura 9: Mecanismo proposto para a formação de espécies tetraédricas e octaédricas de vanádio.⁵⁵

Ao que parece, nem todos os tipo de estruturas de vanádio listadas acima são interessantes em processos redox. Isso porque, em um estudo realizado pelo nosso grupo de pesquisa com o zeólito [V,Al]-MCM-22,³⁵ onde os elementos V e Al foram inseridos por via direta, ou seja, analogamente ao realizado aqui no nosso estudo, observou-se perfis diferentes dos espectros de UV-Vis para as amostras oxidada e reduzida. Após sofrer o processo de redução, ocorreu diminuição de aproximadamente 30% da área do espectro dessa amostra (na região entre 190-350 nm) em relação ao espectro do [V,Al]-MCM-22 oxidado. Esse número corresponde à porcentagem de espécies que são redutíveis do sólido, sendo que estas absorções acontecem majoritariamente em comprimentos de onda maiores (275-300 nm). Ainda em relação a esse comportamento, verifica-se uma absorção muito larga no espectro da amostra reduzida em 500-800 nm devido às transições d-d das espécies de V⁴⁺. Esse comportamento foi atribuído à redução das espécies V⁵⁺ em sítios de V⁴⁺, como observado no Esquema 1. Este processo é reversível, observa-se o reestabelecimento quase que completo da banda de absorção após a oxidação.



Esquema 1: Possível sítio de redução do vanádio presente na estrutura [V,Al]-MCM-22.³⁵

Diante do que foi exposto, pelos poucos exemplos descrevendo os zeólitos esfoliados, fica evidente que existe um vasto e interessante “universo ainda inexplorado” quanto à aplicação das estruturas esfoliadas e, principalmente,

quanto à inserção de vanádio por via direta, gerando assim, um potencial material bifuncional com características ácidas/redox.

No presente trabalho, foi realizada a síntese dos precursores [V,Al]-MCM-22 (P), -PREFER e -Nu-6(1). Estudos preliminares mostraram que a quantidade de vanádio incorporado à estrutura do MCM-22(P) é muito baixa quando comparada aos precursores lamelares PREFER e Nu-6(1), portanto, não é interessante trabalhar com esse material, mas sim, focar as atenções e esforços nos demais. Como será observado ao longo das discussões dos resultados é de se esperar que a quantidade de vanádio estrutural após as etapas de esfoliação, seja ainda menor, uma vez que as condições de elevado pH e alta temperaturas utilizadas causam a remoção de vanádio da estrutura zeolítica.

1.5- A Questão do Acesso: Reação de Desidratação da Xilose.

Como já relatado nas seções anteriores, os zeólitos são utilizados em diversos segmentos da química por possuírem estruturas regulares, forte acidez e excelentes propriedades hidrotérmicas. Entretanto, essas estruturas microporosas e com pequenos diâmetros de poros, apresentam uso restrito a moléculas não volumosas. Os materiais esfoliados são exemplos prospectivos, pois apresentam a acidez encontrada nos zeólitos além de serem estáveis termicamente.

Diante dos vários exemplos que aqui serão explorados, a questão do acesso nos parece ser de primordial importância, uma vez que materiais com áreas superficiais maiores podem promover maior exposição dos sítios ácidos efetivos, apresentando assim, melhores resultados catalíticos.

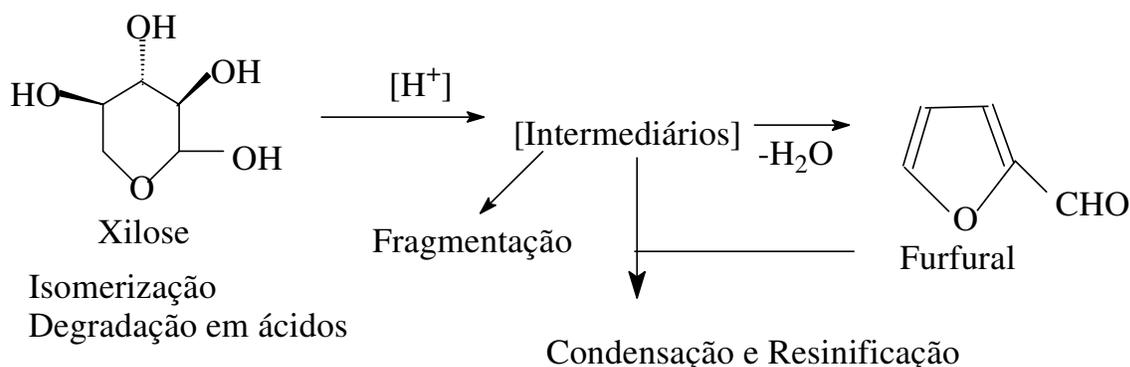
Sendo assim, uma reação modelo adequada para a verificação da acessibilidade seria a reação de desidratação da xilose e produção de furfural, tanto devido ao cenário econômico,⁵⁸⁻⁶⁴ quanto pelo diâmetro molecular da xilose que é de 0,68 nm ao longo do maior eixo⁶⁶ e, portanto, maior do que os poros de

vários zeólitos encontrados na literatura e das estruturas tridimensionais usadas aqui [V,Al]-ferrierita e [V,Al]-Nu-6(2).

A produção de furfural, a partir da xilose, é motivada pela versatilidade desse composto além de seu elevado valor agregado.⁵⁸⁻⁶¹ O furfural apresenta uma diversidade muito rica de aplicações industriais, podendo ser utilizado tanto como solvente quanto como intermediário na produção de outros compostos químicos, como o tetraidrofurano, pesticidas, fármacos, fragrâncias e resinas furânicas, que são vastamente usadas no setor petroquímico.⁵⁸⁻⁶¹

Industrialmente, o furfural é obtido a partir da desidratação da xilose usando-se catalisadores ácidos homogêneos, principalmente o H_2SO_4 e H_3PO_4 .⁶²⁻
⁶³ Entretanto, os elevados custos de produção associado às dificuldades de recuperação do catalisador e separação do produto, além da elevada quantidade de resíduo gerada, tornam o processo bastante ineficaz e nocivo ao meio ambiente. Sendo assim, novos processos industriais, como a substituição de catalisadores homogêneos por heterogêneos que sejam estáveis, de fácil recuperação e regeneração, tornam o processo eco-amigável e baseado nos princípios da Química Verde.⁶²⁻⁶⁴

Embora algumas dúvidas permaneçam quanto ao mecanismo da reação envolvendo a desidratação de xilose em furfural, existem algumas propostas somadas a estudos computacionais quanto às etapas que envolvem a reação. Acredita-se que a desidratação da xilose aconteça através de um conjunto de passos elementares envolvendo a liberação de três moléculas de água por molécula de xilose convertida em furfural (Esquema 2).⁶⁴⁻⁶⁵



Esquema 2: Sistema simplificado da desidratação de xilose em furfural com algumas possíveis reações paralelas.⁶⁵

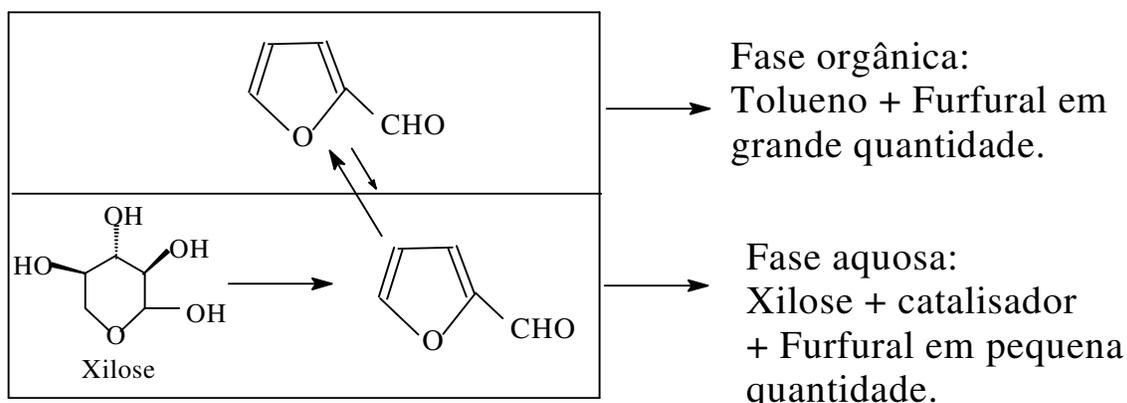
Como observado no Esquema 2, diversas reações paralelas podem ocorrer, formando vários subprodutos e, conseqüentemente, conduzindo a uma menor seletividade a furfural. A presença de sítios básicos nos catalisadores pode favorecer a decomposição e isomerização da xilose para originar ácidos orgânicos.⁶⁵ Por outro lado, os intermediários formados na desidratação da xilose, podem sofrer reações de fragmentação e até mesmo reagir com o furfural formado, originando resinas⁶⁵⁻⁶⁶ que podem ser facilmente visualizadas pelo surgimento de uma tonalidade marrom durante reação.

Com o objetivo de se alcançar melhores resultados em termos de conversão e seletividade, algumas propostas têm sido publicadas recentemente. Dentre elas, destacam-se o aumento do tempo e temperatura da reação, uso de atmosfera inerte (N₂), além do uso de um co-solvente.

Há relatos em que o aumento da temperatura em 20-30°C aumenta a conversão e seletividade por um fator de 2-5 vezes.^{62,65} De forma análoga, o aumento do tempo de reação, de 2 para 4h, resultou em melhoras significativas na conversão de xilose, sendo que em alguns casos, esses valores dobraram.^{62,65-67}

O uso de atmosfera inerte é de extrema necessidade, visto que, sob elevadas temperaturas e com longo tempo de residência, na presença de oxigênio, há a tendência de ocorrer a polimerização e oligomerização do furfural, acarretando na diminuição de sua seletividade. Outra variável de suma importância que busca otimizar a seletividade do aldeído é a presença de um co-solvente. O co-solvente é um líquido orgânico que é usado para retirar o produto formado (furfural) da fase aquosa evitando assim, que o furfural seja consumido durante a desidratação da xilose (Esquema 3).⁶⁷⁻⁷¹ Sistemas monofásicos em que se usa água como solvente foram aplicados em algumas reações de desidratação da xilose obtendo-se baixos valores de seletividade.^{60,69,72} Também foi usado dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. Embora os resultados de conversão sejam comparáveis àqueles usados em sistema bifásico, a seletividade foi menor.^{69,72}

Experimentalmente, o sistema amplamente usado consiste de uma fase aquosa e uma fase orgânica contendo tolueno, entretanto, já foi relatado o uso de butanol como fase de extração (Esquema 3).⁶⁰ Nesse arranjo, a fase aquosa é usada para solubilizar a xilose, que não é solúvel em tolueno. À medida que a reação se processa, o furfural formado é extraído para a fase orgânica. Com isso, o produto é isolado da fase reacional (aquosa), evitando assim, reações paralelas e perda de seletividade.⁶⁰⁻⁶³



Esquema 3: Arranjo catalítico do sistema bifásico para a extração do furfural.

Dentre os catalisadores usados, silicatos de nióbio micro e mesoporosos se mostraram ativos na desidratação da xilose.⁶⁷ A conversão máxima nos materiais microporosos após 6 h a 160 °C foi de 80% apresentando seletividade de 50%. Já os materiais mesoporosos tiveram conversão acima de 90% e seletividade de 44%. A maior atividade encontrada na conversão de xilose com os silicatos de nióbio mesoporosos é atribuída à maior área superficial desses materiais, porém, a menor seletividade é devido a menor ordem estrutural desses sólidos.

A questão do acesso também foi verificada com o material Nu-6(1) esfoliado (ITQ-18) e comparado com o zeólito Nu-6(2).⁶⁶ Como era de se esperar, a atividade catalítica do ITQ-18 foi maior do que a do zeólito, apresentando maiores conversões e seletividades.

Niobatos, titanatos e titanoniobatos lamelares e seus correspondentes na forma de nanofolhas esfoliadas, tiveram comportamentos similares ao observados acima. As estruturas esfoliadas, por possuírem maiores valores de área superficial, em comparação aos materiais lamelares, conduzem a uma maior quantidade de sítios ácidos efetivos e conseqüentemente, a um melhor desempenho catalítico.⁶⁶

Outros catalisadores micro e mesoporosos modificados também apresentam bons resultados na conversão de xilose. Dentre eles se destacam a zircônia sulfatada,⁶³ silicoaluminofosfatos microporosos⁷¹ além dos catalisadores micro e mesoporosos funcionalizados com grupos sulfônicos.⁷²

Diante dos vários exemplos aqui explorados, a questão do acesso nos parece ser de primordial importância, uma vez que materiais com áreas superficiais maiores promovem maior exposição dos sítios ativos, acarretando em excelentes resultados nos processos catalíticos.

1.6- Sondagem dos Sítios Ácidos e Redox: Oxidação/Desidratação do etanol

O Brasil é o país mais avançado, do ponto de vista tecnológico, na produção e no uso do etanol como combustível, seguido pelos EUA e, em menor escala, pela Argentina e outros. Em 2005, a produção mundial foi em torno de 40 bilhões de litros, dos quais 15 bilhões de litros são provenientes do Brasil.⁷³ O etanol é usado principalmente como combustível misturado como aditivo na gasolina ou usado em veículos movidos exclusivamente a álcool.

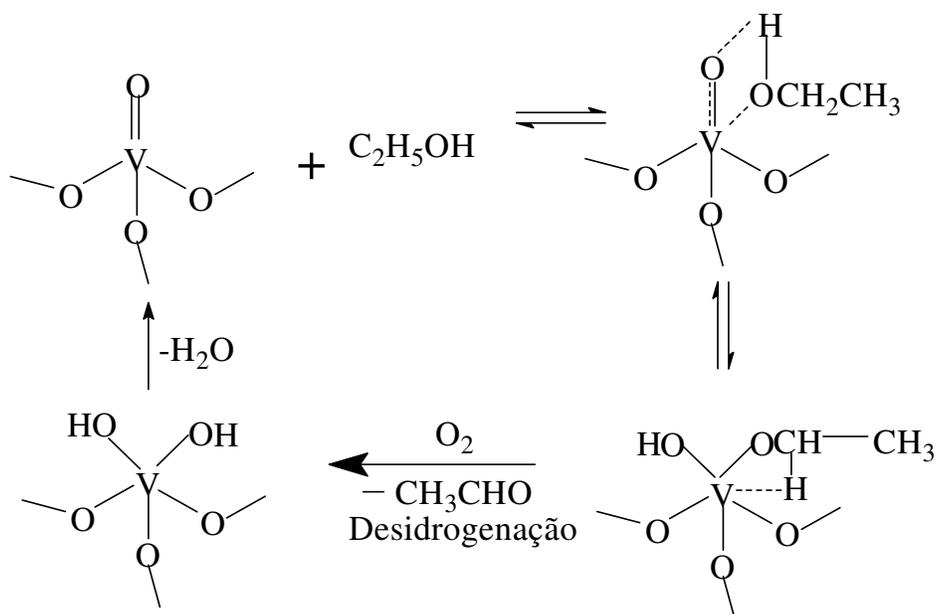
Devido à elevada produtividade, o etanol torna-se uma matéria-prima interessante para a produção de diversos insumos dependendo do catalisador apresentar propriedades redox ou ácida. Catalisadores com propriedades redox geram produtos de oxidação através da desidrogenação oxidativa (ODH), formando acetaldeído e ácido acético.⁷⁴⁻⁷⁶ Outros produtos como acetona e acetato de etila, além de CO e CO₂ também são observados em reações de oxidação.⁷⁷

O Esquema 4 apresenta as reações sucessivas envolvendo a transformação da molécula do etanol. Dependendo do tipo de catalisador e das condições de reação, diferentes produtos podem ser obtidos.⁷⁷⁻⁷⁹ Em princípio, o etanol é oxidado a acetaldeído e então para ácido acético ou, pode ser diretamente oxidado a CO₂ e H₂O. Em linhas gerais, catalisadores contendo metais nobres levam à formação de ácido acético, enquanto que catalisadores óxidos de vanádio e molibdênio favorecem a formação do acetaldeído. Alguns produtos contendo número de átomos de carbono maiores do que aqueles existentes na molécula de etanol também podem ser encontrados, como por exemplo, acetona e crotonaldeído.⁷⁷⁻⁷⁹ O processo de formação da molécula de acetona requer a formação de espécies acetato a partir do acetaldeído, enquanto

seletividade a acetaldeído em função de ajustes dos parâmetros de síntese, tais como, a temperatura de reação e o controle da velocidade espacial, em que sob baixas temperaturas, obtém-se majoritariamente acetaldeído, enquanto que o aumento da temperatura conduz a formação de ácido acético.⁷⁶ Por outro lado, em baixos valores de velocidade espacial, forma-se majoritariamente ácido acético.

O desempenho dos catalisadores contendo vanádio também pode ser verificado através do tipo de suporte, bem como as condições de síntese, além da quantidade de vanádio utilizada. Espécies de vanádio altamente dispersas nos suportes e a interação entre os componentes ativos e os suportes podem ser responsáveis pela melhor atividade do catalisador.⁸⁰⁻⁸³

Em termos de mecanismo, o sítio catalítico ativo para a formação do acetaldeído envolve a interação de uma molécula de etanol com a vanadila (V=O), via mecanismo Mars-van-Krevelen.⁸⁴⁻⁸⁶ Embora não haja evidências experimentais conclusivas a respeito do mecanismo proposto para a oxidação do etanol, acredita-se que a reação ocorra através de um intermediário alcóxido. O Esquema 5 apresenta um mecanismo proposto para a oxidação de etanol na presença de sítios de vanádio.⁸⁴⁻⁸⁵



Esquema 5: Mecanismo proposto para a formação de acetaldeído a partir do etanol com a espécie de vanádio.⁸⁵

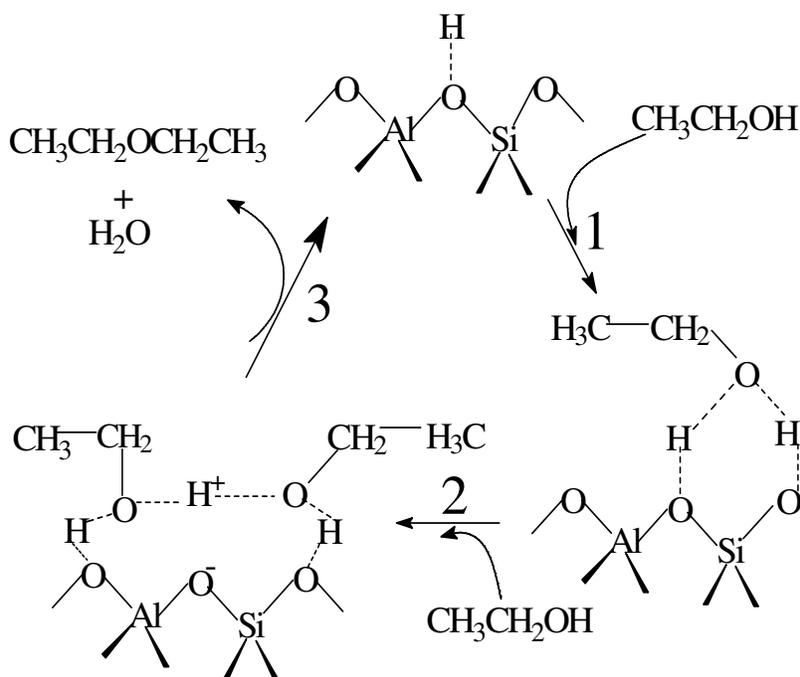
A primeira etapa proposta para a formação de acetaldeído envolve a adsorção de etanol que se dissocia formando etóxido, além de ocorrer a protonação da vanadila. A segunda etapa, que é a mais lenta e, portanto, determina a taxa da reação, apresenta a redução do catalisador através da captura do hidrogênio do alcóxido pelo oxigênio da estrutura e desorção da molécula de acetaldeído. O catalisador é então imediatamente reoxidado usando o oxigênio da fase gasosa, restabelecendo o sistema e eliminando água como produto.

Catalisadores com propriedades ácidas, como zeólitos, por exemplo, transformam o etanol majoritariamente em etileno e éter etílico, através da reação de desidratação.⁷⁴ Sobre esses catalisadores, a temperatura de reação e o tempo de contato tem papel importante que pode favorecer um ou outro produto de desidratação.⁸⁷⁻⁹² Estudos termodinâmicos mostram que o aumento da temperatura de reação favorece a formação de etileno que também pode ser favorecida pelo aumento do tempo de contato. Por outro lado, a formação de éter etílico é pronunciada em menores temperaturas de reação.^{87,90,92} Estudos feitos

por Takahara *et al*,⁸⁸ mostraram que na desidratação de etanol, etileno também pode ser formado a partir do éter etílico. Além disso, nesse mesmo trabalho, observou-se que a formação de etileno é favorecida na presença de fortes sítios ácidos, enquanto que a formação de éter requer somente sítios ácidos fracos. A presença de vanádio estrutural também foi relatada por ter participação na formação de éter etílico, através das ligações V=O e V-O-Si estruturais. Sendo assim, o vanádio também tem efeito catalítico na formação do produto de desidratação.⁸⁵

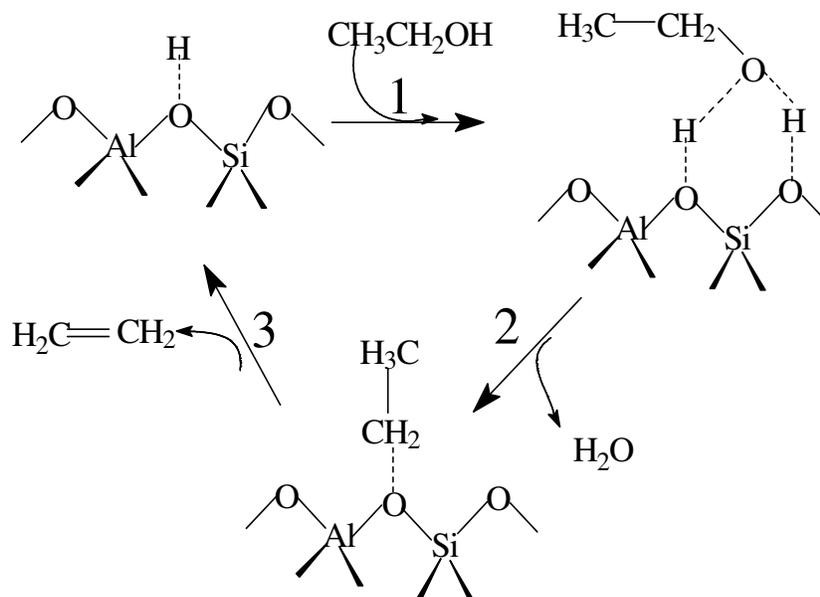
Os principais catalisadores ácidos usados na reação de desidratação do etanol são os zeólitos ácidos,⁸⁷⁻⁸⁹ catalisadores ácidos de carbono,⁹⁰ além de heteropoliácidos⁹¹⁻⁹² e aluminas.⁹³⁻⁹⁴ A grande vantagem do uso de zeólitos frente às aluminas é devido a presença dos fortes sítios ácidos de Bronsted presentes na estrutura zeolítica requerendo assim, baixas temperaturas de reação para se obter elevadas seletividades de etileno, enquanto que para as aluminas, são necessárias elevadas temperaturas obtendo-se baixas seletividades a etileno. Em termos de formação de produtos, a desidratação do etanol ocorre de duas maneiras: a primeira envolve desidratação bimolecular, ou seja, são necessárias duas moléculas de etanol para formar éter e a segunda envolve a desidratação unimolecular para formar etileno.^{84,92-93}

O mecanismo proposto para a formação do éter etílico é apresentado no Esquema 6. São observadas três etapas para a dimerização do etanol que se inicia através da adsorção de uma molécula do etanol nos sítios ácidos de Bronsted para formar um monômero (etapa 1). Em seguida, uma segunda molécula de etanol é adsorvida no mesmo sítio ácido para formar um dímero de etanol (etapa 2). Por fim, na etapa 3 ocorre a desidratação dessas duas moléculas de etanol co-adsorvidas formando o éter etílico e regenerando o sítio ácido.



Esquema 6: Mecanismo proposto para a formação de éter etílico a partir do etanol na presença dos sítios ácidos presentes nas estruturas zeolíticas. modificado da ref 92

O Esquema 7 apresenta o mecanismo proposto para a formação da molécula de etileno. Esse mecanismo consiste na adsorção de uma molécula de etanol no sítio ácido de Bronsted, (etapa 1) seguido pela decomposição do etanol para formar o intermediário etóxido e água. (etapa 2) No último evento, etapa 3, acontece a dessorção do intermediário etóxido para formar a molécula de etileno e regenerar o sítio ácido.



Esquema 7: Mecanismo proposto para a formação de etileno a partir do etanol na presença dos sítios ácidos presentes nas estruturas zeolíticas, modificado da ref 92

Neste contexto, fica evidente que a molécula de etanol é interessante para monitorar a atividade dos sítios específicos tanto ácido como redox que supostamente estão presentes nas estruturas esfoliadas, conduzindo à formação de produtos tanto de oxidação quanto de desidratação o que confirmará a natureza bifuncional desses materiais.

Sendo assim, as duas reações-modelo propostas nesse trabalho foram escolhidas cuidadosamente tendo em vista as características dos materiais esfoliados. A reação de desidratação da xilose que tem como objetivo verificar a questão do acesso além da reação do etanol que tem a finalidade de avaliar a distribuição e atividade dos sítios ácidos e redox presentes e englobam o tema central dessa Tese.

Capítulo 2
OBJETIVOS

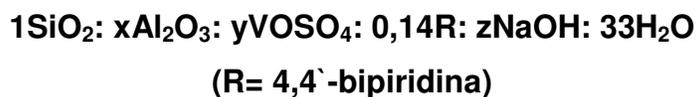
O objetivo geral da tese é avaliar a atividade e acessibilidade aos sítios catalíticos ácidos e redox em zeólitos lamelares esfoliados bifuncionais.

Especificamente, o trabalho tem como objetivo a obtenção de materiais esfoliados a partir de precursores lamelares, [V,Al]-PREFER e [V,Al]-Nu-6(1), a inserção de vanádio e alumínio nas estruturas zeolíticas por via direta e a caracterização estrutural dos materiais desenvolvidos.

Capítulo 3
EXPERIMENTAL

3.1- Síntese dos precursores lamelares [V,Al]-Nu-6(1) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18.

O gel de síntese para o precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) foi preparado com a seguinte composição química molar¹¹:



Onde x, y e z são os diferentes valores molares usados nas sínteses dos precursores. Os valores das razões molares usadas bem como os valores reais obtidos por análise elementar são apresentados na Tabela 1, pag 61.

Para a síntese do gel, foram preparadas três soluções. A primeira (solução A) era composta de 1,86 g de 4,4'-bipiridina (Aldrich, 98%) em 13 mL de etanol (J.T. Baker, 99,7%). A solução B compreendia 15 mL de uma solução de silicato de sódio (67% H₂O, 10% NaOH e 25% de SiO₂ aerosil 200, preparada no laboratório) com 15 mL de água destilada. A solução C continha VOSO₄ (Merck), ácido sulfúrico concentrado (0,85 mL, Merck 95-97%), aluminato de sódio (Riedel-de-Haen, 56% de Al₂O₃, 44% de Na₂O) e 23 mL de água deionizada.

Após o preparo de cada solução, adicionou-se a solução B à solução A em 50 min. Em seguida, adicionou a solução C no sistema contendo as soluções A e B em 45 min. O sistema contendo todas as soluções foi mantido sob agitação mecânica por 2h. Em seguida, todo o conjunto foi levado à autoclave agitada (PARR, 4843) a 135 °C, durante 72 h.

Após o tratamento hidrotérmico, o material foi lavado com água destilada até pH neutro. O material foi seco no dessecador contendo sílica gel, à temperatura ambiente. Uma pequena porção do precursor lamelar foi calcinada a 620 °C em uma mufla, levando à formação do zeólito [V,Al]-Nu-6(2). A rampa de aquecimento utilizada no processo foi de 1 °C min⁻¹ até 500 °C sob fluxo de

argônio. A amostra foi mantida nesta temperatura por 11 h ainda sob argônio. Em seguida, a amostra foi aquecida novamente a $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir $580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa temperatura foi mantida por 5 h. Ao atingir esse patamar, o gás foi trocado para O_2 seco para a remoção do material carbonáceo. O restante do material precursor foi submetido à esfoliação.

Para a esfoliação do precursor lamelar, inicialmente, 2,00 g de brometo de cetiltrimetilamônio (Acros) foram misturados com 20,00 g de uma solução de hidróxido de tetraetilamônio (Acros 20%), à temperatura ambiente, até formar uma solução homogênea. Em seguida, com adição de água, o pH foi ajustado em 13,8 e então foi adicionado 2,00 g do material [V,Al]-Nu-6(1). Todo esse sistema foi mantido sob refluxo por 66 h a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, o material expandido foi designado de [V,Al]-Nu-6(1)(S). Após esse tempo, retirou-se uma parcela da suspensão e o sólido foi obtido por filtração, seguido de lavagem com água destilada.

Ao restante da mistura reacional, adicionou-se água até pH 12,5 levando o sistema ao tratamento em ultra-som (50W, 40 KHz) durante 1 h, trocando a água do aparelho a cada 5 min. Metade do material sonicado foi separado, centrifugado, e lavado diversas vezes com água destilada. Este material após ultra-som foi designado por [V,Al]-Nu-6(1)(B).

Ao restante da suspensão, foi adicionado HCl concentrado até que o pH do meio ficasse entre 1,8-2,0. Em seguida, filtrou-se o material como descrito anteriormente, este foi designado como [V,Al]-Nu-6(1)(A). Os materiais [V,Al]-ITQ-18(B) e (A) foram obtidos pela calcinação em mufla das amostras após ultra-som e tratamento ácido. A rampa de aquecimento utilizada no processo foi similar àquela descrita acima, sendo que a diferença é que a temperatura final foi de $640\text{ }^{\circ}\text{C}$.

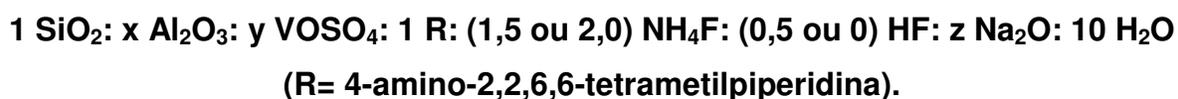
Para se verificar a presença de espécies extra-rede nas amostras ácidas, fez-se a troca iônica com uma solução de NaNO_3 . Para a troca iônica, utilizou-se

uma relação de 100 mg de catalisador para 10 mL de uma solução de NaNO_3 0,1 mol/L. O sistema foi agitado a 60°C por 24h. Os materiais resultantes foram obtidos após filtração e lavagem com água destilada.

Com o intuito de se obter os materiais na forma ácida, foi feito outro processo de troca iônica, nesse caso com os materiais [V,Al]-Nu-6(2) e [V,Al]-ITQ-18(A) usando uma solução de NH_4Cl . Usou-se uma relação de 100 mg de catalisador para 10 mL da solução de NH_4Cl de concentração 1,0 mol.L⁻¹. O sistema foi agitado sob refluxo a 80 °C por 1 h. Repetiu-se o procedimento mais uma vez. Para obter os materiais na forma ácida, foi feita a calcinação por 3 h a 500 °C sob ar sintético usando uma taxa de aquecimento de 1 °C.min⁻¹. As amostras resultantes serão designadas por H-[V,Al]-Nu-6(2) e H-[V,Al]-ITQ-18(A) indicando a forma ácida dessas estruturas.

3.2- Síntese dos precursores lamelares [V,Al]-PREFER e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6.

O gel de síntese para o precursor lamelar [V,Al]-PREFER foi preparado com a seguinte composição molar:

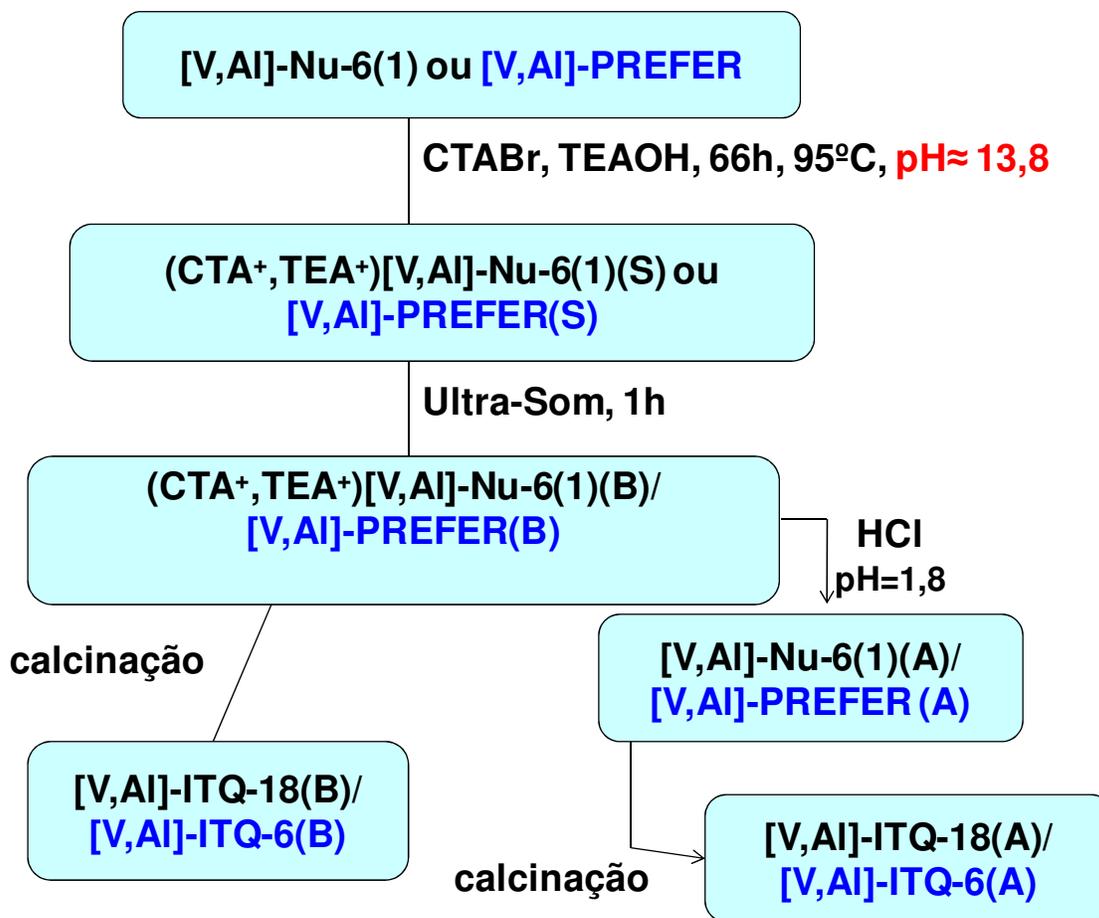


Novamente, os valores x, y e z são os diferentes valores molares usados nas sínteses dos precursores. Os valores das razões molares usadas bem como os valores reais obtidos por análise elementar são apresentados na Tabela 1, pag 90.

Para a preparação do gel, foram usados dois sistemas. O sistema A consistia na solução de 8 mL de HF 11% m/m (Merck 48%), 2,33 g de NH_4F (Acros Organics) ou alternativamente, 7,60 mL de água destilada e 3,07 g NH_4F

(Acros Organics). A cada uma delas foi adicionado o VOSO_4 (Merck). Não houve completa solubilização do VOSO_4 na solução dos dois reagentes iniciais. O sistema B era composto por 6,56 g do direcionador de estrutura, 2,51 g de sílica (Aerosil 200, Degussa) e aluminato de sódio (Riedel-de-Haen, 56% de Al_2O_3 , 44% de Na_2O). O sistema A foi adicionado, lentamente, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, ao sistema B. Após a adição completa, o gel foi agitado mecanicamente por 180 min e transferido para uma autoclave de aço revestida de teflon onde foi mantido por 5 dias a $175\text{ }^\circ\text{C}$. Após esse tempo o material foi isolado por filtração e lavado com água destilada em abundância, até que o pH da água de lavagem ficasse neutro. Em seguida o material foi seco no dessecador.

As etapas de esfoliação do [V,Al]-PREFER, obtenção dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6(B) e (A), obtenção do zeólito ferrierita que é proveniente da calcinação do precursor lamelar, além da troca iônica das amostras [V,Al]-ITQ-6(A) e [V,Al]-Ferrierita, bem com as condições experimentais usadas, são as mesmas citadas para a esfoliação do [V,Al]-Nu-6(1). Abaixo, segue um fluxograma das etapas de exfoliação dos respectivos precursores:



Fluxograma 1: Representação das etapas de esfoliação dos precursores [V,Al]-Nu-6(1) e [V,Al]-PREFER nas diversas razões molares.

3.3- Caracterização dos materiais

3.3.1- Difração de Raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas em um difratômetro Shimadzu XRD 7000 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 $1,4\text{-}50^\circ 2\theta$. As amostras de [V,Al]-Nu-6(1), tiveram suas cristalinidades relativas avaliadas por comparação das áreas dos picos na região de $19,4^\circ\text{-}27,4^\circ 2\theta$, enquanto que as

cristalinidades relativas dos materiais [V,Al]-PREFER foram determinadas por comparação das áreas sob os picos, na região de $23,4^\circ$ - $27,4^\circ$ 2θ .

3.3.2- Análise Elementar por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

As composições das amostras foram determinadas por ICP-AES em um espectrômetro Perkin-Elmer 300-DV. Os precursores lamelares foram calcinados a 1000°C e dissolvidos em 3 mL de HF (Merck 48%), 3 mL de HNO_3 (Merck 65%) e 3 gotas de HClO_4 (Mallindrock, 70%) em um banho de areia a 200°C . Após a quase completa evaporação dos ácidos, pequenas quantidades de ácido bórico foram adicionadas para a completa eliminação de HF. Os sólidos foram dissolvidos com solução HNO_3 1% m/m e aferidos em balões volumétricos de 50 mL.

3.3.3- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio JEOL, modelo 6360LV. As amostras foram previamente dispersas em acetona sob ultra-som, gotejadas sobre o porta-amostra e recobertas com carbono em um vaporizador Bal-Tec modelo MED020.

3.3.4- Termogravimetria (TG)

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

3.3.5- Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram obtidas no aparelho CHNS/O Analyser 2400, série II da Perkin Elmer.

3.3.6- Medidas de Porosidade através da Fisissorção de N₂

Medidas de porosidade foram obtidas por adsorção de nitrogênio no equipamento micromeritics ASAP 2020. As amostras foram previamente tratadas a vácuo a 200°C por 4h antes das medidas. Foram medidas as isotermas de adsorção e dessorção na temperatura do nitrogênio líquido. Os dados foram tratados para determinar a área específica (BET), área de microporos através do método *t-plot* e volume total de poros.

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

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram coletados na região de 2000-400 cm⁻¹ em um espectrômetro Nicolet 6700. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas, tendo sido diluídos em KBr, a 0,25% m/m.

3.3.8- Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico (MAS-RMN) dos núcleos de ²⁹Si, ²⁷Al, e ⁵¹V.

Todos os espectros foram obtidos no equipamento Bruker 400 Avance II+. Os espectros de ²⁹Si-MAS-RMN foram obtidos a 79.4 MHz, com pulso de 6 μs e tempo de repetição de 60 s usando caolinita como referência a -91.2 ppm. Esses

valores foram calibrados para um ângulo de magnetização de 45 graus e sob seqüência de desacoplamento para o hidrogênio.

Os espectros de ^{27}Al -MAS-RMN foram obtidos a 104.3 MHz. O pulso foi de 1 μs e tempo de repetição de 0.5 s usando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a 0 ppm como referência. Esses valores foram calibrados para um ângulo de magnetização de $\pi/20$.

Os espectros de ^{51}V -MAS-RMN foram obtidos a 105.24 MHz. O pulso foi de 1.5 μs e tempo de repetição de 3 s usando V_2O_5 como referência a -612 ppm. Esses valores foram calibrados para um ângulo de magnetização de $\pi/12$.

3.3.9- Espectroscopia Eletrônica por Refletância Difusa na região UV-Vis.

A espectroscopia UV-Visível foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis-Nir Cary 50, utilizando uma cela de quartzo. Os espectros foram registrados na faixa de 200 a 800 nm sem diluição prévia da amostra.

3.3.10- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)

Espectros de EPR foram coletados a temperatura ambiente em um equipamento X Bruker modelo ELEXSYS500 com frequência de ressonância de 9.48GHz medidos a 25 °C. A energia de microondas foi de 2.002 mW com 100 KHz de modulação. As medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Carlos Rettori no Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas.

3.3.11- Acidez Relativa: Adsorção/Dessorção da molécula n-butilamina.

Para as medidas de acidez relativa, as amostras foram aquecidas a 400 °C sob fluxo de N₂ (30 mL/min) por 1h. Então, a temperatura foi reduzida a 100 °C e saturou as amostras com n-butilamina por 1h usando N₂ como gás de arraste. Após esse tempo, purgou o sistema apenas com N₂, por 30 min, para remover moléculas básicas fisissorvidas. A acidez total foi calculada a partir das perdas de massa entre 150 °C e 500 °C. Para essas medidas, foram escolhidas todas as amostras [V,Al]-ITQ-6(B) e [V,Al]-ITQ-18(B).

3.4- Testes Catalíticos

3.4.1- Reação de Desidratação de Xilose

Os testes catalíticos foram realizados sob N₂ em um micro reator com capacidade de 2,0 mL. Xilose (30 mg), o catalisador sólido (20 mg) e uma mistura de solventes compreendendo H₂O:tolueno na proporção (1:2) foram misturados no micro reator. A mistura foi aquecida a 140 °C, sob agitação constante, variando-se o tempo de reação entre 1-4 h. Os produtos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência usando o equipamento HPLC Alliance. A fase móvel era composta de uma solução 5 mmol.L⁻¹ de H₂SO₄, com fluxo de 0,7mL.min⁻¹. Os produtos da fase aquosa foram analisados na coluna de troca iônica Aminex HPX-87H com dimensões de 300 x 7,8 mm x 9 µm da marca Bio-Rad sob temperatura constante de 65 °C. Para a análise da xilose, foi usado o detector de índice de refração modelo RID-Waters 2414, enquanto que a identificação do furfural foi feita com o detector de ultravioleta PDA-2998 com comprimento de onda de 280 nm. As temperaturas dos detectores foram mantidas a 50 °C. Para a análise do furfural contido na fase orgânica, foi usada a coluna Shim-Pack CLC-NH₂

Shimadzu de dimensões 150 x 6 mm x 5 µm. A fase móvel consistiu de uma mistura de

acetonitrila/água numa proporção (10:90) e fluxo de 2mL.min⁻¹. As temperaturas da coluna e do detector foram de 40°C.

O desempenho dos catalisadores foi avaliado pela conversão (X) de xilose e seletividade (S) a furfural:

$$X(\%) = \frac{N_c}{N_e} \times 100 \qquad S(\%) = \frac{N_p}{N_c} \times 100$$

Onde N_c é o número de moles de xilose consumido, enquanto que N_e e N_p correspondem ao número de moles de xilose de entrada no reator e número de moles de furfural formado, respectivamente.

3.4.2- Reação de Oxidação/Desidratação do etanol

A reação de decomposição do etanol foi conduzida em fase gasosa em um reator tubular de leito fixo e sob pressão atmosférica. No experimento típico, 50 mg de catalisador foram adicionados ao reator, tratado inicialmente a 150 °C sob fluxo de N₂ por 30 min e então, a temperatura foi reduzida a 100 °C. O desempenho dos catalisadores foi avaliado em diferentes temperaturas de reação cobrindo a faixa entre 100 e 300 °C. Etanol foi introduzido no reator com auxílio de um saturador mantido à temperatura de 10 °C e fluxo de ar sintético numa vazão de 20 mL.min⁻¹. Para evitar a condensação de reagente e/ou produtos, todas as linhas a partir do saturador foram aquecidas a 125 °C. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás Agilent equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), conectados às colunas HP-PlotQ (Divinilbenzeno/Estireno/Polímero poroso) com dimensões: 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 40 µm de espessura do filme e a coluna HP-Plot peneira molecular 5A com dimensões: 30 m de comprimento, 0,53 mm de

diâmetro interno e 50 μm de espessura do filme. A primeira coluna permite a detecção de todos os hidrocarbonetos bem como os oxigenados. A segunda permite a detecção de H_2 , N_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Os produtos são injetados na coluna com pressão de 50,28 psi, fluxo de He de $24,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura inicial de $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A rampa de aquecimento consiste do aumento da temperatura de 130 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ numa taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ permanecendo a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 min. Em seguida, sob a mesma taxa, a temperatura do forno é resfriada aos mesmos $130 \text{ }^\circ\text{C}$ onde permanece por 5 min.

Com base nos resultados, calculou-se a conversão (X), seletividade (S), taxa de reação (r) e velocidade de formação dos produtos (VFP) da seguinte forma:

$$X(\%) = \frac{N_c}{N_e} \times 100$$

$$S(\%) = \frac{N_i}{\sum N_i} \times 100$$

$$r = \frac{F \times X \text{ (decimal)}}{M}$$

$$\text{VFP} = S \times r$$

Onde os termos n_c e n_e já definidos anteriormente, correspondem ao número de moles de etanol consumido e número de moles de etanol de entrada no reator. O número de mols de cada produto formado é representado por n_i , enquanto que a somatória dos produtos da reação é apresentada por $\sum n_i$. O cálculo da taxa da reação (r) foi feito sob condições diferenciais, considerando conversão de etanol abaixo de 15%. Os termos F e M correspondem ao fluxo molar (mol/h) de etanol e massa de catalisador em gramas.

Capítulo 4

DISCUSSÃO E RESULTADOS

Sub-capítulo 4.1

[V,AI]-Nu-6(1) e [V,AI]-ITQ-18

4.1.1. A Estrutura e a Composição dos Materiais Preparados

A Figura 10 apresenta os difratogramas de todos os precursores lamelares [V,Al]-Nu-6(1) sintetizados nesse trabalho. Todos os picos desses difratogramas correspondem ao precursor lamelar.^{21,65,73} Portanto, os materiais nas diversas razões molares Si/Al e Si/V foram preparados adequadamente, mas com diferentes cristalinidades relativas (Figura 10 e Tabela 1).

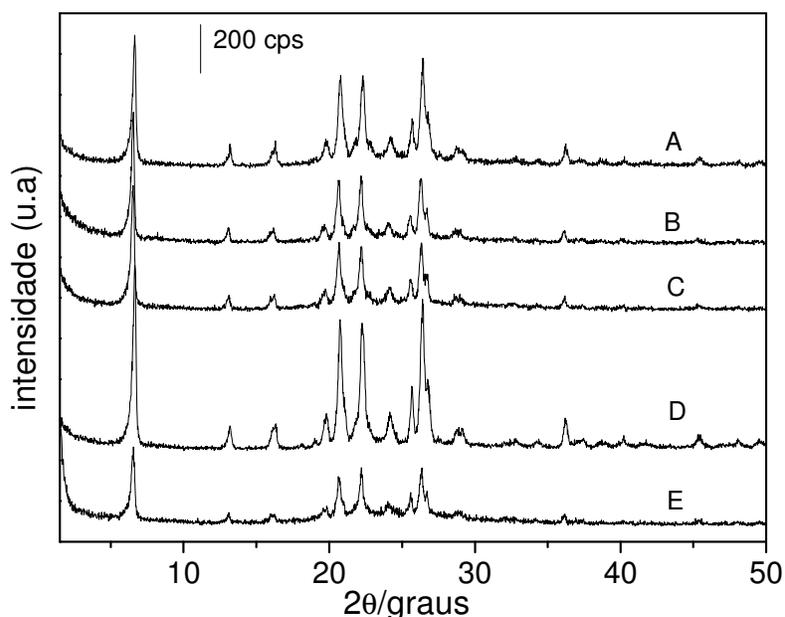


Figura 10: Difratogramas de todos os precursores [V,Al]-Nu-6(1), nas diferentes razões molares Si/Al e Si/V sintetizados nesse trabalho. (A) (Si/Al=25, Si/V=30)_{gel}, (Si/Al=19, Si/V=119)_{sólido} (B) (Si/Al=25, Si/V=15)_{gel}, (Si/Al=19, Si/V=46)_{sólido}, (C) (Si/Al=25, Si/V=40)_{gel}, (Si/Al=19, Si/V=215)_{sólido}, (D) (Si/Al=60, Si/V=30)_{gel}, (Si/Al=36, Si/V=131)_{sólido} e (E) (Si/Al=15, Si/V=30)_{gel}, (Si/Al=13, Si/V=109)_{sólido}.

A Tabela 1 apresenta os valores de cristalinidades relativas avaliadas por difração de raios-X, as razões molares nominais de gel de síntese além dos dados de análise elementar, obtidos por ICP-AES, dos sólidos finais. Alguns aspectos importantes podem ser descritos a partir da Tabela 1.

As amostras preparadas apresentam sempre maior incorporação de Al na estrutura, ou seja, menor razão Si/Al comparado ao gel, isso significa que o silício adicionado à mistura sintética não é completamente incorporado. Já o vanádio apresenta sempre menor incorporação no sólido final em relação ao gel de síntese. Uma tendência interessante quanto à incorporação de vanádio é que os valores de Si/V encontrados no sólido varia entre 3-5 vezes ao adicionados no gel de síntese.

Em relação ao alumínio presente nos materiais, observa-se que o seu teor, possivelmente, tem alguma influência na cristalinidade dos precursores [V,Al]-Nu-6(1). Os materiais com maiores teores de Al apresentam menores cristalinidades enquanto que menores quantidades de Al apresentam maior cristalinidade, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Cristalinidade relativa e análise elementar por ICP-AES dos materiais lamelares [V,Al]-Nu-6(1).

$(\text{Si}/\text{Al}; \text{Si}/\text{V})_{\text{gel}}$	$\text{Si}/\text{Al}_{\text{sólido}}$	$\text{Si}/\text{V}_{\text{sólido}}$	Cristalinidade Relativa (%)
(25,30)	19	119	87
(25,15)	19	46	62
(25,40)	19	215	64
(60,30)	36	131	100
(15,30)	13	109	60

O processo de obtenção do material esfoliado [V,Al]-ITQ-18, consiste na expansão seguida de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1). Os difratogramas das várias etapas do processo de esfoliação dos precursores são apresentados na Figura 11.

Os precursores lamelares apresentam sinais de difração em $6,7^{\circ}(2\theta)$ correspondendo a uma distância interlamelar $d \approx 13,3 \text{ \AA}$ (curvas a, Fig 11). Após a

intercalação com CTA^+ , observa-se o deslocamento do sinal em $6,7^\circ$ para ângulos com valores entre $2,2-2,4^\circ 2\theta$, correspondendo a uma nova distância interlamelar $d \approx 40,0 \text{ \AA}$ (curvas *b*), confirmando que o surfactante se intercalou entre as lamelas do precursor. O processo de intercalação causa desordem estrutural do material como observado através do alargamento dos sinais e perda da intensidade total do difratograma devido ao efeito turbostrático como já observado para argilas. Após o tratamento em ultra-som e adição de ácido (curvas *c* e *d*), não se observam variações significativas em seus difratogramas em relação ao material expandido (curva *b*). Essas observações nos levam a concluir que poucas variações estruturais relevantes ocorreram, de forma que fosse perceptível por essa técnica.

Por outro lado, observam-se mudanças relevantes no perfil de difração de raios-X dos materiais esfoliados em meio básico e ácido, [V,Al]-ITQ-18(B) e [V,Al]-ITQ-18(A), obtidos a partir da calcinação das amostras após o tratamento em ultra-som e adição de ácido, curvas *e* e *f*. Os materiais esfoliados são essencialmente amorfos aos raios-X; dessa técnica se apreende também que o empilhamento das lamelas foi perdido, sugerindo que ocorreu uma extensiva esfoliação (Figs. 11A, 11C, 11D, curvas *e* e Fig. 11E, curva *f*). Porém, é possível observar a presença de sinais de difração em alguns materiais esfoliados, com valores de pico variando entre $2\theta = 2,7-3,0^\circ$ (Fig 11A, curva *f*, Fig 11B, curvas *e* e *f*, Fig 11C, curva *f* e Fig. E, curva *e*). Estes sinais podem indicar uma incompleta esfoliação ou a presença de contaminantes, provavelmente material mesoporoso formado durante as etapas de esfoliação devido a reação do cátion CTA^+ em solução juntamente com as espécies de silicatos solúveis aliadas à elevada temperatura usada durante o processo.

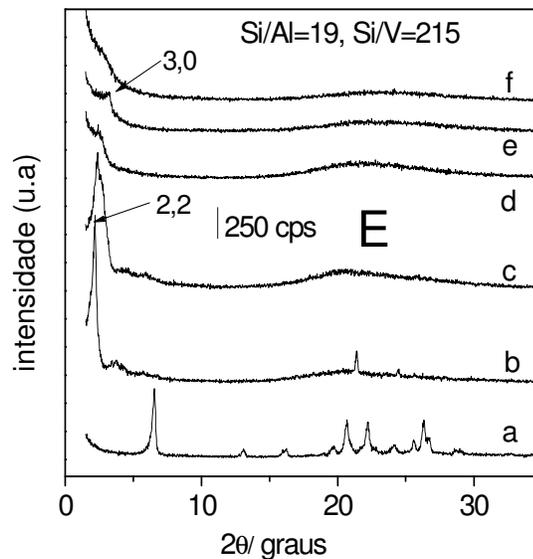
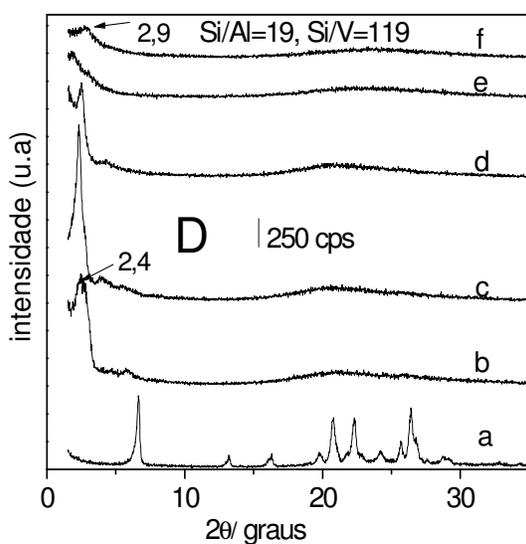
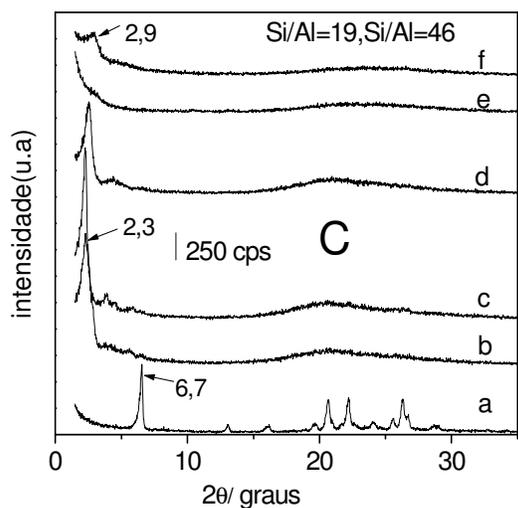
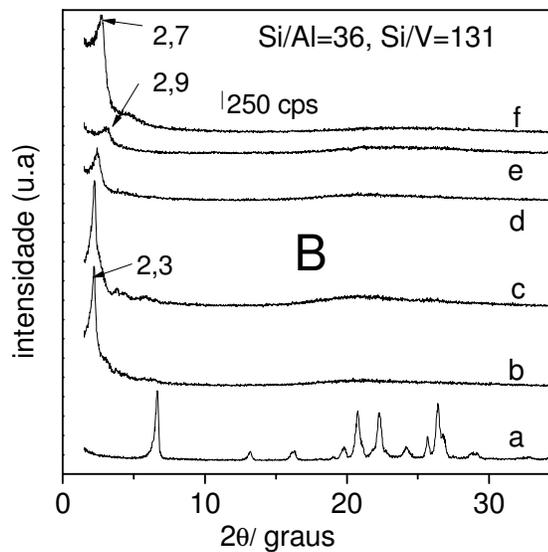
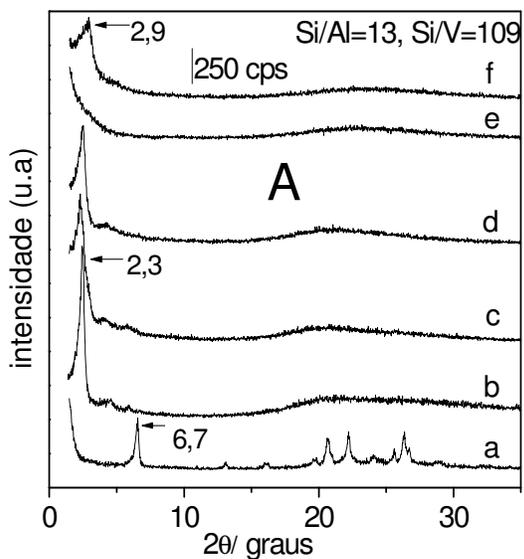


Figura 11: Difratoogramas de todas as etapas de esfoliação dos materiais [V,Al]-Nu-6(1) nas razões molares reais exibidas nos quadros A-E (a) [V,Al]-Nu-6(1) (b) material expandido, [V,Al]-Nu-6(1)(S), (c) expandido após ultra-som, [V,Al]-Nu-6(1)(B), (d) após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-Nu-6(1)(A), (e) e (f) [V,Al]-ITQ-18(B) e (A) obtido a partir da calcinação de (c) e (d), respectivamente.

A difração de raios-X permite concluir que uma extensiva esfoliação ocorreu em todas as amostras preparadas, uma vez que não mais se observam as reflexões em ângulos pequenos, devidas ao empilhamento das placas. A questão que permanece sem solução até este ponto é se as lamelas do material preservaram a sua integridade. Este dado não é fornecido pela difratometria de raios-X; ele vai ser discutido nas análises de ordem a curta distância, na espectroscopia de absorção no infravermelho, seção 4.1.5.

A presença de vanádio e alumínio, nos materiais esfoliados, foi observada por ICP-AES, Tabela 2. O que se observa é que os materiais esfoliados em meio básico, [V,Al]-ITQ-18(B), em todos os casos, apresentam quantidades de alumínio sempre maiores (menor razão Si/Al) e quantidade de vanádio bem menor (elevada razão Si/V) em relação ao precursor lamelar. Esses resultados indicam que está ocorrendo extensiva solubilização dos vanadossilicatos presentes na estrutura durante as etapas de esfoliação. Essas amostras, na sua maioria, são brancas ou levemente amareladas o que sugere a presença de vanádio tetraédrico na estrutura dos materiais esfoliados.

Tabela 2: Análise elementar por ICP-AES de todas as amostras [V,Al]-Nu-6(1) nas diversas razões molares Si/Al e Si/V e seus derivados esfoliados.

Amostra (Si/Al;Si/V) _{gel}	Si/Al _{sólido}	Si/V _{sólido}	Al ₂ O ₃ (%)	V ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)
[V,Al]-Nu-6(1) (25;30)	19	119	2,41	1,14	91,9
[V,Al]-ITQ-18(B)	9	672	8,97	0,20	90,1
[V,Al]-ITQ-18(A)	44	95	1,87	1,53	96,5
[V,Al]-Nu-6(1) (25;15)	19	46	4,00	2,97	89,4
[V,Al]-ITQ-18(B)	8	253	8,02	0,43	90,3
[V,Al]-ITQ-18(A)	27	40	3,53	2,95	90,5
[V,Al]-Nu-6(1) (25;40)	19	215	4,27	0,66	93,1
[V,Al]-ITQ-18(B)	9	3080	8,10	0,045	90,4
[V,Al]-ITQ-18(A)	37	163	1,99	0,91	96,8
[V,Al]-Nu-6(1) (60;30)	36	131	2,22	1,10	95,2
[V,Al]-ITQ-18(B)	16	1486	5,03	0,093	93,0
[V,Al]-ITQ-18(A)	48	97	1,71	1,51	93,2
[V,Al]-Nu-6(1) (15;30)	13	109	5,66	1,24	89,5
[V,Al]-ITQ-18(B)	8	614	8,29	0,22	89,9
[V,Al]-ITQ-18(A)	13	106	5,93	1,29	91,4

Em contrapartida, os materiais esfoliados em meio ácido, [V,Al]-ITQ-18(A), apresentam comportamento inverso ao descrito acima: a quantidade de alumínio final é sempre menor do que a do precursor lamelar e a quantidade de vanádio final é sempre maior. Nesse caso, as espécies solúveis (silicatos e vanadatos) podem ter precipitado após a adição de ácido na superfície do material. A coloração desses materiais, em todos os casos, é amarelo-esverdeado, o que indica a presença de espécies de vanádio octaédricas fora da rede.

Tendo em vista as diferentes composições químicas observadas nos materiais esfoliados, é possível que existam diferenças no comportamento catalítico entre as estruturas [V,Al]-ITQ-18(B) e (A). O material derivado diretamente do tratamento em meio alcalino [V,Al]-ITQ-18(B) apresenta elevado teor de alumínio e baixa quantidade de vanádio. Isso indica que este grupo pode ser mais eficiente em reações que demandem predominância das características ácidas. Em contrapartida, as amostras que sofreram tratamento ácido [V,Al]-ITQ-18(A), apresentam razões molares Si/Al e Si/V mais próximas e assim, espera-se uma maior eficiência das características redox nos testes catalíticos para esse grupo de amostras.

4.1.2. As Características dos Orgânicos nas Amostras Preparadas: Termogravimetria (TG) e Análise Elementar de (CNH)

As derivadas termogravimétricas (DTG) dos precursores lamelares [V,Al]-Nu-6(1), são exibidas na Figura 12. As curvas das Figuras 12 A e B correspondem às perdas de massa sob ar sintético e argônio, respectivamente.

Através das análises das curvas sob ar sintético, são observados quatro eventos de perdas de massa em todas as amostras preparadas. As perdas abaixo de 200 °C são devidas à água adsorvida.⁷⁴ Os eventos de perdas entre 200-360 °C pode ser causados pela decomposição de parte do direcionador de estrutura 4-4'-bipiridina, que podem estar mais fracamente ligados entre as lamelas do material. As perdas observadas entre 360-490 °C e 490-1000 °C podem estar associadas à queima dos fragmentos do direcionador de estrutura bem como a desidroxilação, eventos que ocorrem sob elevadas temperaturas.^{35,94}

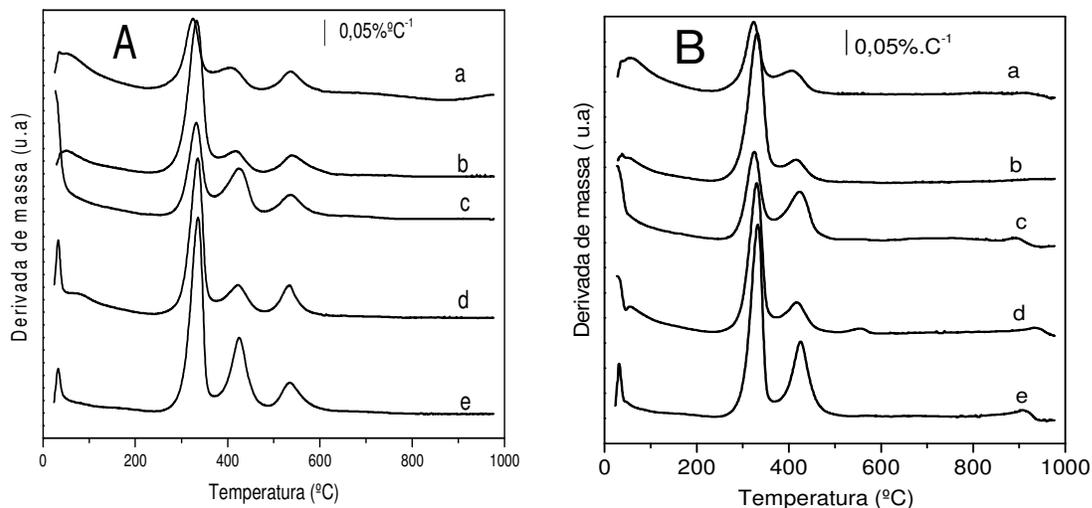


Figura 12: Derivadas termogravimétricas (DTG) dos materiais [V,Al]-Nu-6(1) nas diversas razões molares Si/Al e Si/V. (a) (Si/Al=13, Si/V=109), (b) (Si/Al=19, Si/V=215), (c) (Si/Al=19, Si/V=46), (d) (Si/Al=19, Si/V=119) e (e) (Si/Al=36, Si/V=131) As curvas das figuras A e B correspondem as perdas de massa sob ar sintético e argônio, respectivamente.

Sob argônio, eventos de perdas são observados entre 200-360 °C e 360-1000 °C em todas as amostras e coincidem com as faixas de perdas de massa observadas sob atmosfera de oxigênio. Entretanto, sob argônio, não se observa perda entre 490-600 °C que pode ser atribuído à atmosfera usada, gerando diferentes fragmentos ou na qual não se observam reações de oxidação.⁹⁴

Como observado na Tabela 3, a relação molar C/N para todas as amostras foi em torno de 5, confirmando que durante o tratamento hidrotérmico para a obtenção do material [V,Al]-Nu-6(1), o direcionador de estrutura está preservado nessas amostras. A Tabela 3 também apresenta os valores das perdas de massa totais dos materiais lamelares [V,Al]-Nu-6(1) com diferentes razões molares Si/Al e Si/V. Observa-se que a quantidade de material orgânico varia em função da condição inicial do gel.

Considerando os materiais com razão Si/Al fixa no sólido final, mas quantidade variável de vanádio, observa-se que a amostra com maior incorporação do direcionador de estrutura apresenta maior cristalinidade como esperado. Nesse caso o sólido final é mais hidrofóbico (Tabelas 1 e 3). Como os teores de vanádio nesses sólidos são diferentes, estes parecem ter alguma influência no teor de água final no sólido. A amostra com menor incorporação de vanádio (Si/Al=19, Si/V=215) apresentou maior conteúdo de água, ou seja, a estrutura é mais hidrofílica, enquanto que aquela que apresentou maior teor de vanádio (Si/Al=19, Si/V=46) teve a menor quantidade de água (Tabela 3).

Tabela 3: Valores comparativos da percentagem de material orgânico obtidos por TGA e por análise elementar de CHN.

[V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al,Si/V) _{gel} (Si/Al,Si/V) _{sólido}	Total de material orgânico/%			
	TGA ^a	CHN ^b	H ₂ O ^c	C/N
(25,40) (19,215)	24,75	17,07	7,45	5,1
(25,15) (19,46)	23,69	16,00	4,57	5,0
(25,30) (19,119)	25,92	17,60	6,62	5,0
(15,30) (13,109)	18,19	11,60	7,50	5,1
(60,30) (36,131)	28,77	22,90	3,45	5,1

^a medida sob atmosfera oxidante, ^b quantidade de material orgânico medido em relação ao teor de carbono, ^c calculada considerando as perdas abaixo de 150°C, por TGA.

Para as amostras com razão de gel Si/V=30, como já discutido anteriormente, a quantidade de vanádio incorporada variou em torno de 3-4 vezes abaixo em relação ao adicionado no gel. Essas três amostras apresentam quantidades diferentes de ambos, Al e V e implicaram em diferenças nas cristalinidades dos sólidos. O comportamento observado é que a quantidade de material orgânico aumenta com a diminuição da quantidade de Al (Tabelas 1 e 3). Acompanhando esse aumento, percebe-se uma diminuição na quantidade de água e a estrutura é novamente mais hidrofóbica. Além disso, observa-se que a quantidade de vanádio final aumenta com o aumento na quantidade de Al na

estrutura (Tabela 1). Assim, o aumento nas quantidades de Al e V acarretam uma menor incorporação de orgânicos e predomina o caráter hidrofóbico da estrutura.

Os valores de matéria orgânica obtidos por análise termogravimétrica (TGA) apresentaram resultados ligeiramente diferentes aos valores obtidos por CHN, quando calculado em relação à porcentagem de carbono. Essa diferença encontrada pode ser atribuída à presença de água adsorvida e condensação dos grupos silanóis para formar a ligação Si-O-Si acima de 500°C liberando como produto moléculas de água que não são completamente detectadas na análise de CHN.

4.1.3. A Morfologia dos Cristais: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O procedimento experimental de esfoliação causa não só variações estruturais como já observadas por difração de raios-X, mas também acarreta em variações morfológicas como podem ser observadas nas micrografias da Figura 13.

A Figura 13A corresponde a micrografia do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) com razão molar $Si/Al=36$; $Si/V=131$ e sua morfologia é caracterizada por um agregado de placas que estão sobrepostas formando “castelo de cartas”.

As amostras após a expansão com CTA^+ (Fig 13B), bem como as amostras esfoliadas [V,Al]-ITQ-18(B) e (A) (Figs 13C-D), mostram uma diferenciação morfológica muito grande em relação à morfologia inicial, não apresentando mais organização, sendo agora orientadas ao acaso e não homogêneas.

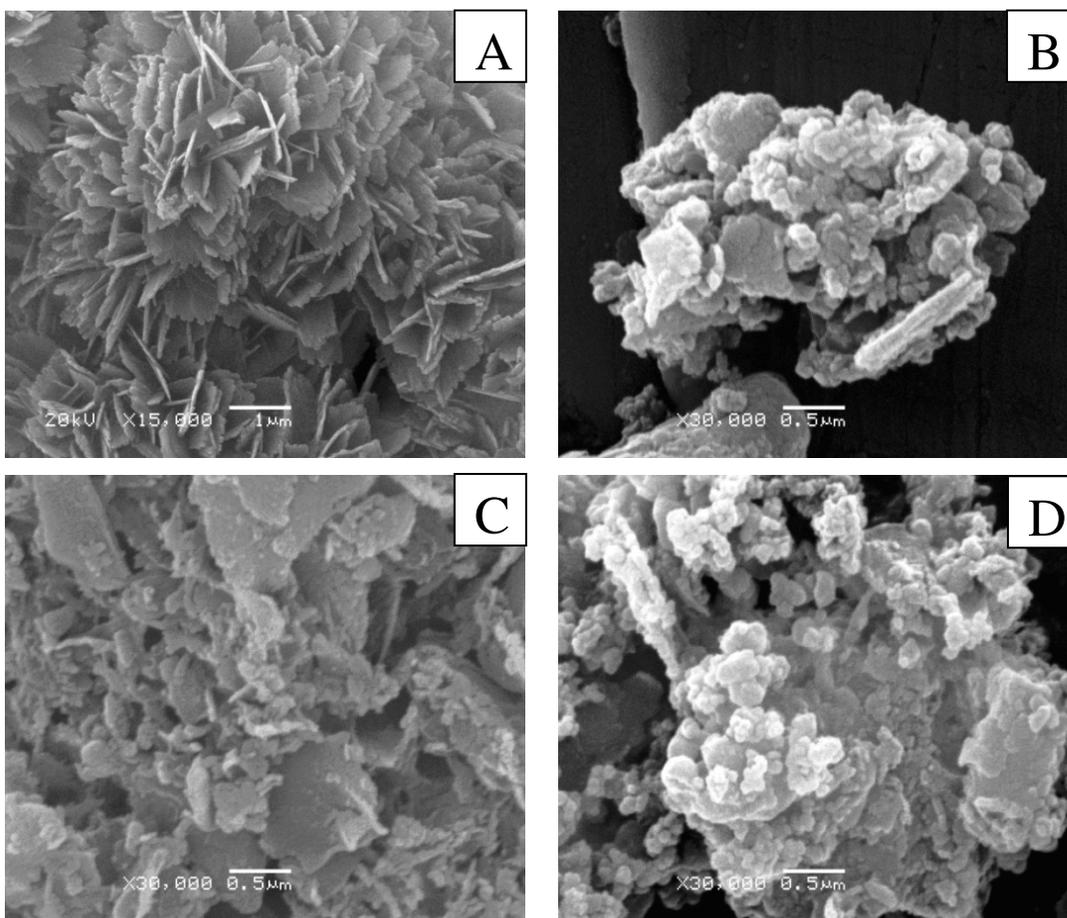


Figura 13: Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) com razão de gel Si/Al=36;Si/V=131: (A) precursor lamelar, [V,Al]-Nu-6(1) (B) após expansão com CTA⁺, [V,Al]-Nu-6(1)(S) (C) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-18(B) e (D) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A) .

Comparando os materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) e [V,Al]-ITQ-18(A), (Figs 13C-D) é possível observar a maior formação de partículas pequenas de morfologia não homogênea aderidas à superfície das placas, no material que foi tratado com HCl. Isso ocorre porque o elevado pH do meio durante a intercalação do CTA⁺ (pH>13,5) causa a dissolução de parte do material que, por sua vez, pode reprecipitar com o tratamento ácido formando material amorfo.

Essas modificações morfológicas são observadas também para as demais amostras do grupo e podem ser visualizadas nos anexos I-IV.

4.1.4. Os Poros e Espaços Vazios nos Sólidos: Análise de Fisissorção de N_2

A porosidade dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) e [V,Al]-ITQ-18(B) foram analisadas por fisissorção de N_2 a baixas temperaturas. Para efeito de comparação, também foi feita a análise de fisissorção do zeólito Nu-6(2), sem vanádio. A Figura 14 apresenta as isotermas de todos os materiais esfoliados, nas diversas razões molares Si/Al e Si/V e claramente confirma o sucesso da esfoliação dessas amostras.

A isoterma observada para o zeólito Nu-6(2) é do tipo I, característico de materiais microporosos, onde se observa um aumento inicial da adsorção de N_2 , a baixas pressões, quando os microporos são preenchidos. Em seguida, a taxa de adsorção com o aumento de p/p_0 é constante.

Contrariamente, comportamento diferente é observado nas amostras esfoliadas. Uma mistura de isotermas dos tipos I e IV foi observada nessas amostras. Essa forma híbrida também já foi encontrada anteriormente para estruturas esfoliadas e pilarizadas.^{16,96-97}

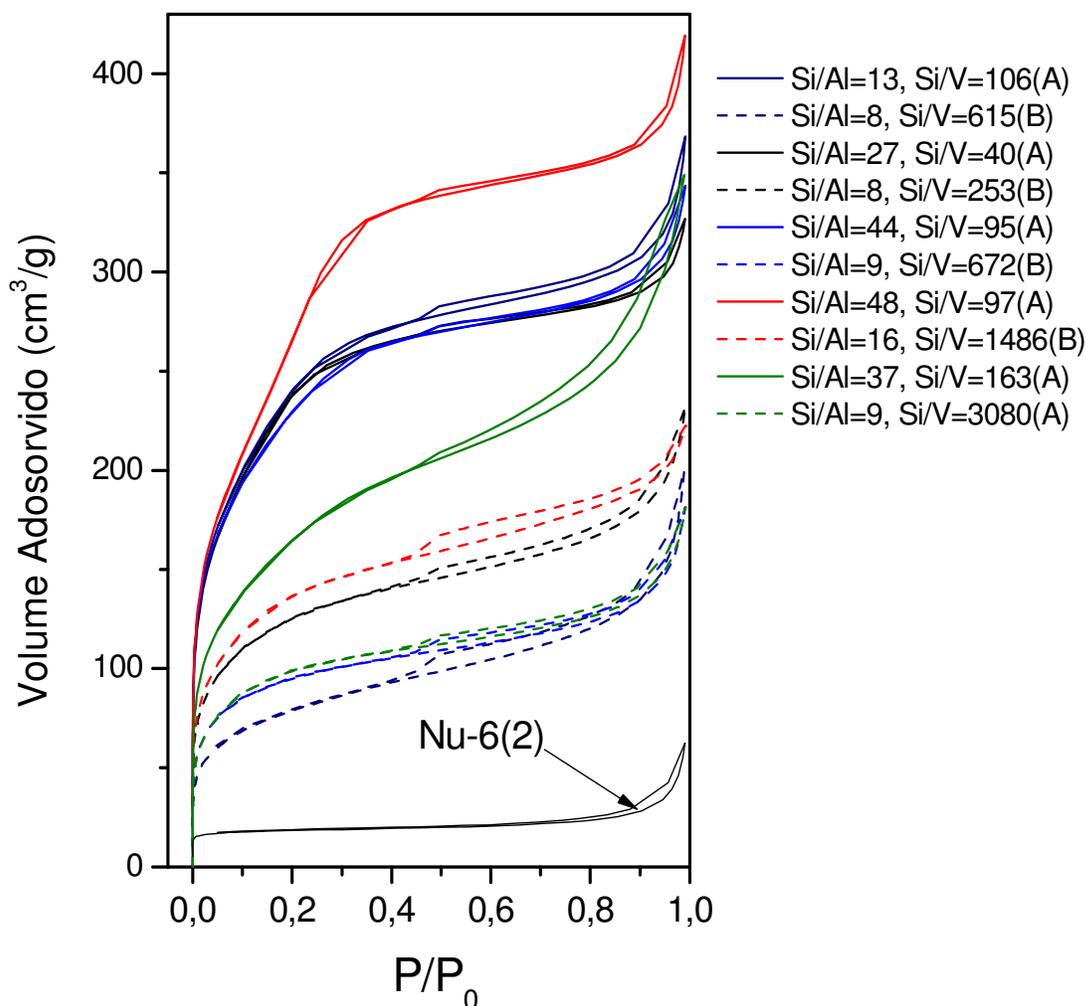


Figura 14: Isothermas de Adsorção/Dessorção de N₂ do zeólito Nu-6(2) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) e [V,Al]-ITQ-18(A), nas diversas razões molares Si/Al e Si/V.

As isothermas do tipo IV geralmente ocorrem em materiais mesoporosos com capilaridade ocorrendo em torno de $P/P_0=0,4$. Embora o efeito da isoterma do tipo IV seja mais pronunciado em [V,Al]-ITQ-18(A) (isothermas com linhas cheias), em ambas as amostras esfoliadas, [V,Al]-ITQ-18(B) (isothermas com linhas pontilhadas) e [V,Al]-ITQ-18(A), apresentam valores de área externa muito maior do que a do respectivo zeólito Nu-6(2)(Tabela 4). Enquanto o zeólito Nu-6(2) apresenta $S_{Ext}= 26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, foram observados valores de área externa em torno de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para as amostras esfoliadas, como calculado pelo método t-plot. Além

disso, como observado na Tabela 4, os valores de volumes totais de poros das amostras esfoliadas são bem maiores do que o respectivo zeólito, indicando a maior presença de mesoporos não estruturais, formados devido ao empilhamento das placas e, conseqüentemente, menor volume de microporos, quando detectados. Esses resultados confirmam a esfoliação em grande extensão como já observado por difração de raios-X.

Tabela 4: Propriedades texturais dos materiais sintetizados.

[V,Al]-ITQ-18 (Si/Al; Si/V)	S_{EXT} (m^2g^{-1})	V_{Micro} (cm^3g^{-1})	V_{TOTAL} (cm^3g^{-1})
(8;253) (B)	428	nd	0,245
(27;40) (A)	836	nd	0,322
(16;1486) (B)	485	0,004	0,227
(48;97) (A)	1028	nd	0,570
(8;614) (B)	252	0,013	0,252
(13;106) (A)	838	0,001	0,384
(9;672) (B)	320	nd	0,187
(44;95) (A)	813	nd	0,371
(9;3080) (B)	350	nd	0,183
(37;163) (A)	579	nd	0,456
Nu-6(2)	26	0,018	0,064

V_{MICRO} = volume de microporos (t-plot), V_{TOTAL} = volume total de poros. S_{EXT} = área superficial externa
 $S_{EXT} = S_{BET} - S_{MICRO}$, nd= não detectado.

As isotermas revelam histerese do tipo H3, que é observada em agregados não rígidos de partículas do tipo placa em que o arranjo individual dessas folhas introduzem meso e macroporos.¹⁸ Outro fato interessante é que as amostras

esfoliadas em meio ácido, [V,Al]-ITQ-18(A), apresentam sempre maiores valores de área externa do que as respectivas amostras esfoliadas a partir do meio alcalino somente, [V,Al]-ITQ-18(B) (Tabela 4). Isso pode ser atribuído à recuperação das camadas finas em suspensão pela adição de HCl, o que pode explicar os diferentes valores de áreas externas encontrados nas amostras esfoliadas.

4.1.5. Ordem a curtas distâncias

4.1.5.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

A ordem em curtas distâncias dos precursores lamelares bem como dos materiais esfoliados foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, como pode ser visto na Figura 15. Deve-se ter em mente que a resolução do equipamento é de 4 cm^{-1} e portanto, variações de valores de números de onda observadas entre amostras dentro dessa faixa não serão consideradas.

As vibrações relativas à molécula do direcionador orgânico, 4,4'-bipiridil presente nos precursores lamelares, espectros *a* da Figura 15, ocorrem em 683 cm^{-1} e 748 cm^{-1} devido à deformação no plano e fora do plano do anel 4,4'-bipiridil.⁹⁸ Os estiramentos do anel foram observados em 981 cm^{-1} e 990 cm^{-1} além dos sinais em 1409 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} .⁹⁸⁻¹⁰⁰ A banda observada em 1207 cm^{-1} é atribuída a deformação C-H do anel.¹⁰¹

Já as vibrações inerentes à estrutura zeolítica são encontradas nas seguintes regiões:

- As bandas em 436 , 464 e 626 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação dos tetraedros TO_4 .¹⁰¹ A presença dos sinais em 555 cm^{-1} , 586 cm^{-1} são devidos à presença dos anéis duplos e indicam organização a curto alcance.

- As bandas observadas em 714 cm^{-1} e 794 cm^{-1} são relativas aos estiramentos simétricos das unidades TO e TO_4 ,¹⁰⁰⁻¹⁰² enquanto que seus modos antissimétricos de estiramento são observados em 1066 e 1228 cm^{-1} .

Com relação aos materiais esfoliados, a observação geral é que os espectros são mais simples do que os dos respectivos precursores lamelares. Após o processo de esfoliação, em todas as amostras preparadas, observa-se redução no número de bandas além do seu alargamento.

Um dos aspectos importantes a ser relatado aqui é o deslocamento da banda relativa ao estiramento antissimétrico TO (T=Si, Al ou V) a partir de 1065 cm^{-1} no precursor para 1078 cm^{-1} nas amostras esfoliadas [V,Al]-ITQ-18(B) e para 1086 cm^{-1} nas amostras esfoliadas em meio ácido, [V,Al]-ITQ-18(A). Esse deslocamento pode estar relacionado à presença de heteroátomos (Al e V) em maior ou menor quantidade em relação ao precursor lamelar causando tal perturbação.⁵⁵ Por outro lado, deslocamentos de bandas ocorrem devido a uma forte perda de ordenamento local causada pela deformação e fragmentação das lamelas já observadas por magadiitas¹⁰³⁻¹⁰⁴ e kaolinitas esfoliadas.¹⁰⁵⁻¹⁰⁶ Nesse último caso, o deslocamento da banda relativa ao estiramento TO foi similar aos materiais [V,Al]-ITQ-18 esfoliados, ou seja, para maiores números de onda.

A banda em 960 cm^{-1} que aparece nos materiais esfoliados, [V,Al]-ITQ-18(A) (espectros c), é devida à presença de silanóis gerados durante a esfoliação, característico da sua superfície e borda⁸ e que acompanham o aumento de área superficial externa. Essa banda está presente em uma baixa intensidade nas amostras [V,Al]-ITQ-18 (B) (espectros b). Provavelmente, essa baixa intensidade da banda pode estar associada com a menor concentração de grupos silanóis gerados, como consequência da menor área superficial, obtida em relação à amostra deslaminada em meio ácido. Ainda nessas amostras, observa-se a presença de uma nova banda em torno de 909 cm^{-1} . Essa banda pode ser atribuída à vibração (V-O-Si) fora de fase.^{47,107} A presença desse sítio nos catalisadores, aliada aos sítios ácidos do material, pode ser a origem da atividade

catalítica na reação de oxidação/desidratação do etanol para a produção de éter etílico, como já relatado na literatura.⁸⁵

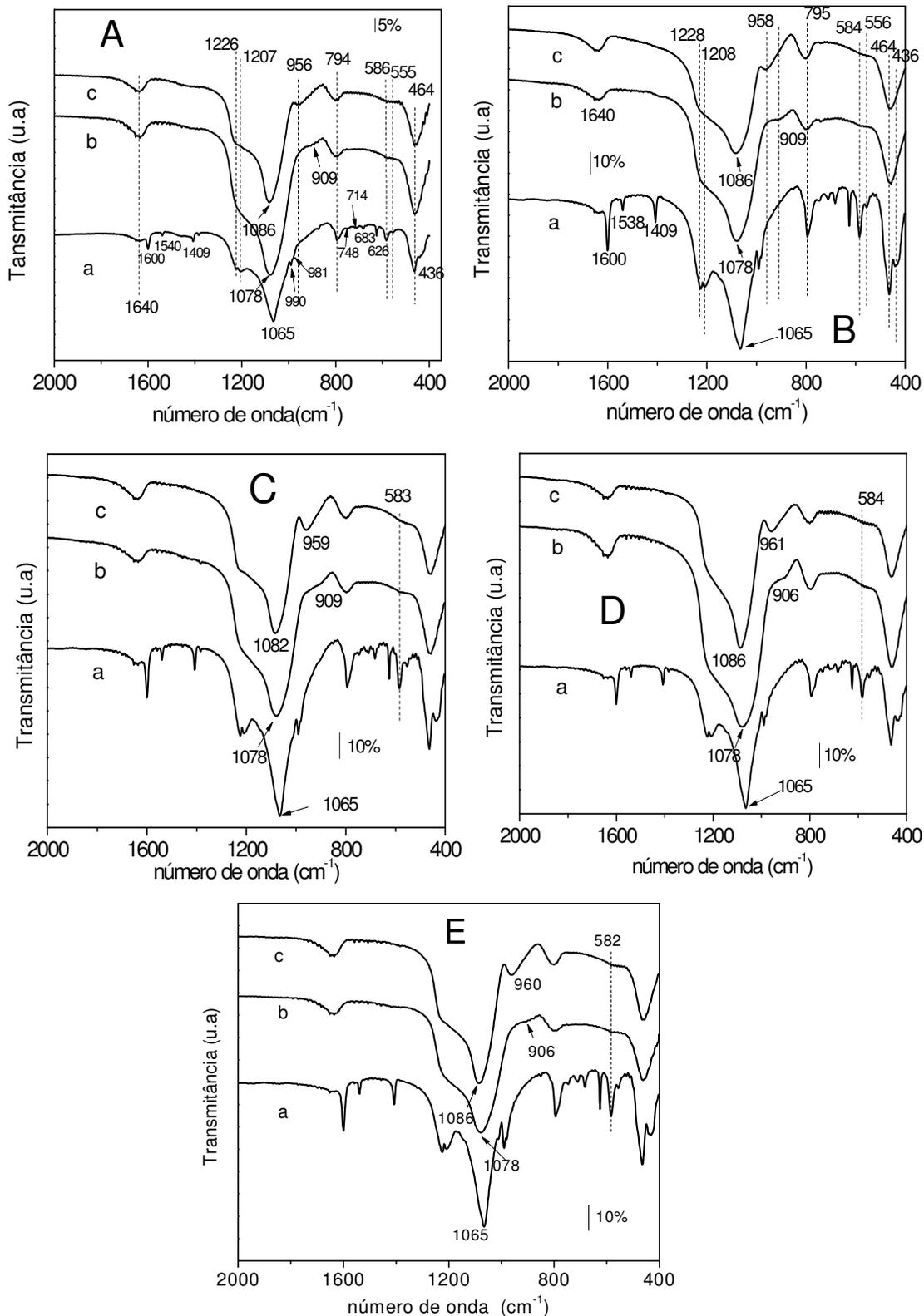


Figura 15: Espectroscopia na região do infravermelho das diferentes amostras [V,Al]-Nu-6(1) (espectros *a*) e seus respectivos materiais esfoliados, [V,Al]-ITQ-18(B) (espectros *b*) e [V,Al]-ITQ-18(A) (espectros *c*). **(A)** correspondem a [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). **(B)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). **(C)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). **(D)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). **(E)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).

Finalmente, duas bandas características dos anéis duplos, de baixa intensidade, para as amostras esfoliadas, podem ser observadas em 586 cm^{-1} , o que sugere a preservação da estrutura lamelar inicial do Nu-6(1).⁹⁵ A presença dessa banda, ainda que fraca, resolve a questão deixada pendente na análise da estrutura em longas distâncias. O processo de esfoliação efetivamente separa lâminas ou grupos de lâminas mas não as destrói completamente, isso fica evidenciado pela presença da banda em aproximadamente 570 cm^{-1} e pela definição da banda em aproximadamente 1220 cm^{-1} .

4.1.5.2- Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico (MAS-RMN).

4.1.5.2 A- Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si

A técnica de ressonância magnética nuclear nos permite fazer uma análise mais crítica a curto alcance em relação às interações que envolvem os núcleos de interesse. A Figura 16 apresenta os espectros de ²⁹Si-MAS-RMN de todas as

amostras precursoras, esfoliadas tanto em meio alcalino quanto em meio ácido e o espectro de uma amostra do zeólito Nu-6(2) que servirá para comparação.

Observa-se nos precursores lamelares, [V,Al]-Nu-6(1), espectros *a*, duas ressonâncias principais com sinais em aproximadamente -98 e -108 ppm que correspondem aos sítios Q₃ Si(1OH) e Q₄ Si(4Si).¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ Essas ressonâncias estão resolvidas em maior ou menor extensão nas diferentes amostras, como se observa para aquela de razão molar (Si/Al=13, Si/V=109, Figura 16A) que apresenta sinais de ressonância mal definidos, típicos de estrutura com organização local pobre, com baixa cristalinidade, como observado por difração de raios-X, (ver seção 4.1.1). Por outro lado, a amostra (Si/Al=36, Si/V=131, Figura 16E) apresenta dois sinais bem resolvidos além de ser aquela de maior cristalinidade. Portanto, os efeitos de ordenamento estrutural a longo alcance, como observados por difração de raios-X, são refletidos nas interações locais e observados por ²⁹Si-MAS-RMN.

A calcinação do precursor lamelar gera o zeólito Nu-6(2). O zeólito Nu-6(2), sem vanádio, apresenta sítios Q₄ (espectros *b*) com sinais em -108, -112 e -116 ppm, picos bem-definidos, devido à presença de sítios cristalográficos não equivalentes, típicos de estruturas tridimensionais dos zeólitos indicando que a ordem estrutural está presente.¹⁰⁸

Os espectros das amostras esfoliadas, [V,Al]-ITQ-18(B) e [V,Al]-ITQ-18(A), espectros *c* e *d*, respectivamente, apresentam bandas alargadas como consequência da esfoliação e diminuição da cristalinidade.¹³

Sinais correspondendo às espécies Q₃ são observados em -98 ppm indicando a presença de grupos Si(1OH) (silanol) enquanto que as espécies dissilanol são verificados com ressonância em -92 ppm, sugerindo a predominância desses grupos nos materiais finais que são característicos da composição da superfície e bordas das estruturas esfoliadas.^{8,20}

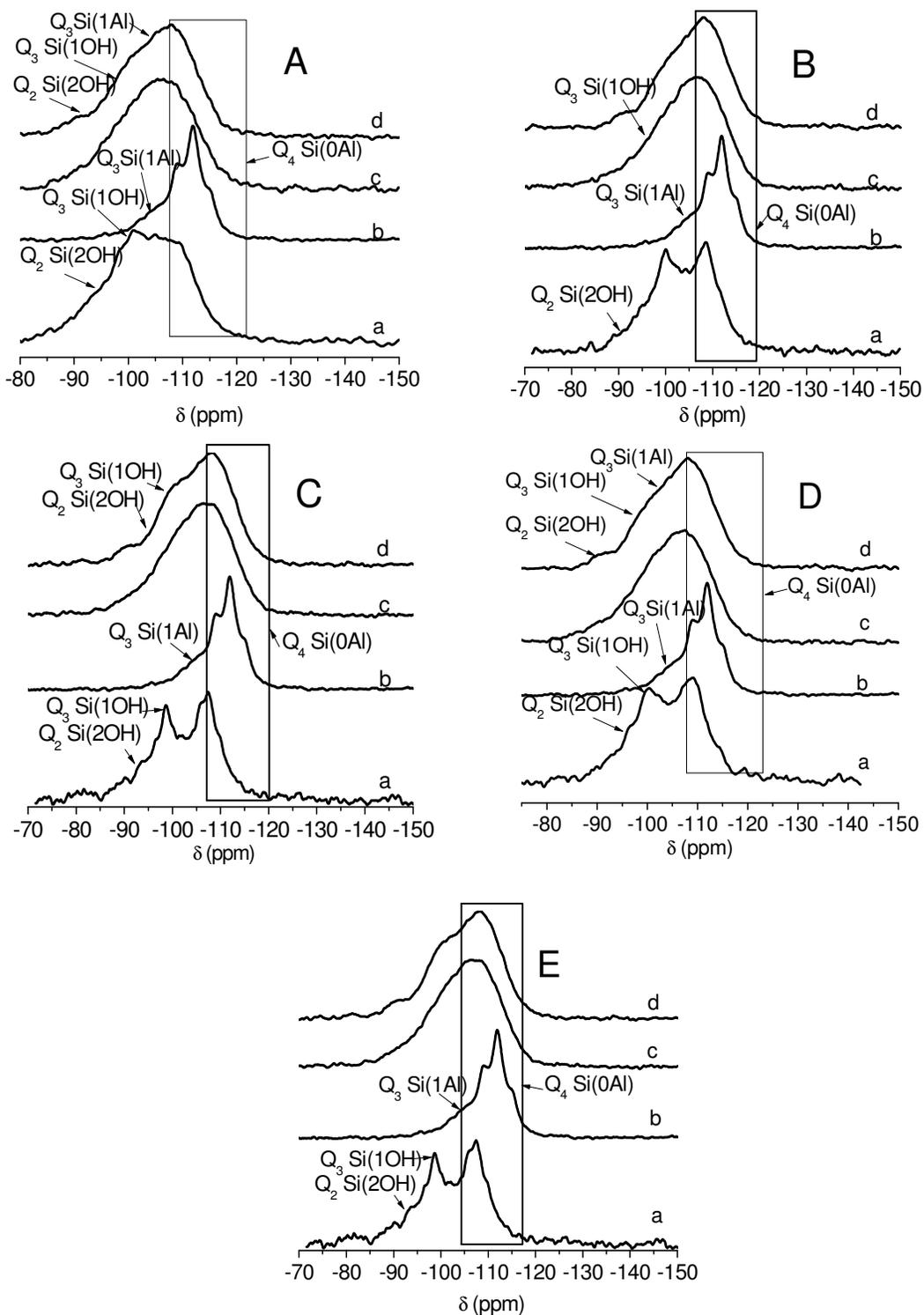


Figura 16: Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN dos precursores [V,Al]-Nu-6(1) (espectros a), zeólito Nu-6(2) sem vanádio (espectros b) e seus respectivos materiais (espectros c, d).

esfoliados, [V,Al]-ITQ-18(B) (espectros *c*) e [V,Al]-ITQ-18(A) (espectros *d*). **(A)** correspondem a [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). **(B)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). **(C)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). **(D)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). **(E)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).

4.1.5.2 B- Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

A estrutura local dos átomos de Al nos materiais precursores e nos seus respectivos derivados esfoliados foi confirmada por ^{27}Al -MAS-RMN e são apresentados na Figura 17.

Todos os precursores lamelares (espectros *a*) apresentam comportamentos similares, com ressonância em torno de 54 ppm, que é atribuído à presença de Al tetraedricamente coordenado na estrutura.¹¹⁰

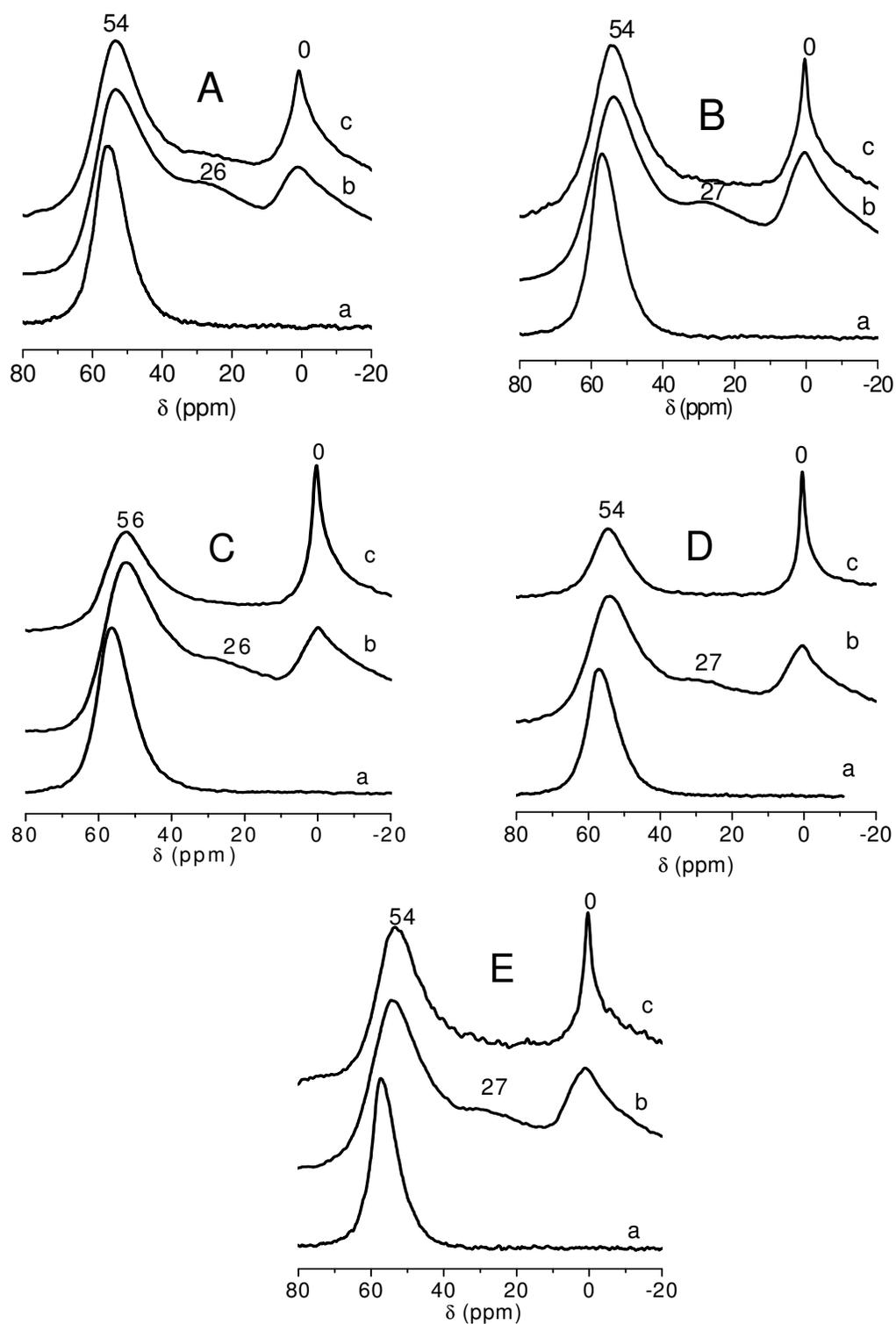


Figura 17: Espectros de ^{27}Al -MAS-RMN das amostras [V,Al]-Nu-6(1) (curvas a) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) (curvas b) e (A) (curvas c). **(A)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A)

(Si/Al=13,Si/V=106). **(B)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). **(C)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). **(D)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). **(E)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).

Por outro lado, para as amostras esfoliadas, a presença de Al octaédrico foi confirmada devido à presença do sinal em 0 ppm. Esse sinal pode ser atribuído a uma fase extra formada durante as etapas de esfoliação ou devido ao fácil acesso aos sítios tetraédricos pelas moléculas de água.¹¹¹ Como consequência da esfoliação, lamelas finas e pequenas são formadas e, portanto, os átomos de alumínio ficam expostos na superfície. Sendo assim, uma grande parte desses átomos pode ser facilmente hidratada conduzindo a sítios de Al octaédricos de diversas simetrias, produzindo largas ressonâncias em torno de 0 ppm, como se pode verificar nos espectros de ²⁷Al-MAS-RMN das amostras [V,Al]-ITQ-18(B).¹¹² Diferentemente, nas amostras [V,Al]-ITQ-18(A), proveniente do tratamento ácido, essas ressonâncias são muito mais finas indicando a mobilidade dos átomos de Al, produzindo espécies hidratadas de maior simetria, típico de espécies extra rede. Esses resultados vão ao encontro da proposta de que as amostras derivadas do tratamento ácido são contaminadas por uma fase dos aluminossilicatos solúveis precipitados sobre a superfície da lamela pela diminuição do pH.

Com relação às amostras esfoliadas somente por tratamento alcalino, [V,Al]-ITQ-18(B), ainda observa-se a presença de uma ressonância em torno de 27 ppm, atribuído à presença de átomos de Al pentacoordenados ou a uma distorção dos sítios de alumínio tetraédricos.¹¹¹ Essa distorção pode ser derivada de ajustes na estrutura do material devido à presença simultânea de sítios de alumínio tetra e hexacoordenados estruturais. Esse sinal está praticamente

ausente nas amostras derivadas do tratamento ácido, possivelmente, devido ao fato de que os sítios de Al octaédrico são extra-rede.

Entretanto, nas amostras esfoliadas através dos diferentes procedimentos, ainda observa-se a presença de sítios de Al tetraédrico, que são responsáveis pelos sítios ácidos de Bronsted responsáveis pelas atividades dos catalisadores em reações de desidratação.

4.1.5.2 C- Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V

O ambiente local dos sítios de vanádio (V^{5+}) foi verificado por ^{51}V -MAS-RMN, os espectros estão nas Figuras 18 e 19. Pôde-se observar sinais entre -568 e -576 ppm nos precursores lamelares (Figura 18) que correspondem aos átomos de vanádio em tetracoordenação com a estrutura em ambiente simétrico,¹¹³ típico da estrutura A descrita na Figura 8. Os sinais observados em -600 e -622 ppm têm sido extensivamente comentados na literatura e correspondem aos sítios de vanádio em tetracoordenação com a estrutura com maior grau de distorção em relação ao primeiro.^{41,114} Essas espécies distorcidas podem corresponder às estruturas B e C, também descritas na Figura 8.

Através das análises dos espectros de ressonância da Figura 18, que correspondem aos precursores lamelares nas diversas razões Si/Al e Si/V, observa-se que mantendo-se a mesma quantidade de Al, as amostras apresentam menores quantidades de vanádio localizadas em ambientes menos distorcidos. Também, nos sólidos com quantidades relativamente próximas de vanádio, amostras (19,119), (13,109) e (36,131), maiores concentrações de Al podem induzir sítios de vanádio mais distorcidos. Como nesse caso as quantidades de vanádio não são exatamente iguais nessas amostras, é possível que exista influência conjunta da quantidade de ambos, alumínio e vanádio, no ambiente final dos átomos de vanádio nas estruturas precursoras [V,Al]-Nu-6(1).

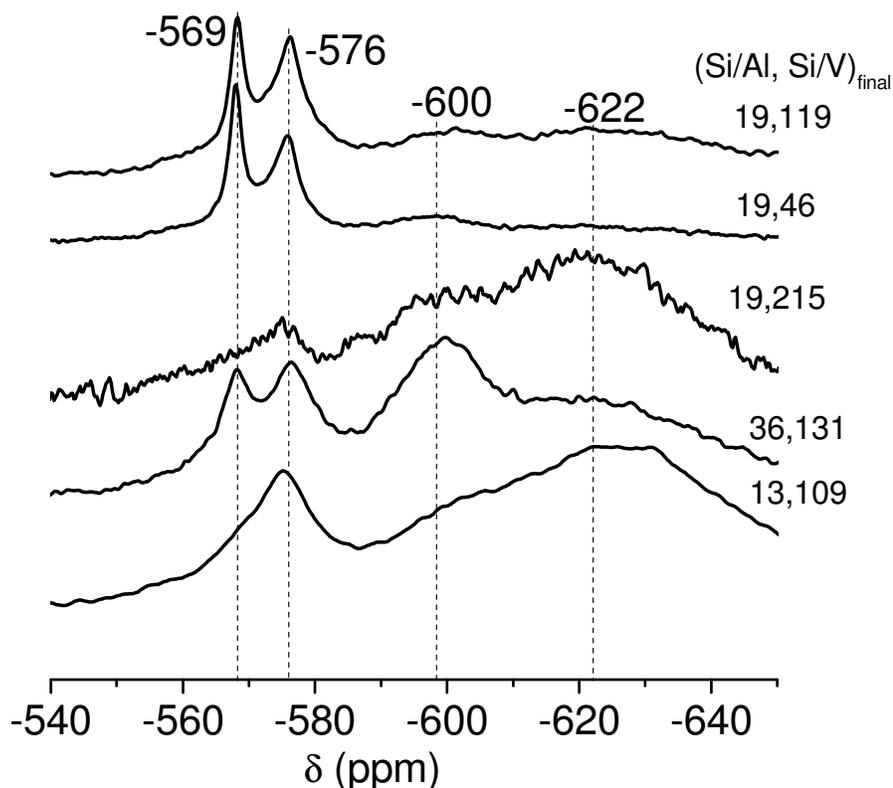


Figura 18: Espectros de ^{51}V -MAS-RMN de todas as amostras precursoras, [V,Al]-Nu-6(1), sintetizadas nesse trabalho.

A Figura 19 apresenta os espectros de ^{51}V -MAS-RMN dos precursores e de seus derivados esfoliados. Como já discutido, todos os precursores apresentam vanádio em tetracoordenação com a estrutura nos diferentes graus de distorção. Entretanto, observa-se que os diferentes procedimentos utilizados para a esfoliação causam variações nos sítios de vanádio além de afetar a sua distribuição.

As amostras obtidas após o tratamento em ultra-som, seguido de calcinação, [V,Al]-ITQ-18(B), espectros *b*, apenas um sinal é observado em torno de -620 ppm, já discutido e atribuído à presença de sítios tetraédricos isolados de V^{5+} .

Se o procedimento de esfoliação desses materiais prosseguir, a adição de ácido à amostra [V,Al]-ITQ-18(B) até $\text{pH} < 2,0$, seguido de calcinação, obtém-se a amostra [V,Al]-ITQ-18(A). O espectro de ^{51}V -MAS-RMN dessas amostras, espectros c, Figura 19, apresenta, além do sinal em -620 ppm já discutido anteriormente, dois principais picos em -507 e -520 ppm. Esses dois sinais têm sido atribuídos à presença de espécies octaédricas de vanádio em uma fase extra, precipitadas do sobrenadante pela adição de ácido, durante o processo de esfoliação.^{39,112,115-117}

Em um estudo recente realizado pelo nosso grupo¹¹² com o material [V,Al]-ITQ-6, uma amostra ácida, obtida pelo mesmo procedimento acima, sofreu a troca iônica com a solução NaNO_3 e o espectro de ^{51}V -MAS-RMN mostrou o desaparecimento dos sinais em -507 e -520 ppm e o perfil do espectro tornou-se similar ao da amostra tratada em meio básico, confirmando que essas espécies foram removidas e estão depositadas fora da rede. Como será discutido a seguir, a troca iônica dos sólidos ácidos causa a remoção total ou parcial das espécies octaédricas de vanádio.

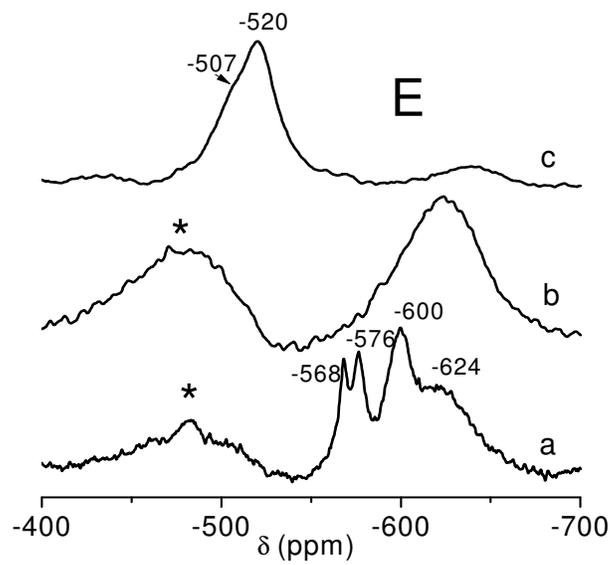
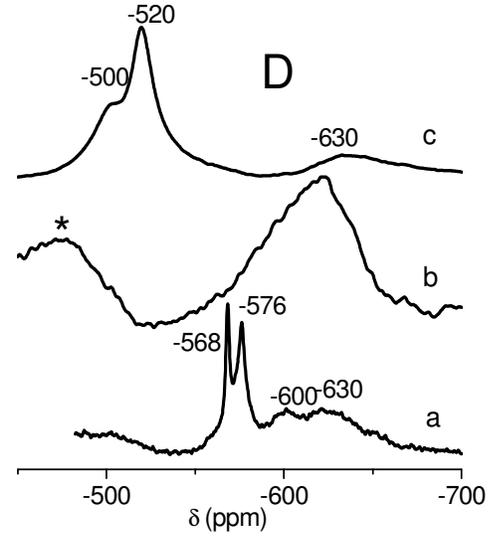
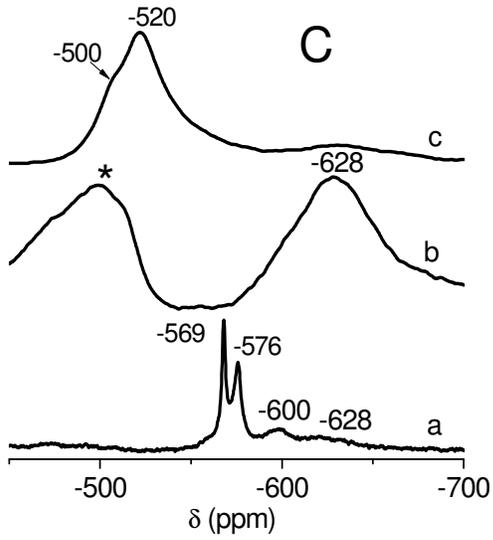
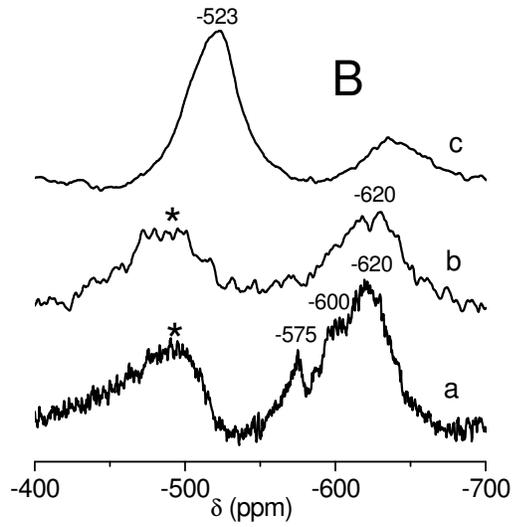
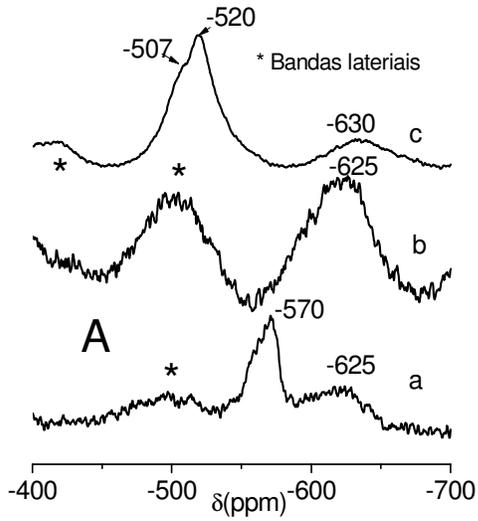


Figura 19: Espectros de ^{51}V -MAS-RMN das amostras [V,Al]-Nu-6(1) (curvas a) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) (curvas b) e (A) (curvas c). **(A)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). **(B)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). **(C)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). **(D)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). **(E)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).

4.1.6. Espectroscopia na região do UV-Vis.

Os resultados obtidos por espectroscopia na região do UV-vis confirmam as atribuições feitas na seção anterior. Os espectros a, Figura 20, correspondem aos precursores lamelares nas diversas razões molares Si/Al e Si/V. Observa-se a presença de bandas em 215, 270-280 nm e um ombro em torno de 330 nm. Essas absorções são consistentes com as absorções de transferência de carga ($\text{O} \rightarrow \text{V}$) das espécies tetraédricas de vanádio, em diferentes graus de distorção.¹¹⁵⁻¹¹⁷ A fonte de vanádio usada foi o sal vanadila que contém íons V^{4+} . A presença principalmente de V^{5+} nos produtos indica que muitos dos íons V^{4+} são oxidados a V^{5+} durante a síntese do precursor. Entretanto, essas amostras são verdes, sugerindo que algumas espécies VO^{2+} ainda estão presentes nas amostras após o preparo. Nenhuma banda é observada em torno de 600 nm, exceto para a amostra Si/Al=19, Si/V=46, Fig. 20C, que apresenta maior teor de vanádio e nesse caso, em 600 nm existe um pequeno sinal, que poderia ser atribuído à transição d-d que confirma a presença de VO^{2+} . Por outro lado, a ausência dessa banda nas demais amostras não descarta a presença dessas espécies desde que a intensidade da banda de transição d-d é geralmente entre 10-30 vezes menor do que as bandas de transferência de carga.

As amostras obtidas a partir do tratamento alcalino, [V,Al]-ITQ-18(B), curvas *b*, mostram espectros com menor intensidade em relação às amostras precursoras devido ao menor teor de vanádio, já verificado por análise elementar. A banda em 270 nm correspondente aos sítios de vanádio mais simétricos diminui, enquanto que aquela em 215 nm atribuída aos sítios mais distorcidos aumenta em relação ao primeiro. Assim, o material esfoliado [V,Al]-ITQ-18(B) consiste majoritariamente de sítios tetraédricos mais distorcidos o que confirma o que já foi observado anteriormente por ^{51}V -MAS-RMN. Essas amostras são brancas após a calcinação e permanecem com essa cor após o contato com o ambiente. Exceto a amostra Si/Al=19; Si/V=46, Fig. 20C, que é amarela e indica a presença de algumas espécies octaédricas de vanádio que é confirmada pela presença de um ombro em 400 nm que será discutido em seguida.

Como observado no item 1.4.1, através do estudo com o zeólito [V,Al]-MCM-22³⁵ mostrou que as espécies de vanádio com menor grau de distorção (270-300 nm) são as mais redutíveis e portanto, mais ativas nos processos redox. Nesse grupo de materiais se observa a predominância dos sítios de vanádio mais distorcidos (215 nm), é possível que esses materiais não sejam tão eficazes quanto se esperaria para conversão de etanol em produtos de oxidação.

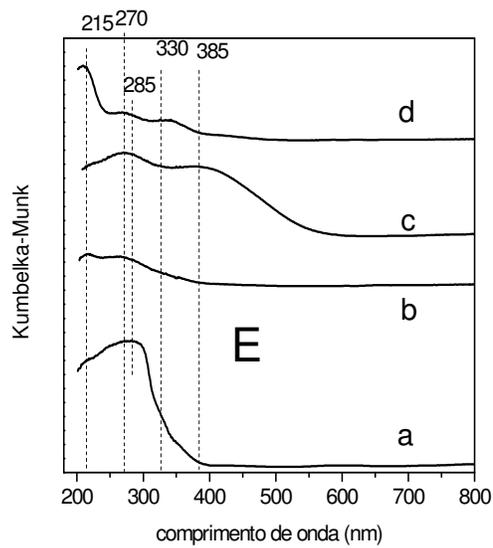
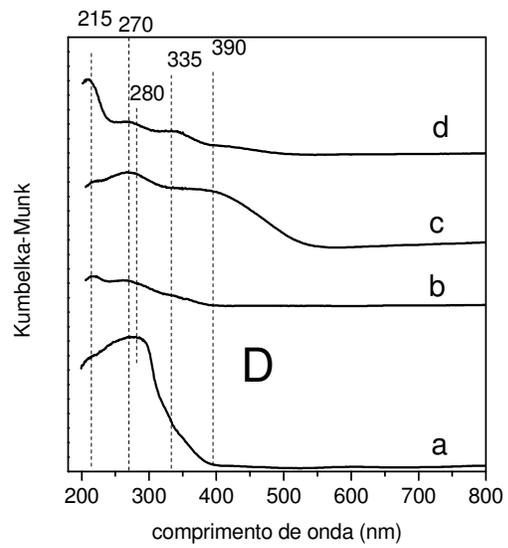
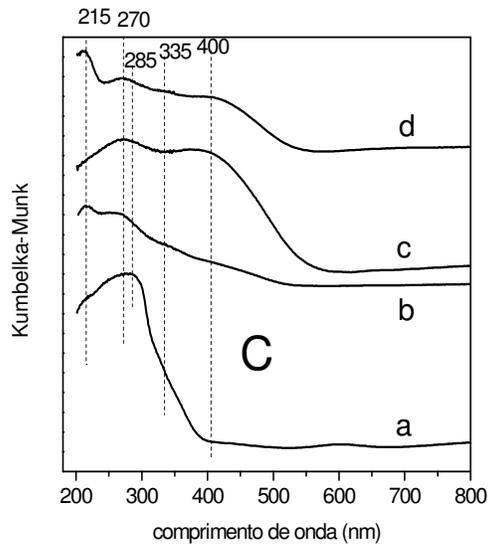
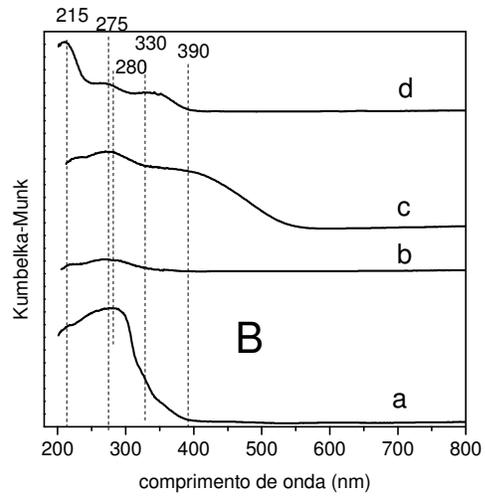
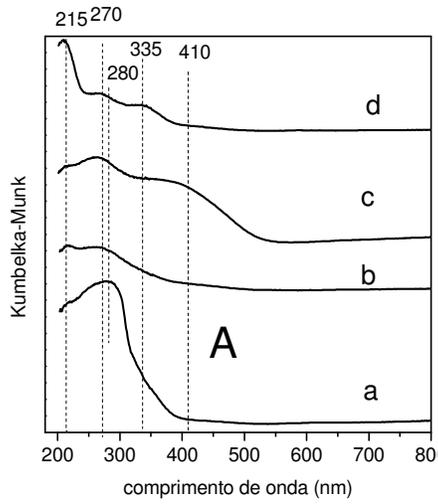


Figura 20: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-Nu-6(1) (espectros *a*) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18(B) (espectros *b*) e (A) (espectros *c*) e das amostras obtidas após a troca iônica com Na⁺ (espectros *d*). **(A)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=119), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=672) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=44,Si/V=95). **(B)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19,Si/V=215), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9,Si/V=3080) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=37,Si/V=163). **(C)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=19, Si/V=46), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=27,Si/V=40). **(D)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13,Si/V=106). **(E)** [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=36,Si/V=131), [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=16,Si/V=1486) e [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=48,Si/V=97).

Diferentemente, a amostra obtida após adição de ácido e calcinação exibe uma intensa banda em aproximadamente 400 nm e desenvolve uma coloração amarela em poucos instantes após exposição à atmosfera (espectros *c*). A banda em 400 nm está geralmente associada com a coordenação de água com os sítios de V⁵⁺ criando assim sítios octaédricos a partir de uma fase extraestrutural, precipitada do sobrenadante pela adição de ácido durante o processo de esfoliação.^{39,115-116} É importante mencionar que a banda em 330 nm não é mais observada e provavelmente está mascarada pelas bandas largas em torno de 400 nm e 275 nm, respectivamente.¹¹³

Com o intuito de verificar as observações acima, as amostras [V,Al]-ITQ-18(A) sofreram processos de troca iônica com uma solução aquosa de NaNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ a 60°C por 24h. Os espectros das amostras obtidas, espectros *d*, não apresentam a banda em 400 nm e são brancas. Essas observações indicam a existência de uma fase fora da rede zeolítica que pode ser adequadamente trocada e provavelmente corresponde às espécies catiônicas de vanádio com menor grau de distorção como verificado anteriormente por Sivasanker.¹¹⁷ A intensidade relativa das bandas no espectro muda que agora apresenta bandas bem definidas em 215, 270 and 335 nm, sugerindo que o tratamento ácido causa

algumas modificações no ambiente de vanádio. Entretanto, observa-se que na amostra de razão Si/Al=19; Si/V=46, Fig. 20C, ainda permanece a coloração amarela e a banda em 400 nm, porém de menor intensidade em relação ao original, indicando que as condições usadas não foram suficientes para a remoção completa das espécies extra-rede.

4.1.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)

Para o melhor entendimento do ambiente local dos íons paramagnéticos de V^{4+} , medidas de EPR foram feitas à temperatura ambiente com o precursor lamelar com razão (Si/Al=13, Si/V=109) e com seus derivados, como verificado na Figura 21.

O espectro do precursor lamelar, Figura 21 a, pode ser caracterizado por um intenso sinal com estrutura hiperfina a partir das interações entre os elétrons desemparelhados V^{4+} ($I=7/2$, abundância natural de 99,8%)⁴¹ e correspondem às espécies isoladas, imóveis e bem dispersos dos íons vanadila $(VO)^{2+}$ em um campo cristalino simétrico,^{47,113,118-122} provavelmente numa coordenação octaédrica, uma vez que íons de V^{4+} tetraédricos só podem ser detectadas por EPR a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ devido relaxação muito rápida.^{119,121,123}

A amostra [V,Al]-Nu-6(1)(B), obtida a partir da expansão por 66h/95°C seguida de tratamento em ultra-som por 1 h, espectro *b*, exibe um fraco sinal de estrutura hiperfina. Isso indica que a intercalação a elevadas temperaturas e pH causa oxidação a V^{5+} .

O material obtido após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-Nu-6(1)(A), não se observa sinal de EPR, espectro *c*. Provavelmente esses tratamentos removeram espécies de V^{4+} .

A amostra deslaminada em meio alcalino, [V,Al]-ITQ18(B), é obtida a partir da calcinação do material [V,Al]-Nu-6(1)(B) e seu espectro de EPR, Figura 21d, apresenta um sinal largo centrado em 2929G e não mais se observa a presença de estrutura hiperfina. A presença desse largo sinal sugere a presença de interações magnéticas de V^{4+} devido a uma maior proximidade desses íons, provavelmente na forma de dímeros.¹²⁴⁻¹²⁵

No material esfoliado em meio ácido, [V,Al]-ITQ-18(A), espectro e, é obtido a partir da amostra [V,Al]-Nu-6(1)(A). Como já discutido, a amostra [V,Al]-Nu-6(1)(A) não apresenta sinal de EPR mas o sólido esfoliado [V,Al]-ITQ-18(A) apresenta um largo sinal de EPR em 3435G. Esse resultado indica que o aquecimento aumenta o teor dos íons paramagnéticos V^{4+} . Normalmente, é encontrado na literatura um efeito contrário ao observado acima, ou seja, as amostras obtidas após a calcinação em ar é muito fraco ou completamente ausente de sinal EPR.^{39,41} Entretanto, resultados similares ao nosso foram obtidos com vanadossilicatos,¹²³ onde as amostras sintetizadas apresentam fraco sinal de EPR, enquanto que as amostras calcinadas, apresentam sinais EPR mais intensos. Isso foi atribuído à decomposição oxidativa do agente orgânico alquilamina e espécies de V^{5+} através de reações de oxidação-redução, onde as espécies de V^{5+} são reduzidas a V^{4+} . Desse modo, no presente trabalho, o mesmo comportamento pode ser atribuído onde as moléculas orgânicas presentes podem participar de reações de oxidação-redução.

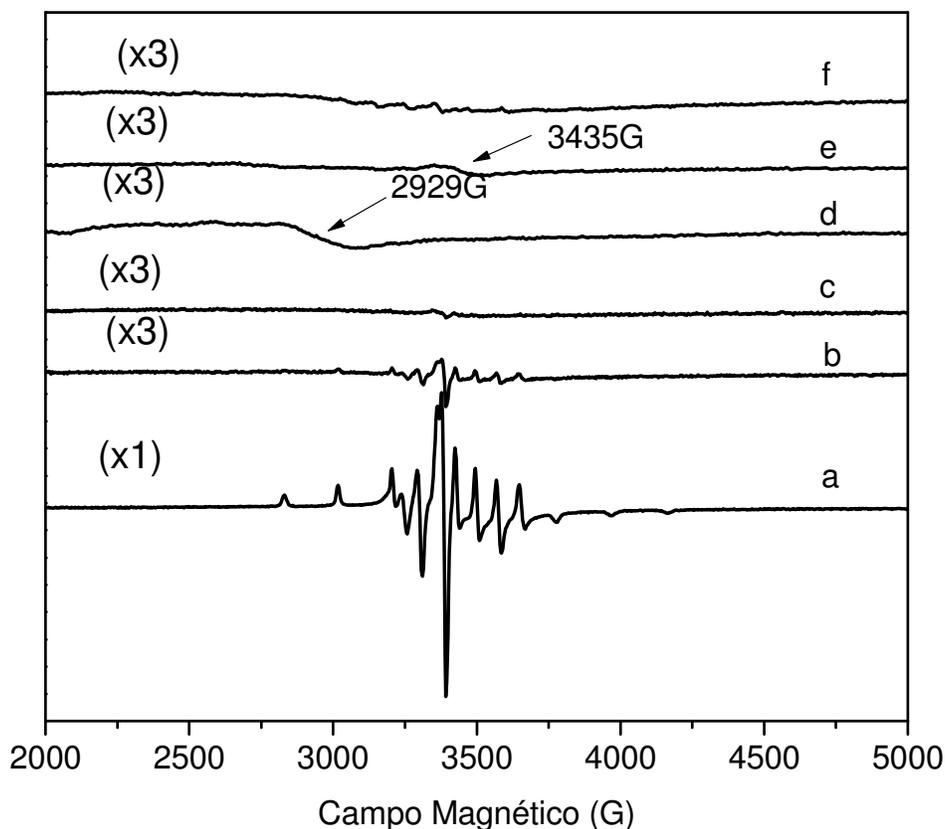


Figura 21: Espectros de EPR da amostra [V,Al]-Nu-6(1) (Si/Al=13,Si/V=109) e de seus derivados após cada etapa de esfoliação, (a) precursor lamelar, (b) após expansão e ultra-som, [V,Al]-Nu-6(1)(B) (c) após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-Nu-6(1)(A) (d) [V,Al]-ITQ-18(B) (e) [V,Al]-ITQ-18(A) e (f) [V,Al]-ITQ-18(A) trocado iônica com Na^+ . Espectros multiplicados por 3 por razões gráficas.

A alta concentração local de spin dos íons VO^{2+} é devida a alguma migração de V^{4+} , provavelmente espécies que estão localizadas fora da rede. Isso foi confirmado após o processo de troca iônica com NaNO_3 em que o espectro de EPR, Figura 21 f, apresenta o perfil diferente daquele encontrado na amostra ácida, [V,Al]-ITQ-6(A): sinal de EPR muito fraco e estrutura hiperfina mal resolvida, confirmando que o sinal largo observado na amostra ácida é devido à espécies de vanádio V^{4+} localizadas fora da rede.

Sub-capítulo 4.2

[V,AI]-PREFER e [V,AI]-ITQ-6

4.2.1. A Estrutura e composição dos Materiais Preparados

Os difratogramas dos precursores lamelares [V,Al]-PREFER sintetizados nesse trabalho são apresentados na Figura 22. As amostras de composição de gel (Si/Al=25, Si/V=40), (Si/Al=15, Si/V=30) e (Si/Al=60, Si/V=30), foram preparadas com NH₄F como fonte de fluoreto, enquanto que a amostra (Si/Al=25, Si/V=30) foi sintetizada com a mistura NH₄F/HF. Essas escolhas foram feitas tendo como base um estudo preliminar onde se fez as sínteses dos precursores lamelares usando-se os dois métodos. Os melhores resultados foram obtidos quando se usou somente NH₄F, onde se observou maior incorporação dos heteroátomos Al e V. Por outro lado, somente na amostra de composição de gel (Si/Al=25, Si/V=30), a síntese realizada com a mistura foi mais satisfatória.

Os difratogramas dos precursores lamelares [V,Al]-PREFER são coincidentes com o difratograma do material silícico disponível na literatura;¹⁴ não foi observada a presença de impurezas. As intensidades das difrações variam de uma amostra para outra, possivelmente em função dos heteroátomos presentes nas estruturas em diferentes proporções,^{14,126} o que pode afetar as cristalinidades relativas, determinadas por comparação das áreas sob os picos na região compreendida entre 23,4°-27,4° e apresentados na Tabela 5.

Os difratogramas dos materiais [V,Al]-PREFER consistem de um sinal intenso em $2\theta = 6,8^\circ$ correspondendo ao plano (200)¹⁴ e a uma distância interplanar de 1,31 nm.

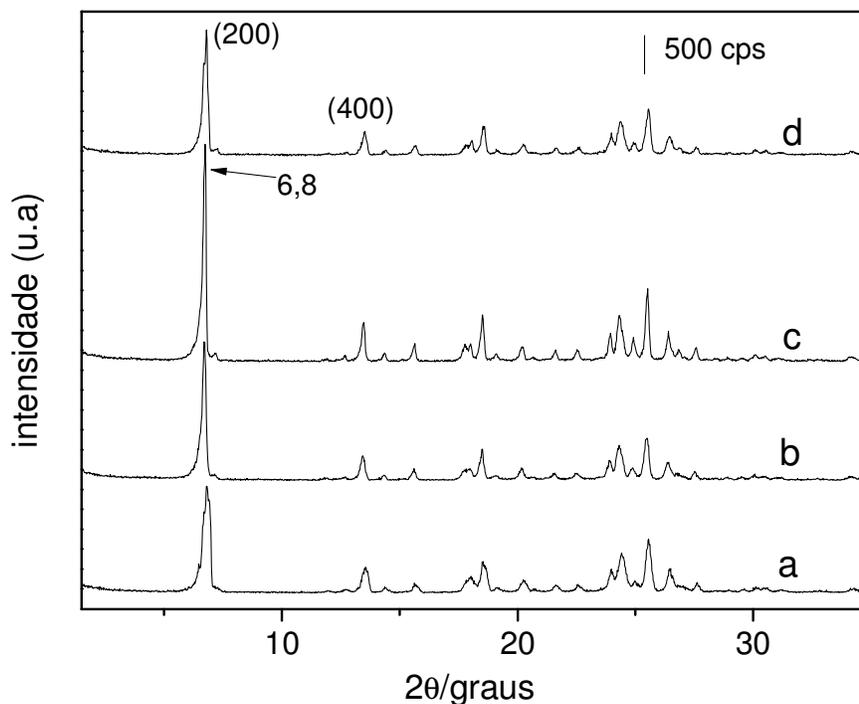


Figura 22: Difratogramas dos precursores [V,Al]-PREFER sintetizados nesse trabalho. (a) (Si/Al=25, Si/V=40), (b) (Si/Al=15, Si/V=30), (c) (Si/Al=25, Si/V=30)*e (d) (Si/Al=60, Si/V=30). * Preparada em meio $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$

Comparando-se as amostras sintetizadas somente com NH_4F , que correspondem aos difratogramas *a*, *b* e *d* da Figura 22, observa-se que a cristalinidade relativa parece ser influenciada pela incorporação de ambos, Al e V: a tendência observada é que maiores incorporações dos heteroelementos causam diminuição na cristalinidade relativa das amostras (Tabela 5). Outro fato importante a ser enfatizado, em todas as amostras, é que sempre existe menor quantidade de Al e V no sólido em relação ao gel de síntese.

Quando comparado com o material [V,Al]-Nu-6(1), o precursor [V,Al]-PREFER apresenta sempre menor incorporação de ambos, V e Al. Isso nos indica que as condições de síntese, tal como fonte de agente mineralizante (OH^- ou F^-) e valores de pH influenciam a inserção tanto de alumínio quanto de vanádio.⁴ A síntese do precursor [V,Al]-PREFER é realizada em pH em torno de 9 enquanto

que o material [V,Al]-Nu-6(1) é sintetizado em meio alcalino e pH em torno de 11 o que pode afetar as solubilidades dos sais desses elementos, conduzindo a diferentes reatividades químicas.

Tabela 5: Análise elementar por ICP-AES e cristalinidade relativa dos sólidos.

$(\text{Si}/\text{Al};\text{Si}/\text{V})_{\text{gel}}$	$\text{Si}/\text{Al}_{\text{sólido}}$	$\text{Si}/\text{V}_{\text{sólido}}$	Cristalinidade (%)
(60,30)	321	216	90
(25,30)*	168	217	100
(15,30)	117	260	85
(25,40)	259	328	100

*síntese realizada com $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$.

De forma análoga ao observado para a esfoliação do material [V,Al]-Nu-6(1) a difração de raios-X também foi usada para caracterizar as etapas de esfoliação dos materiais [V,Al]-PREFER, levando à formação do material esfoliado conhecido como [V,Al]-ITQ-6. Os difratogramas das várias etapas da esfoliação do precursor lamelar são apresentados na Figura 23.

As observações feitas durante a esfoliação do [V,Al]-Nu-6(1) são válidas aqui, porém com ressalvas. Após a intercalação com o cátion CTA^+ , observa-se que o sinal em $6,8^\circ$ (2θ), $d=1,31$ nm, sofreu um deslocamento para $2,8-3,0^\circ$ correspondendo a uma nova distância interplanar de aproximadamente 2,87 nm, indicando que o surfactante se intercalou entre as lamelas do precursor afastando-as (curvas *b*). Esse processo causa uma desordem estrutural no material observado por alargamento dos picos e perda de intensidade do sinal. Ainda com relação ao difratograma do precursor expandido, um novo sinal, não observado durante a intercalação do [V,Al]-Nu-6(1), aparece entre $2,2-2,4^\circ$ ($d\approx 3,85$ nm), que pode ser devido à formação de uma fase contaminante ou até mesmo outra geometria de intercalação do cátion CTA^+ .¹¹²

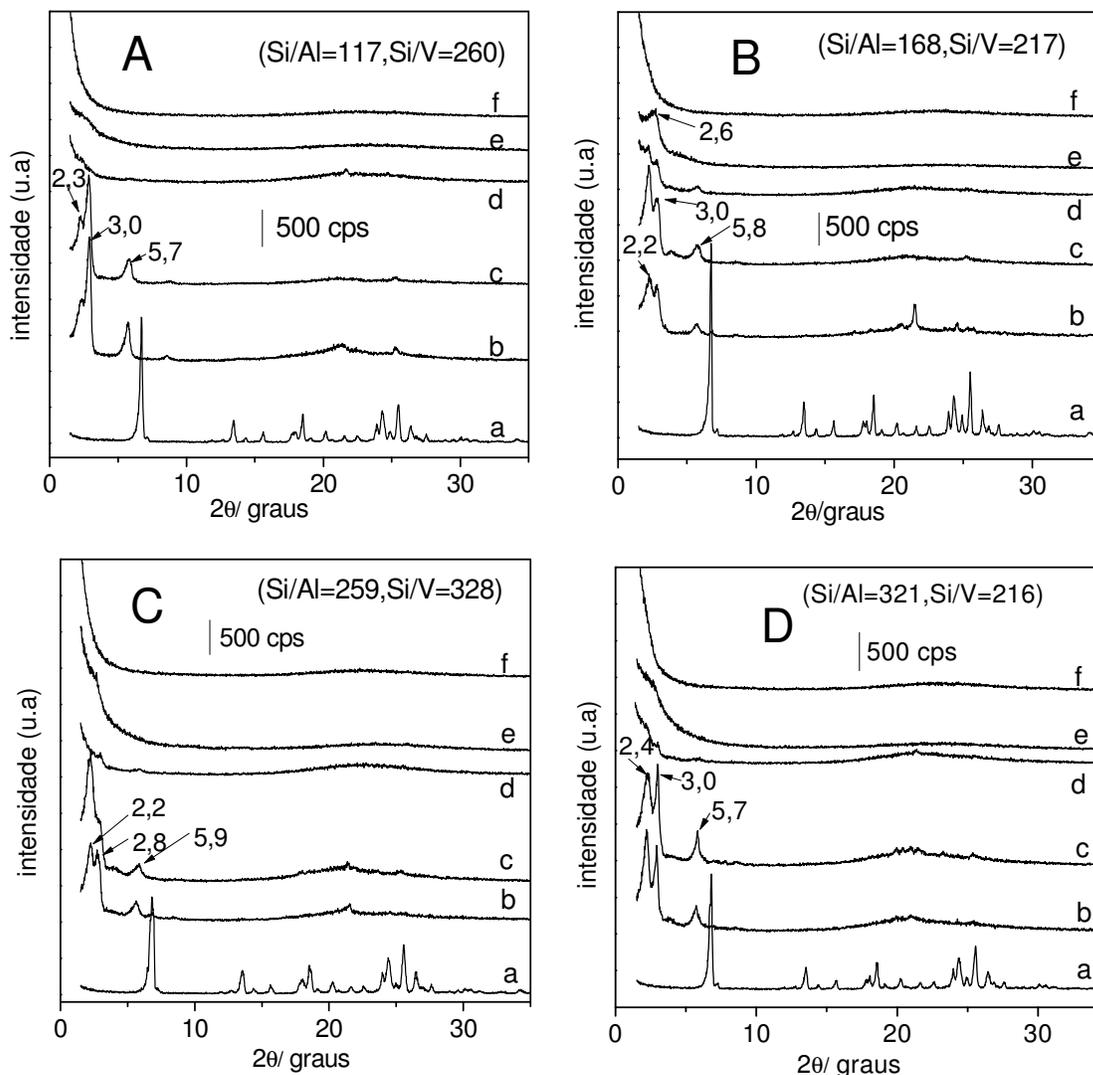


Figura 23: Difratogramas de todas as etapas de esfoliação dos materiais [V,Al]-PREFER com as razões molares reais expressas nos quadros A-D **(a)** precursor lamelar, **(b)** material expandido, [V,Al]-PREFER(S), **(c)** expandido após ultra-som, [V,Al]-PREFER(B), **(d)** após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-PREFER(A), **(e)** e **(f)** [V,Al]-ITQ-6(B) e (A) obtido a partir da calcinação de **(c)** e **(d)**, respectivamente.

Após o tratamento em ultra-som, para produzir os materiais [V,Al]-PREFER(B), curvas *c*, algumas diferenças são observadas em relação ao material expandido (curvas *b*). Em alguns casos, ocorre a inversão das intensidades dos sinais em 2,8-3,0° com aqueles em 2,2-2,4°, como observado nas Figuras B e D. Por outro lado, como observado nas Figuras A e C existe a perda ou ganho de

definição desses dois sinais. Isso sugere que o tratamento em ultra-som causou perturbação estrutural nesses materiais.

Os difratogramas das amostras tratadas após ultra-som e adição de ácido são apresentados nas curvas *d*. Um fato comum a todos os materiais é que seus perfis são similares, seus difratogramas apresentam sinais com baixa intensidade. Possivelmente, esse fato é causado pelo tratamento ácido, que causa a precipitação dos vanadossilicatos solubilizados durante as etapas de esfoliação através das condições drásticas usadas como elevado pH e temperatura, na forma de material amorfo, contribuindo significativamente na diminuição da intensidade dos sinais de difração. Este efeito já foi observado e comentado no caso da esfoliação do [V,Al]-Nu-6(1).

A calcinação dos sólidos provenientes do tratamento em ultra-som, em meio alcalino, [V,Al]-PREFER(B), gera o material [V,Al]-ITQ-6(B) e seus difratogramas são apresentados na Figura 23, curvas *e*. Observa-se difratogramas isentos de reflexões, típicos de materiais amorfos, indicando a desordem estrutural do sistema através da perda do empilhamento das lamelas, característicos de estruturas com elevado grau de esfoliação. Entretanto, como já aconteceu com os materiais [V,Al]-ITQ-18, observa-se em todas as amostras esfoliadas a partir do tratamento alcalino um sinal em torno de $2,6^\circ(2\theta)$, dando indícios da presença de algum contaminante, provavelmente material mesoporoso, como já discutido anteriormente. No caso do [V,Al]-ITQ-18 esse sinal em baixos ângulos apareceu em amostras após o tratamento em pH ácido e básico enquanto no [V,Al]-ITQ-6 somente as amostras preparadas em meio básico parecem contaminadas.

Diferentemente, a amostra [V,Al]-ITQ-6(A), proveniente da calcinação do sólido [V,Al]-PREFER(A), apresenta, em todos os casos, perfil de difração de raios-X isento de qualquer difração (curvas *f*). Nesse caso, como já discutido no capítulo anterior, pode ser que a contribuição de estruturas amorfas seja muito

significativa. De qualquer forma, pode-se concluir que a esfoliação para a formação dos sólidos [V,Al]-ITQ-6(B) e (A) foi realizada a contento, semelhante ao observado para os materiais [V,Al]-ITQ-18. A análise da estrutura a curta distância revelará a integridade ou colapso das lamelas individuais (ver adiante).

A Tabela 6 apresenta os resultados de análise elementar das amostras precursoras e de seus derivados esfoliados em meio alcalino e ácido, [V,Al]-ITQ-6(B) e (A), respectivamente. As mesmas tendências observadas para [V,Al]-ITQ-18 ocorrem aqui.

Os materiais esfoliados em meio alcalino, [V,Al]-ITQ-6(B), em todos os casos, apresentam quantidades de Al sempre maiores (menor razão Si/Al) e menores quantidades de V em relação aos precursores lamelares. Como já verificado para os materiais [V,Al]-ITQ-18, está ocorrendo extensiva solubilização de regiões caracterizadas por vanadossilicatos presentes na estrutura.

Tabela 6: Análise elementar por ICP-AES de todas as amostras [V,Al]-PREFER nas diversas razões molares Si/Al e Si/V e seus derivados esfoliados.

Amostra (Si/Al;Si/V) _{gel}	Si/Al	Si/V	%V ₂ O ₅	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂
[V,Al]-PREFER (25,30)	168	217	0,688	0,504	98,7
[V,Al]-ITQ-6(B)	48	5110	0,029	1,84	98,2
[V,Al]-ITQ-6(A)	642	158	0,948	0,132	98,7
[V,Al]-PREFER (15,30)	117	260	0,518	0,717	98,4
[V,Al]-ITQ-6(B)	32	7009	0,021	2,74	97,2
[V,Al]-ITQ-6(A)	333	225	0,667	0,255	98,9
[V,Al]-PREFER (25,40)	259	328	0,457	0,327	99,1
[V,Al]-ITQ-6(B)	38	3186	0,047	2,20	97,8
[V,Al]-ITQ-6(A)	464	223	0,681	0,203	99,00
[V,Al]-PREFER (60,30)	321	216	0,694	0,263	98,9
[V,Al]-ITQ-6(B)	59	3402	0,044	1,47	98,5
[V,Al]-ITQ-6(A)	428	146	1,02	0,269	98,5

Já nas amostras esfoliadas em meio ácido, [V,A]-ITQ-6(A), observa-se comportamento inverso ao descrito acima: a quantidade de alumínio no sólido é menor enquanto que a quantidade de vanádio é maior do que a dos respectivos precursores. Esses resultados, novamente, sugerem a precipitação dos silicatos e vanadatos solúveis após a adição de ácido, na superfície da amostra, possivelmente indicando a presença de espécies extra rede. Devido à coloração amarela-esverdeada dos materiais, é possível que exista a presença de espécies octaédricas hidratadas de vanádio depositadas na superfície das amostras esfoliadas em meio ácido.

Sendo assim, os diferentes tratamentos acarretam materiais com diferentes composições químicas finais, sendo a amostra derivada do tratamento alcalino, [V,Al]-ITQ-6(B), aparentemente um material formado por apenas uma única fase, sem a presença de espécies extra rede. Por outro lado, as amostras [V,Al]-ITQ-6(A), provenientes do tratamento ácido têm, provavelmente, material depositado fora da rede.

4.2.2. As Características dos Orgânicos nas Amostras Preparadas: Termogravimetria (TG) e Análise Elementar de (CNH)

As derivadas termogravimétricas (DTG) dos precursores lamelares [V,Al]-PREFER, nas diversas razões molares, são exibidas na Figura 24. As curvas das Figuras 24 A e B correspondem às perdas de massa sob ar sintético e argônio respectivamente.

Sob atmosfera de ar sintético, os eventos de perdas de massa observados abaixo de 140 °C são atribuídos à dessorção de água. Entre 140-285 °C, as perdas podem estar relacionadas com as moléculas de direcionador orgânico mais fracamente ligados à estrutura zeolítica. As perdas observadas entre 285-390 °C e aquelas observadas entre 390-1000 °C, apresentando duas componentes em 415 °C e 520 °C, sugerem a presença de direcionador orgânico mais fortemente ligado

na estrutura zeolítica.¹⁴ Além disso, as perdas acima de 390 °C também podem estar relacionadas com a eliminação de moléculas de água proveniente da desidroxilação, para a formação da ligação Si-O-Si, responsável pela diferença encontrada entre as perdas totais de orgânico calculadas por TGA e CHN, respectivamente (Tabela 6).

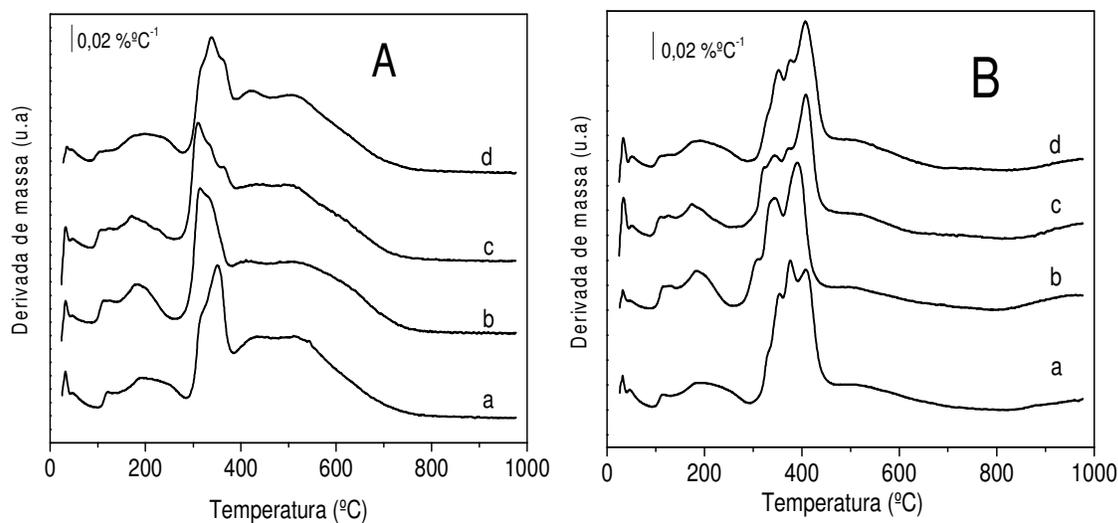


Figura 24: Derivadas termogravimétricas (DTG) dos materiais [V,Al]-PREFER nas diversas razões molares Si/Al e Si/V. (a) (Si/Al=168, Si/V=217), (b) (Si/Al=117, Si/V=260), (c) (Si/Al=259, Si/V=328) e (d) (Si/Al=321, Si/V=216). As curvas das figuras A e B correspondem às perdas de massa sob ar sintético e argônio, respectivamente.

Ainda com relação às curvas da Figura 24A, as perdas de massa das curvas *b* e *c* ocorrem entre 255-390 °C, sendo que o máximo da derivada está entre 310-315 °C, sendo observadas outras duas componentes de menor intensidade entre essa faixa de temperatura, analogamente ao trabalho original de Schreyeck *et al.*¹⁴ Já as perdas observadas nas curvas *a* e *d* variam entre 280-390 °C, com o máximo de perda ocorrendo entre 340-350 °C. Portanto, tem-se que entre os pares, as perdas e o máximo das derivadas acontecem em temperaturas diferentes. Esse fato pode estar associado com a presença de vanádio em maior concentração nesses sólidos, já que as amostras que apresentam os maiores

teores de vanádio são aquelas das curvas *a* e *d*, enquanto que os materiais correspondendo às derivadas *b* e *c* apresentam os menores teores do elemento. Sendo assim, a tendência observada é que o aumento do conteúdo de vanádio acarreta num estreitamento da faixa dos valores de perda de massa bem como o deslocamento do pico do máximo de derivada para maiores temperaturas.

Sob atmosfera de argônio, eventos de perdas de massa são observados abaixo de 140°C, entre 140-290°C, 290-480 °C e 480-1000 °C. As diferenças encontradas em relação à atmosfera de oxigênio, principalmente com relação às perdas que ocorrem entre 280-390 °C sob O₂ e entre 290-480 °C sob argônio, podem ser atribuídas aos diferentes fragmentos formados devido à atmosfera usada. Como observado anteriormente, sob O₂, as curvas *b* e *c* apresentam início de perda em 260 °C, enquanto que derivadas *a* e *d* têm início de perda ocorrendo em torno de 290 °C, mostrando assim, o efeito catalítico do vanádio que, em maior concentração, pode gerar fragmentos diferentes, causando variações nas faixas de valores de perdas de massa.

A Tabela 6 apresenta os valores das perdas totais de massa além da relação molar dos teores de C e N (C/N) dos materiais lamelares [V,Al]-PREFER com diferentes razões molares Si/Al e Si/V. Observa-se que a quantidade de matéria orgânica medida através de TGA e CHN é constante, mesmo partindo-se de composições de gel diferentes. Da mesma forma, o teor de água nas amostras é similar. Isso mostra que as quantidades de heteroelementos presentes nos sólidos não foram suficientes para induzir maior ou menor incorporação de direcionador de estrutura.

Os valores obtidos por análise termogravimétrica (TGA) apresentaram resultados próximos aos valores obtidos por CHN (calculada em relação à porcentagem de carbono nas estruturas). Porém a diferença encontrada pode ser atribuída à presença de água adsorvida e condensação dos grupos silanóis para

formar a ligação Si-O-Si acima de 500°C, liberando como produto moléculas de água.

Outro fato importante a ser relatado é a preservação do direcionador orgânico presente nos precursores lamelares [V,Al]-PREFER, uma vez que a relação C/N de matéria orgânica presente nos materiais sempre foi próxima de 4,5 (Tabela 6), que é a razão C/N real da molécula orgânica e mostra que o tratamento hidrotérmico a 175 °C preserva o direcionador de estrutura.

Tabela 7: Valores comparativos da percentagem de orgânicos obtidos por TGA e por análise elementar de CHN.

[V,Al]-PREFER (Si/Al,Si/V) _{gel} (Si/Al,Si/V) _{sólido}	Total de matéria orgânica/%			
	TGA ^a	CHN ^b	H ₂ O ^c	C/N
(25,40) (168,217)	23,9	19,2	1,6	4,5
(25,30) (259,328)	22,9	19,7	1,6	4,3
(15,30) (117,260)	23,3	19,0	1,5	4,3
(60,30) (321,216)	23,5	19,7	1,4	4,5

^a medida sob atmosfera oxidante, ^b quantidade de matéria orgânica calculada em relação ao teor de carbono, ^c calculada considerando as perdas abaixo de 140°C, por TGA.

4.2.3. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A Figura 25 apresenta as micrografias dos precursores lamelares [V,Al]-PREFER sintetizados nas diferentes razões molares Si/Al e Si/V. A morfologia típica e característica desse material é de placas retangulares empilhadas. As partículas observadas sobre a superfície dos cristais e aos arredores deles podem ser atribuídas a traços do gel de síntese não cristalizado, que também foi observado por Schreyeck *et al.*¹⁴ ou à fragmentos de cristais que se partiram.

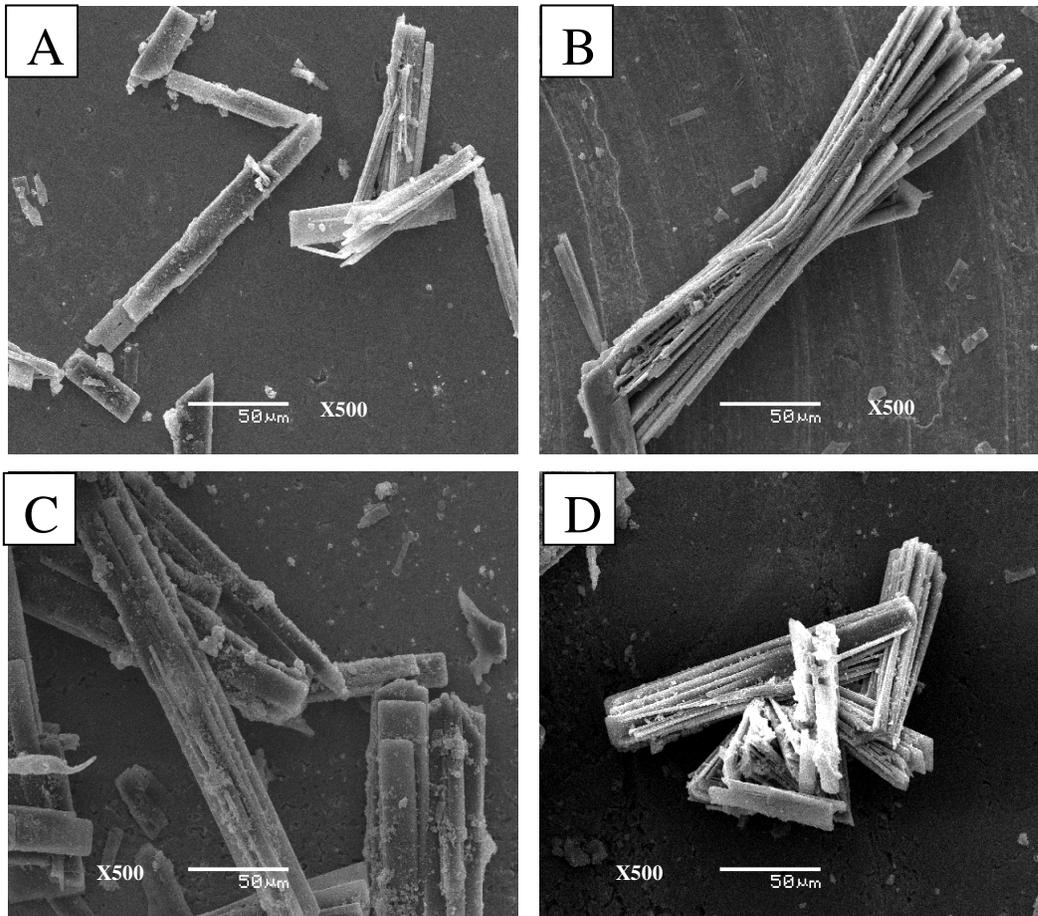


Figura 25: Micrografias dos precursores [V,Al]-PREFER sintetizados nesse trabalho. (A) ($\text{Si/Al}=117, \text{Si/V}=260$), (B) ($\text{Si/Al}=168, \text{Si/V}=217$), (C) ($\text{Si/Al}=259, \text{Si/V}=328$) e (D) ($\text{Si/Al}=321, \text{Si/V}=216$).

Outro aspecto importante relaciona-se com o tamanho e a largura dos cristais formados em função da composição do gel. Embora as morfologias observadas sejam similares, os tamanhos bem como as larguras dos cristais diferem entre as amostras, sugerindo que os heteroátomos presentes, Al e V, induzem taxas de cristalização diferentes nos sólidos. Quantidades diferentes de heteroátomos podem causar ligeiras modificações do pH do meio, implicando em diferentes solubilidades das espécies vanadoaluminossilicatos, o que acarretará em taxas de nucleação e crescimento dos cristais distintos para cada composição.

Assim, diferentes quantidades de elementos na estrutura do sólido podem levar à expansão da cela unitária da estrutura do material, se refletindo nas variações de intensidades do picos observados por difração de raios-X e tamanho dos cristais. Além disso, as dimensões dos cristais do [V,Al]-PREFER são bem diferentes daquelas observadas no [V,Al]-Nu-6(1). Enquanto que o primeiro apresenta dimensões em torno de 100-150 x 15-20 μm , o último apresenta diâmetro dos cristais entre 1-2 μm e espessura estimada entre 200-300 nm.⁹⁴

As micrografias da Figura 26 mostram que a esfoliação causa variações morfológicas significativas dos materiais ao longo das etapas. Como exemplo, são apresentadas as etapas de esfoliação da amostra com razão de gel Si/Al=321;Si/V=216. Observa-se que após a intercalação com os cátions CTA^+ , Figura 26B, o aspecto inicial das placas retangulares dá lugar a uma morfologia indefinida. Os materiais esfoliados, [V,Al]-ITQ-6(B) e (A), obtidos após o tratamento em ultra som e adição de ácido, ambos calcinados, Figs. 26C e D, são morfológicamente muito diferentes do precursor: não mais se observa o empilhamento das placas, além de não mais se verificar uma forma definida para esses sólidos.

Em relação às diferenças encontradas entre as amostras esfoliadas, [V,Al]-ITQ-6(B) e [V,Al]-ITQ-6(A), é possível observar a maior formação de partículas pequenas de morfologia não homogênea aderidas à superfície das placas no material que foi tratado com HCl. Como já mencionado na esfoliação do [V,Al]-Nu-6(1), isso ocorre porque o elevado pH do meio durante a intercalação do CTA^+ (pH>13,5) causa a dissolução de parte do material que, por sua vez, pode reprecipitar no tratamento ácido formando material amorfo. Esses resultados suportam aqueles obtidos por análise elementar, o aumento da concentração de Si e V nas amostras derivadas da adição de ácido podem estar relacionados com a precipitação de espécies de vanadossilicatos amorfos. O exame das variações morfológicas ao longo dos tratamentos para esfoliação das demais amostras estão nos Anexos V a VII.

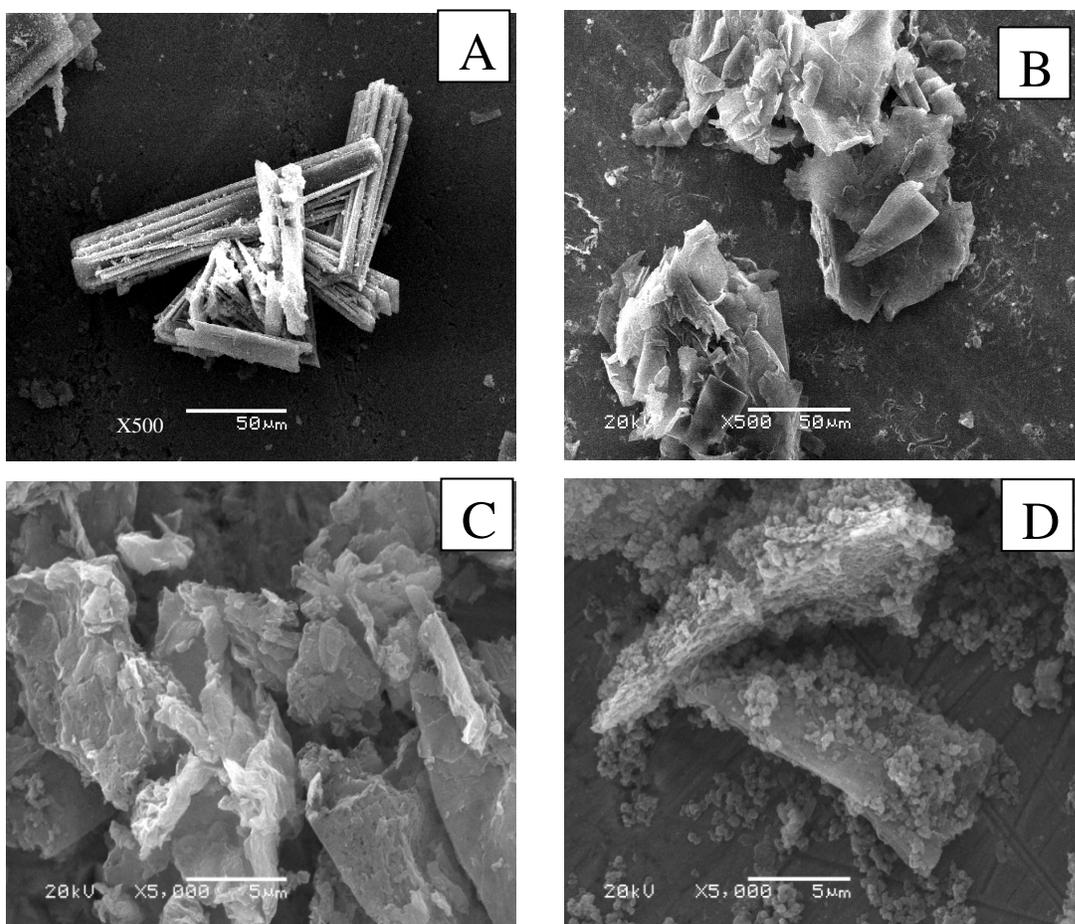


Figura 26– Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-PREFER com razão de gel Si/Al=321;Si/V=216: (A) precursor lamelar ; (B) após expansão com CTA⁺; (C) após tratamento em US e calcinação, [V,Al]-ITQ-6(B) e (D) após US e tratamento ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A).

4.2.4. Os Poros e Espaços Vazios nos Sólidos: Análise de Fisissorção de N₂ em Temperaturas Criogênicas

As isotermas de adsorção dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6(B) e (A) e do zeólito ferrierita sem vanádio (PREFER calcinado), foram analisadas por fisissorção de N₂, Figura 27 e, novamente, confirmam o sucesso da esfoliação. Com o intuito de melhor visualização, os pares de isotermas estão deslocados entre si por 200 cm³/g.

As discussões feitas para o zeólito Nu-6(2) e para os materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18 são válidas para o zeólito ferrierita bem como para as amostras esfoliadas [V,Al]-ITQ-6. A isoterma observada para o zeólito ferrierita é do tipo I, característica de materiais com natureza microporosa, onde se observa um aumento inicial da adsorção de N₂, a baixas pressões, quando a monocamada é formada. Em seguida, a taxa de adsorção com o aumento de p/p_0 é constante.

Os materiais esfoliados, [V,Al]-ITQ-6(B) e (A), apresentam comportamento diferente ao observado para a ferrierita. Observa-se a contribuição de isotermas encontradas em materiais com propriedades micro e mesoporosas, igualmente verificado e discutido para os materiais [V,Al]-ITQ-18.

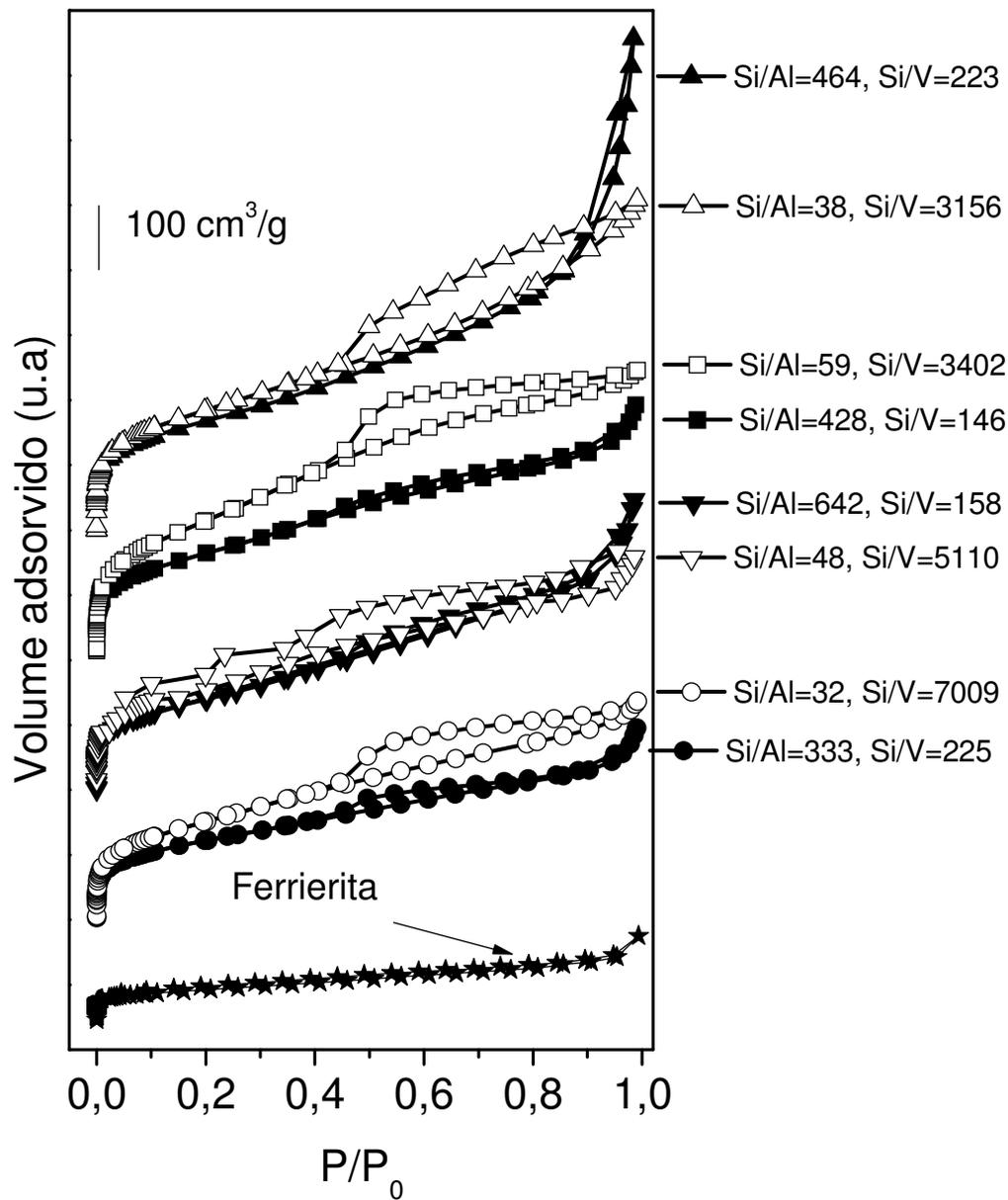


Figura 27: Isothermas de Adsorção/Dessorção de N₂ dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6 e do zeólito ferrierita. Os pares de isothermas estão deslocados entre si por 200 cm³/g. Os símbolos abertos correspondem as amostras [V,Al]-ITQ-6(B), enquanto que os símbolos fechados são atribuídos as amostras [V,Al]-ITQ-6(A).

Todas as isothermas das amostras [V,A]-ITQ-6(B) apresentam histerese do tipo H3, observada para agregados não rígidos de partículas do tipo placa em que o arranjo individual dessas folhas introduz meso e macroporos não estruturais. Por

outro lado, como observado nas isotermas das amostras esfoliadas a partir do tratamento ácido, [V,Al]-ITQ-6(A), observam-se histereses menos acentuadas em relação aos materiais [V,Al]-ITQ-6(B). Isso indica que os poros não estruturais formados no [V,Al]-ITQ-18(A) são menores do que aqueles observados no [V,Al]-ITQ-18(B) e isso pode ter relação com a adição de ácido, que além de precipitar as lamelas finas em suspensão, causa a precipitação de material amorfo em grandes proporções, diminuindo a concentração desses mesoporos não estruturais que foram formados através do empilhamento das placas.

A Tabela 7 apresenta os resultados das propriedades texturais dos materiais esfoliados e do zeólito ferrierita. Como é de se esperar, o zeólito ferrierita apresenta baixa área externa, o que condiz com a sua natureza. Já os materiais esfoliados apresentam área externa maior do que aquela observada para a ferrierita, com valores de área externa oscilando entre 380-790 m²/g, com baixos volumes de microporos, calculada pelo método *t*-plot. Portanto, esses valores de área encontrados nos materiais esfoliados são mais do que o dobro do valor da ferrierita, como já observados anteriormente na literatura¹⁷ e, seguramente, mostram o sucesso da esfoliação como já observados por difração de raios-X. Aliado a essas informações, os valores de volumes totais de poros das amostras esfoliadas são bem maiores do que o respectivo zeólito, indicando a maior presença de mesoporos não estruturais, formados devido ao empilhamento das placas.

Contrariamente ao observado para os materiais [V,Al]-ITQ-18, observa-se que as amostras com os maiores valores de área externa são as amostras [V,Al]-ITQ-6(B) quando comparado com o seu análogo esfoliado em meio ácido, [V,Al]-ITQ-6(A). Esse efeito pode estar relacionado com a adição de HCl que pode estar precipitando materiais de natureza diferente no caso do [V,Al]-ITQ-18 e do [V,Al]-ITQ-6, no primeiro caso materiais mais porosos do que no segundo caso.

Tabela 8: Propriedades texturais dos materiais sintetizados.

[V,Al]-ITQ-6 (Si/Al; Si/V)	S _{EXT} (m ² g ⁻¹)	V _{MICRO} (m ² g ⁻¹)	V _{TOTAL} (cm ³ g ⁻¹)
(38, 3186)(B)	603	0,015	0,83
(464, 223)(A)	580	0,007	0,78
(31,7009)(B)	526	0,004	0,56
(333, 225)(A)	373	0,026	0,50
(48, 5110)(B)	609	nd	0,62
(642, 158)(A)	503	nd	0,73
(59, 3402)(B)	788	nd	0,75
(428, 146)(A)	578	0,002	0,67
Ferrierita	107	0,098	0,21

S_{BET}= área total, S_{micro}= área de microporos (t-plot), V_{TOTAL}= volume total de poros. S_{EXT}= área superficial externa S_{EXT} = S_{BET} - S_{MICRO}, nd= não detectado.

4.2.5. Ordem a curtas Distâncias

4.2.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

A análise estrutural a curto alcance dos precursores lamelares bem como a dos respectivos derivados esfoliados, [V,Al]-ITQ-6(B) e (A), foi verificada por espectroscopia na região de infravermelho na faixa de 400-2000 cm⁻¹ (Figura 28).

Os modos vibracionais inerentes à molécula do direcionador orgânico 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, presente na estrutura zeolítica, são descritos a seguir:

- As bandas em 1392 cm^{-1} e 1622 cm^{-1} são decorrentes da deformação simétrica do grupo CH_3 e pelo estiramento das ligações NH_2 , ambos ligados ao anel. Em torno 1630 cm^{-1} observa-se a banda devida à deformação das moléculas de água. Pode estar ocorrendo sobreposição dessas bandas.¹²⁷

As vibrações correspondentes à rede zeolítica do [V,Al]-PREFER são similares às aquelas discutidas para o material [V,Al]-Nu-6(1). Os espectros de absorção no infravermelho das amostras precursoras são exibidos nas curvas a, Figura 28.

- Bandas em 436 cm^{-1} e 464 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação dos tetraedros TO_4 .¹⁰¹ A presença dos sinais em 540 cm^{-1} , 592 cm^{-1} são devidos à presença dos anéis duplos e indicam organização a curto alcance. Além disso, a banda em 958 cm^{-1} é devido à presença de grupos silanois presentes na estrutura (Si-OH).
- As bandas observadas em 735 cm^{-1} e 814 cm^{-1} são relativas aos estiramentos simétricos das unidades TO e TO_4 ,¹⁰⁰⁻¹⁰² enquanto que seus modos antissimétricos de estiramento são observados em 1076 e 1234 cm^{-1} . A banda em 1187 cm^{-1} já observada para o zeólito MCM-22 é devido às ligações intratetraedros.¹⁰¹

Após o processo de esfoliação, observa-se que os espectros das amostras [V,Al]-ITQ-6(B) (curvas b) e [V,Al]-ITQ-6(A) (curvas c) são mais simples do que a dos respectivos precursores lamelares, ocorre a redução no número de bandas além do alargamento das mesmas, como já observado anteriormente na esfoliação do [V,Al]-Nu-6(1).

Uma característica já verificada nos materiais [V,Al]-ITQ-18 e que também ocorre nos materiais [V,Al]-ITQ-6, relaciona-se com o deslocamento da banda

relativa ao estiramento antissimétrico TO (T=Si, Al ou V) nos materiais [V,Al]-ITQ-6. Esse deslocamento ocorre a partir de 1076 cm^{-1} para 1089 cm^{-1} para as amostras [V,Al]-ITQ-6(B) e para 1095 cm^{-1} com os materiais esfoliados em meio ácido, [V,Al]-ITQ-18(A). Esse deslocamento pode estar relacionado à presença de heteroátomos (Al e V) em maior ou menor quantidade em relação ao precursor lamelar causando tal perturbação.⁵⁵ Como já relatado, deslocamentos de bandas ocorrem por alguma deformação na estrutura devido às condições de esfoliação usadas, típico de mudanças que estão ocorrendo no ambiente local, através de pequenas variações no ângulo da ligação T-O-T, como observada anteriormente para a esfoliação do Nu-6(1) e da magadiita sódica.^{95,104}

As bandas observadas nas amostras [V,Al]-ITQ-6(B) e (A), em 958 cm^{-1} , já atribuídas aos grupos silanóis, estão mais resolvidas e intensas no material esfoliado em relação ao precursor [V,Al]-PREFER. O aumento da intensidade dessa banda nas estruturas esfoliadas pode estar relacionado com o aumento da população de silanóis decorrente da esfoliação, que é característico do aumento de área de superfície externa e borda.

Por fim, a banda característica de anéis duplos, de baixa intensidade, nas amostras esfoliadas, ocorre em 592 cm^{-1} , o que sugere a preservação da estrutura lamelar inicial do [V,Al]-PREFER. Entretanto, a diminuição da intensidade dessa banda pode ser atribuída a certa amorfização que ocorreu durante a esfoliação das amostras.

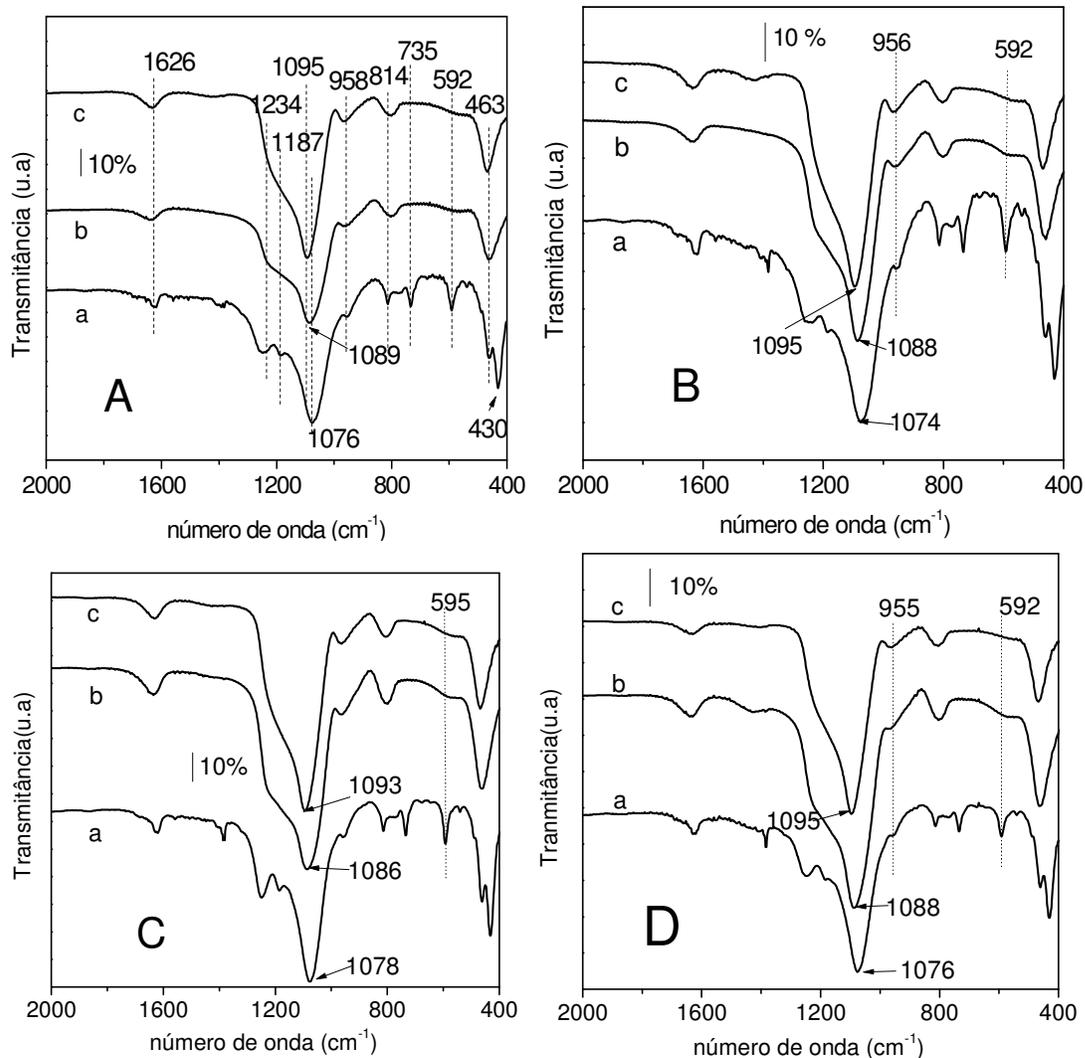


Figura 28: Espectros de infravermelho das amostras [V,Al]-PREFER (espectros *a*) e dos materiais esfoliadas [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros *b*) e [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros *c*). **(A)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) **(B)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) **(C)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e **(D)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).

4.2.5.2 Ressonância Magnética Nuclear com Rotação no Ângulo Mágico (MAS-RMN).

4.2.5.2 A- Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

A interação a curto alcance dos átomos de silício foi verificada por ^{29}Si -MAS-RMN, os espectros são observados na Figura 29. Os espectros dos respectivos precursores lamelares são apresentados nos espectros *a*. Para efeito de comparação, foi feito o espectro do zeólito ferrierita sem vanádio (espectros *b*). Por fim, os espectros *c* e *d* correspondem as amostras esfoliadas [V,Al]ITQ-6(B) e (A), respectivamente.

Na Figura 29 espectros *a*, observa-se que os espectros dos precursores lamelares apresentam picos estreitos e bem definidos correspondentes às espécies Q_3 e Q_4 . Essas ressonâncias são coerentes com aquelas já observadas anteriormente na primeira síntese do precursor lamelar, PREFER, sem a presença de vanádio.¹⁴

As ressonâncias correspondentes aos sítios Q_3 Si(1OH) e Q_3 Si(4Si) são observadas em -103 e -105 ppm.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ Por outro lado, os sinais observados em -109, -111, -113 e -115 ppm, correspondem todos à população Q_4 Si(4Si) localizados em sítios cristalográficos diferentes.

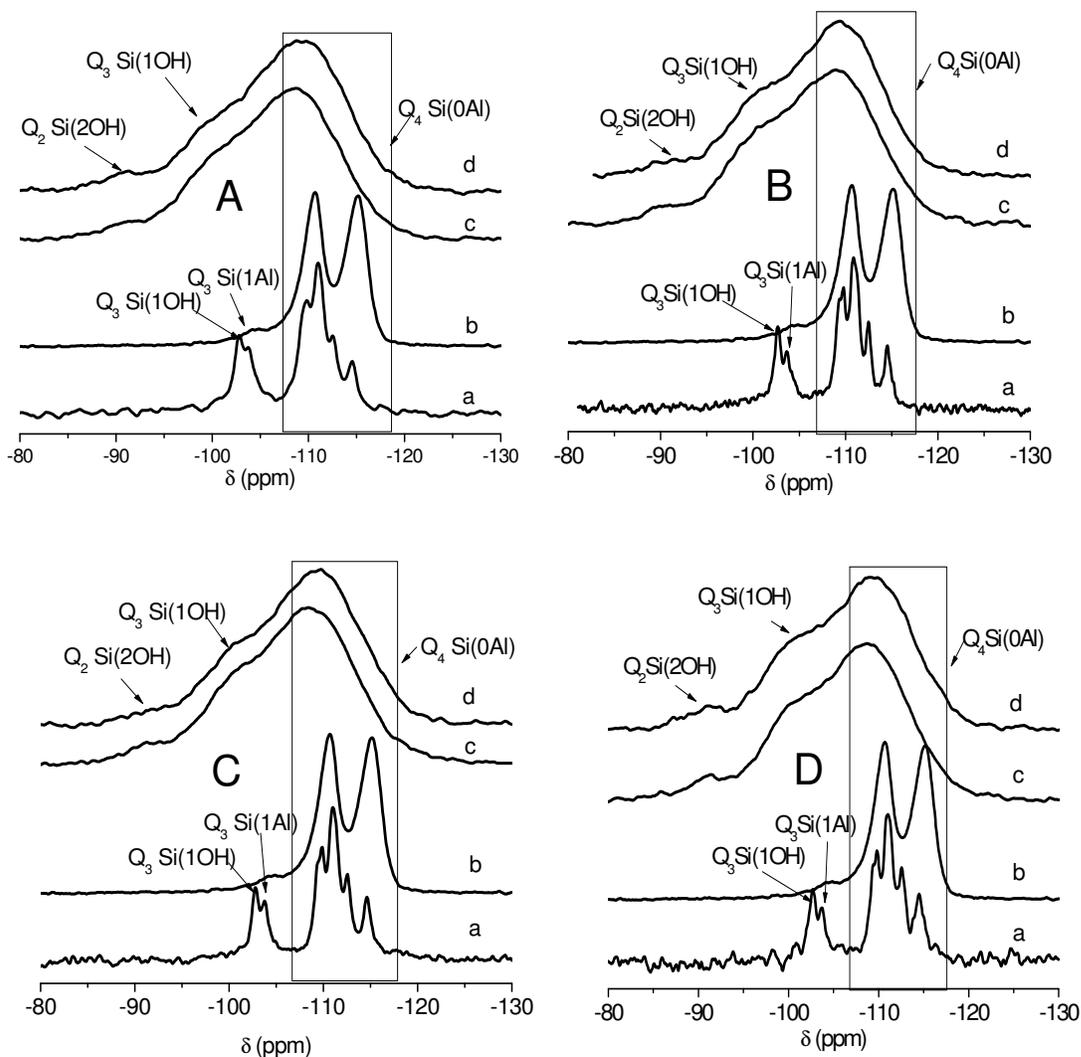


Figura 29: Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN das amostras [V,Al]-PREFER (espectros a), zeólito ferrierita (espectros b) e das estruturas esfoliadas[V,Al]-ITQ-6(B) (espectros c) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros d). **(A)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) **(B)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) **(C)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e **(D)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).

O espectro *b* corresponde ao zeólito ferrierita apresenta duas ressonâncias bem definidas correspondentes às espécies Q_4 devido aos sítios cristalográficos bem definidos característicos da estrutura tridimensional da ferrierita.¹⁴ Esses resultados mostram que a calcinação resulta na forte diminuição da população Q_3 , indicando que ocorreu a condensação das lamelas formando uma estrutura zeolítica organizada e altamente cristalina.

No que diz respeito aos espectros das amostras esfoliadas, [V,Al]-ITQ-6(B) e [V,Al]-ITQ-6(A), espectros *c* e *d*, respectivamente, observam-se bandas alargadas e mal definidas como consequência da esfoliação e diminuição da cristalinidade.¹³ Sinais correspondendo às espécies Q_3 aparecem como o ombro em torno -100 ppm, indicando a presença de grupos silanóis Si(1OH). As espécies dissilanol são verificadas com ressonância em aproximadamente -90 ppm, sugerindo a predominância desses grupos nos materiais finais que são característicos da composição da superfície e bordas das estruturas esfoliadas.^{8,20} Sendo assim, como já observado por difração de raios-X e na análise das propriedades texturais, os resultados de ^{29}Si -MAS-RMN confirmam a esfoliação dessas estruturas, bem como mostram a diferença em relação a um material tridimensional que apresenta picos estreitos e bem definidos indicando alta cristalinidade, enquanto que os sólidos esfoliados apresentam sinais alargados, típicos de sólidos com baixa cristalinidade e desorganização local.

4.2.5.2 B-Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

A estrutura local dos átomos de Al foi observada por ^{27}Al -MAS-RMN. Os espectros dos materiais precursores (espectros *a*) e dos seus respectivos derivados esfoliados (espectros *b* e *c*) são apresentados na Figura 30.

Os precursores lamelares apresentam dois sinais em 0 e 54 ppm. Esses sinais já foram atribuídos anteriormente e são devidos à presença de Al octaédricos e tetraédricos.¹¹⁰

O sinal em 0 ppm pode ser atribuído a uma extra-fase ou devido ao fácil acesso dos sítios tetraédricos pelas moléculas de água após exposição à atmosfera.¹¹¹⁻¹¹² É possível que os átomos de alumínio no material [V,Al]-PREFER ficam expostos e portanto, uma grande parte desses átomos podem ser facilmente hidratados, conduzindo a sítios de Al octaédricos de diversas distorções, produzindo ressonâncias largas em torno de 0 ppm, como se pode verificar nos espectros de ²⁷Al-MAS-RMN das amostras precursoras. Outra observação importante está relacionada com as diferentes intensidades dos sinais em 0 ppm nas amostras lamelares. Isso pode ser atribuído aos diferentes níveis de distorção dos sítios causando diferentes graus de hidratação dessas espécies. Com relação às amostras esfoliadas por tratamento alcalino, [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros *b*), observa-se a presença de Al octaédrico, porém, de menor intensidade em relação ao precursor. Uma exceção é a amostra da Figura 30D, onde o sinal em 0 ppm do precursor está praticamente ausente e a intensidade do Al octaédrico da amostra deslaminada é maior. Além disso, esses sinais apresentam ressonâncias mais estreitas, indicando a mobilidade dos átomos de Al, produzindo espécies hidratadas de maior simetria, típico de materiais extra rede. Portanto, nas amostras esfoliadas em meio alcalino, é provável que espécies octaédricas fora da estrutura zeolítica tenham sido formadas, como consequência das drásticas condições usadas durante o processo de esfoliação que acarretam na remoção do Al da estrutura.

Os sólidos esfoliados por tratamento ácido, [V,Al]-ITQ-6(A), apresentam comportamento totalmente diferente ao observado anteriormente. Nessas amostras, os seus espectros de ²⁷Al-MAS-RMN apresentam a predominância do sinal de Al octaédrico. Nesse caso, como discutido para o [V,Al]-ITQ-6(B), possivelmente, essas espécies octaédricas correspondam àquelas localizadas fora da rede. Isso é plausível, uma vez que a adição de ácido causa a precipitação das espécies solubilizadas durante a esfoliação, na superfície do material, o que explica a maior população de Al octaédrico nas amostras [V,Al]-ITQ-6(A).

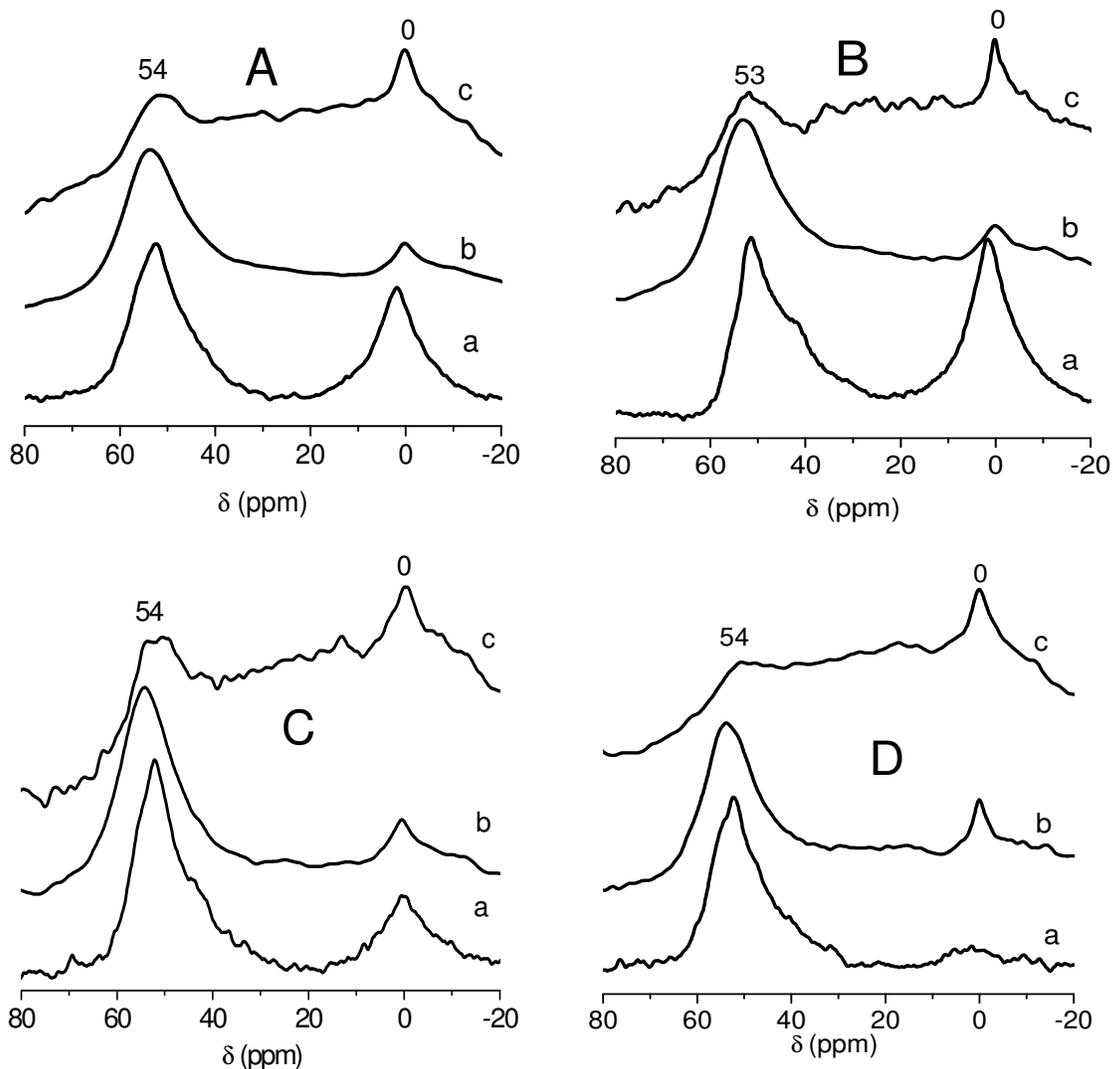


Figura 30: Espectros de ^{27}Al -MAS-RMN das amostras [V,Al]-PREFER (espectros *a*) e dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros *b*) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros *c*). **(A)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) **(B)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) **(C)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e **(D)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).

Como já observado para as amostras [V,Al]-ITQ-18, também se observa a presença de sítios de Al tetraédrico nos materiais [V,Al]-ITQ-6, responsáveis pelos sítios ácidos de Bronsted e podem ser interessantes em processos catalíticos.

4.2.5.2 C-Ressonância Magnética Nuclear de ^{51}V

A Figura 31 apresenta os espectros de ^{51}V -MAS-RMN das amostras precursoras [V,Al]-PREFER (espectros *a*), bem como os de seus derivados esfoliados [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros *b*) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros *c*). A observação é que dependendo do tipo de procedimento usado na esfoliação, os sítios de vanádio, bem como a sua distribuição, são fortemente afetados.

Os espectros dos precursores lamelares, apresentam comportamentos similares, com sinais entre -625 a -640 ppm correspondentes aos sítios de vanádio tetraédricos com maior grau de distorção.^{41,114}

As amostras obtidas após o tratamento em ultra-som, seguido de calcinação, [V,Al]-ITQ-6(B), espectros *b*, apenas um sinal é observado entre -625 e -640 ppm. Esse sinal já foi discutido e atribuído à presença de sítios tetraédricos isolados de V^{5+} localizados na estrutura do material. Portanto, para a amostra deslaminada em meio alcalino, observa-se que os sítios de vanádio são similares ao da amostra [V,Al]-PREFER.

Por outro lado, após a adição de ácido até $\text{pH} < 2,0$, seguido de calcinação, obtém-se a amostra [V,Al]-ITQ-6(A). O espectro de ^{51}V -MAS-RMN dessas amostras, espectros *c*, Figura 31, apresentam dois principais picos em -507 e -520 ppm. Esses dois sinais ocorrem devido à presença de espécies octaédricas de vanádio em uma fase extra, precipitado pela adição de ácido durante o processo de esfoliação.^{39,112,115-117}

Para confirmar essas observações, foi feito um estudo com uma amostra deslaminada [V,Al]-PREFER de razão molar do sólido final de Si/Al=88 e Si/V=111.¹⁰⁹ Essa amostra não fará parte dos testes catalíticos e servirá de referência para alguns estudos, pois as condições de esfoliação dessa amostra, tais como o tempo de tratamento em ultra-som e adição de ácido foram similares aos materiais aqui estudados.

O material resultante, decorrente da esfoliação dessa amostra de referência em meio ácido (pH<2,0) seguido de calcinação (Figura 31E, espectro *a*), cuja coloração é amarelo-alaranjado, foi trocado ionicamente com uma solução de NaNO₃ de concentração 0,1 mol/L por 24 h a 60 °C. O espectro de ⁵¹V-MAS-RMN desse sólido obtido é apresentado na Figura 31E, espectro *b* e não mais se observa a presença das bandas em -500 e -520 ppm e a coloração resultante do sólido é branca. Isso indica que essas espécies estão depositadas fora da rede do material e podem ser facilmente trocadas.

Outra observação geral e importante a ser notada, é a ausência do sinal em -625 ppm na maioria das amostras ácidas. Essas bandas estavam presentes em todas as amostras [V,Al]-ITQ-18(A), sobrepostas com as bandas laterais. Isso indica a presença quase que exclusiva de vanádio octaédrico precipitado pela adição de ácido nos sólidos [V,Al]-ITQ-6(A), mostrando que esses materiais apresentam contribuição extensiva de material amorfo, já relatadas nas discussões de análise elementar e medidas de porosidade.

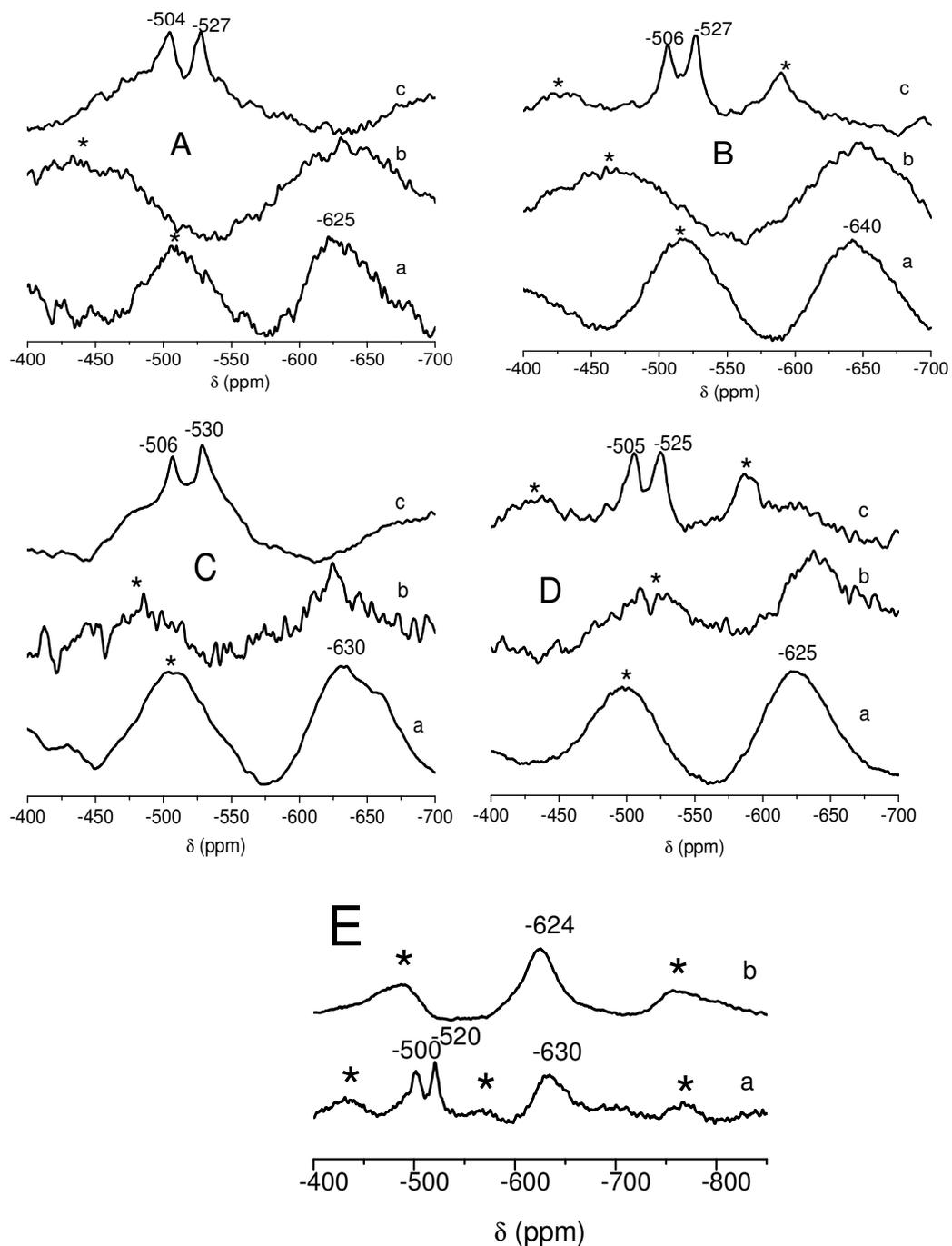


Figura 31: Espectros de ^{51}V MAS-RMN das amostras [V,Al]-PREFER (espectros a) e das amostras esfoliadas [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros b) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros c). **(A)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) **(B)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) **(C)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) **(D)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) **(E)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225).

Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223), **(D)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146) e **(E)** amostra de referência [V,Al]-ITQ-6(A), espectro *a* e a mesma trocada com solução de NaNO₃ 0,1 mol/L, 60°C, 24h .

Portanto, os diferentes procedimentos usados na esfoliação, criam diferentes sítios de vanádio apresentando distribuições distintas de seus sítios. As amostras derivadas a partir do procedimento em meio alcalino são constituídas somente por espécies de vanádio tetraedricamente coordenados na estrutura, enquanto que as amostras que sofreram a adição de ácido apresentam quase que exclusivamente espécies octaédricas de vanádio depositadas fora da rede do material.

4.2.6. Espectroscopia na região do UV-Vis

A espectroscopia na região do UV-Vis confirma as observações feitas através da espectroscopia de ⁵¹V-MAS-RMN. Os espectros de UV-Vis das amostras precursoras (espectros *a*) e seus derivados esfoliados, [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros *b*) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros *c*) bem como das amostras trocadas ionicamente com cátions Na⁺ (espectros *d*) são apresentadas na Figura 32.

Bandas em 215, 270 e 340 nm são observadas nos espectros dos precursores lamelares, [V,Al]-PREFER. Essas absorções já foram observadas no precursor [V,Al]-Nu-6(1) e são consistentes com as absorções de transferência de carga (O→V⁵⁺) das espécies tetraédricas de vanádio, com diferentes graus de distorção.^{35,104,107} A fonte de vanádio usada também foi o sal vanadila e, portanto, contém íons V⁴⁺. A presença principalmente de V⁵⁺ nos produtos indica que muitos dos íons V⁴⁺ são oxidados a V⁵⁺ durante o tratamento hidrotérmico para a síntese do precursor. As amostras resultantes são verdes, sugerindo que algumas espécies VO²⁺ ainda estão presentes nas amostras após o preparo. Nenhuma

banda é observada em torno de 600 nm que poderia ser atribuída a transição d-d que confirme a presença de VO^{2+} . Entretanto, devido à intensidade da banda de transição d-d ser baixa em comparação com as bandas de transferência de carga, a ausência dessa banda nas amostras não descarta a presença dessas espécies.

As amostras obtidas por tratamento alcalino, [V,Al]-ITQ-6(B), espectros *b*, apresentam de bandas com menor intensidade em relação as amostras precursoras devido ao menor teor de vanádio, já verificado por análise elementar. Também, a banda em 270 nm que se refere aos sítios de vanádio menos distorcidos aumenta, enquanto que aquela em 215 nm atribuído aos sítios mais distorcidos diminui em relação ao primeiro. Essas amostras são brancas após a calcinação e permanecem com essa cor após a exposição à atmosfera indicando que o vanádio está na estrutura do material, sem se coordenar à água. A presença majoritária do sinal em 270 nm nas amostras básicas pode ser interessante em Catálise, pois essas espécies de vanádio tem menor grau de distorção e são mais redutíveis, portanto são potencialmente as mais ativas nos processos redox.³⁵

Diferentemente, a amostra obtida após adição de ácido e calcinação exhibe uma banda intensa em aproximadamente 400 nm e desenvolve coloração amarela em poucos instantes após exposição à atmosfera (espectros *c*), igualmente observado para os materiais [V,Al]-ITQ-18(A). A banda em 400 nm está geralmente associada com a coordenação de água com os sítios de V^{5+} criando assim, sítios octaédricos a partir de uma fase extra.^{39,115-116} É importante mencionar que a banda em 330 nm não é mais observada e provavelmente está mascarada pelas bandas largas em torno de 400 nm e 275 nm, respectivamente.

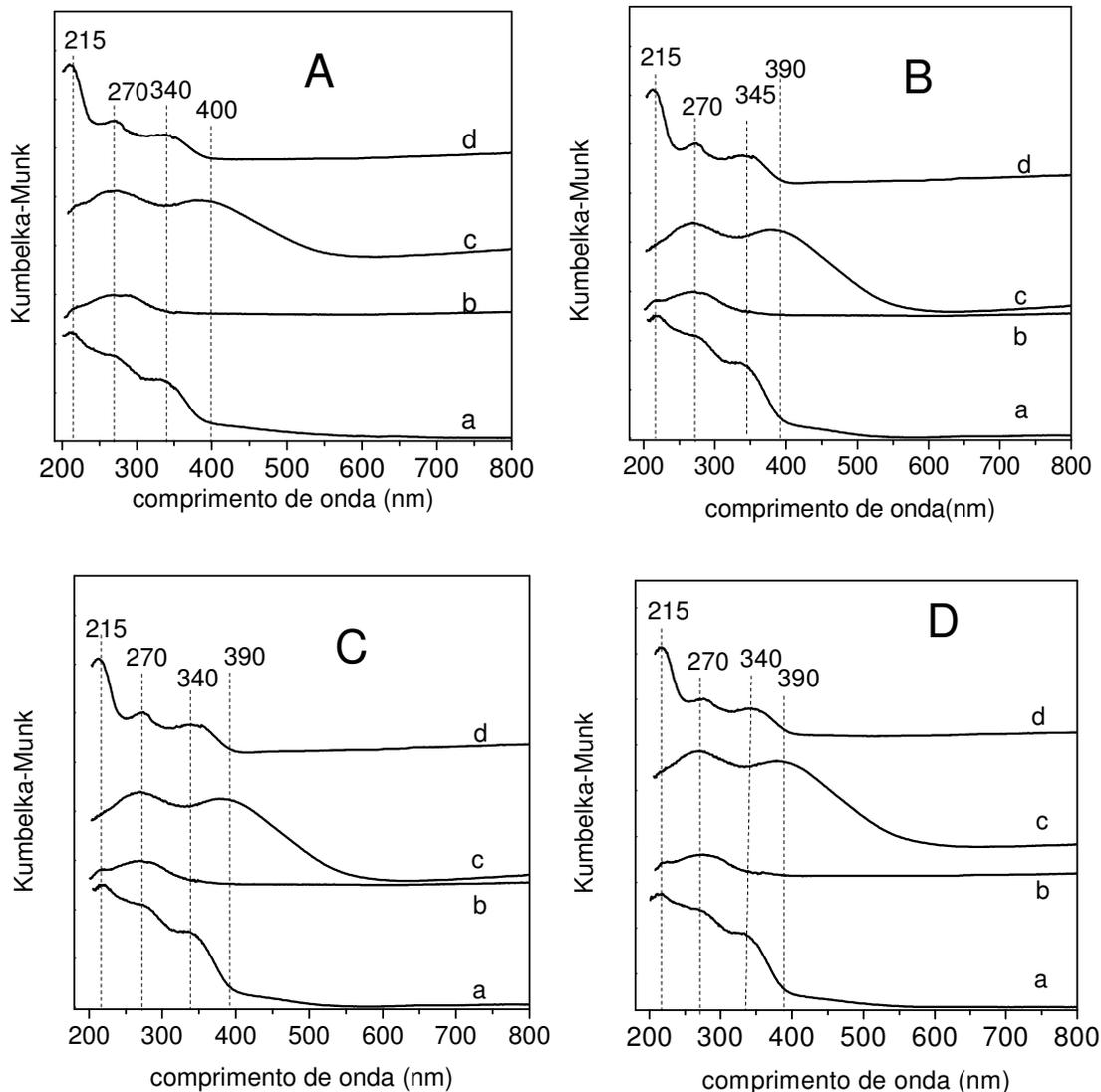


Figura 32: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-PREFER (espectros *a*) e dos sólidos esfoliados [V,Al]-ITQ-6(B) (espectros *b*) e [V,Al]-ITQ-6(A) (espectros *c*) além dos materiais trocados com NaNO_3 (espectros *d*). **(A)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=168, Si/V=217), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=48, Si/V=5110) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=642, Si/V=158) **(B)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=117, Si/V=260), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=32, Si/V=7009) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=333, Si/V=225) **(C)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=259, Si/V=328), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=38, Si/V=3186) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=464, Si/V=223) e **(D)** [V,Al]-PREFER (Si/Al=321, Si/V=216), [V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al=59, Si/V=3402) e [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428, Si/V=146).

Para confirmar as observações acima, as amostras [V,Al]-ITQ-18(A) foram trocadas ionicamente com uma solução aquosa de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ por 24h a 60°C . Os espectros das amostras trocadas não mais apresentam a banda em 400 nm e são brancas. Essas observações indicam uma fase fora da rede que podem ser adequadamente trocadas ionicamente e possivelmente, correspondem às espécies catiônicas de vanádio com menor grau de distorção como verificado anteriormente por Sivasanker¹¹⁷ e também nas amostras [V,Al]-ITQ-18(A). A distribuição das espécies representadas pelas bandas em 215, 270 and 335 nm se altera, sugerindo que o tratamento ácido causa algumas modificações no ambiente dos sítios de vanádio.

Assim, como já observado por ressonância magnética nuclear do núcleo de vanádio, a espectroscopia por UV-Vis mostra que as espécies derivadas do tratamento em meio alcalino, [V,Al]-ITQ-6(B), apresentam sítios de vanádio tetraédrico isolados na estrutura, enquanto que as amostras [V,Al]-ITQ-6(A) apresentam vanádio depositado fora da rede que podem ser facilmente trocadas ionicamente e portanto devem ser catiônicas.

4.2.7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)

Até o momento, só foram caracterizados o ambiente local dos átomos de V^{5+} , através das técnicas de ^{51}V -MAS-RMN e por espectroscopia na região do UV-Vis. Dessa forma, não foi possível determinar as espécies de V^{4+} , mesmo que por UV-Vis, pois a banda de transição d-d é de intensidade muito baixa. Além disso, parece que o teor do núcleo paramagnético é baixo, o que torna difícil sua detecção por essa técnica. Sendo assim, utiliza-se a espectroscopia de ressonância paramagnética para a melhor compreensão dos sítios dos íons paramagnéticos V^{4+} . Novamente, a amostra de referência discutida nos resultados de ^{51}V -MAS-RMN será utilizada. Essa amostra foi sintetizada em meio da mistura HF/ NH_4F e, portanto, nas mesmas condições de síntese da amostra (Si/Al=259, Si/V=328).

Essa amostra é verde, cor igualmente observada nas demais amostras aqui apresentadas e sugere a presença de V^{4+} . O espectro de EPR do material precursor [V,Al]-PREFER é apresentado na Figura 33A, espectro *a*. O espectro é caracterizado por um intenso sinal com estrutura hiperfina devido às espécies paramagnéticas de V^{4+} e correspondem às espécies isoladas, imóveis e bem dispersas dos íons vanadila VO^{2+} em um campo cristalino simétrico,^{47,113,118-122} provavelmente numa coordenação octaédrica. Como já discutido no caso do [V,Al]-Nu-6(1), os íons de V^{4+} tetraédricos só podem ser detectadas por EPR a -196°C devido ao curto tempo de relaxação^{119,121,123}

O material [V,Al]-PREFER(B), nesse caso obtido após expansão por 22h/95°C seguido por tratamento em ultra som por 1h, espectro *b*, exibe um sinal fraco de EPR (veja espectro expandido na Figura 33B). Como observado para o material [V,Al]-Nu-6(1)(B), a intercalação a elevadas temperatura e pH também causa oxidação a V^{5+} no material [V,Al]-PREFER.

O sólido [V,Al]-ITQ-6(B) é gerado após a calcinação do material [V,Al]-PREFER(B). O espectro de EPR dessa amostra, Figura 33A, espectro *c*, exibe uma nova estrutura hiperfina devido às espécies isoladas e bem dispersas dos íons V^{4+} . Esse resultado indica que o teor das espécies paramagnéticas aumentou com o aquecimento, igualmente ao observado para a formação do material esfoliado [V,Al]-ITQ-18(B). Do mesmo modo, para a geração do [V,Al]-ITQ-6(B), o mesmo comportamento pode ser atribuído, onde as moléculas orgânicas presentes podem participar de reações de oxidação-redução durante a calcinação, através da redução das espécies de V^{5+} a V^{4+} .

Na amostra [V,Al]-PREFER(A), similar ao comportamento da amostra [V,Al]-PREFER(B), um sinal fraco de EPR é observado (Figura 33 A, espectro *d*, ou Figura 33B, espectro *d* expandido). Após a calcinação, o material [V,Al]-ITQ-6(A) é obtido e apresenta um sinal forte de EPR como se pode verificar no espectro *e*, porém, sem estrutura hiperfina. A presença desse largo sinal sugere a

alta concentração local de spin dos cátions VO^{2+} devido a alguma migração de espécies V^{5+} , provavelmente fora da rede. Isso foi confirmado através da troca iônica com a solução de $NaNO_3$ onde o sinal de EPR da Figura 33A, espectro *f* ou Figura 33B, espectro expandido, apresenta perfil diferente daquele encontrado na amostra [V,Al]-ITQ-6(A), exibindo sinal EPR de baixa intensidade e estrutura hiperfina mal definida. Destaca-se que esse comportamento é similar ao observado no espectro de EPR da amostra [V,Al]-ITQ-18(A), mostrando características similares desses materiais. Isso confirma que o sinal largo de EPR da amostra deslaminada através do tratamento ácido é devido às espécies de vanádio depositadas fora da rede.

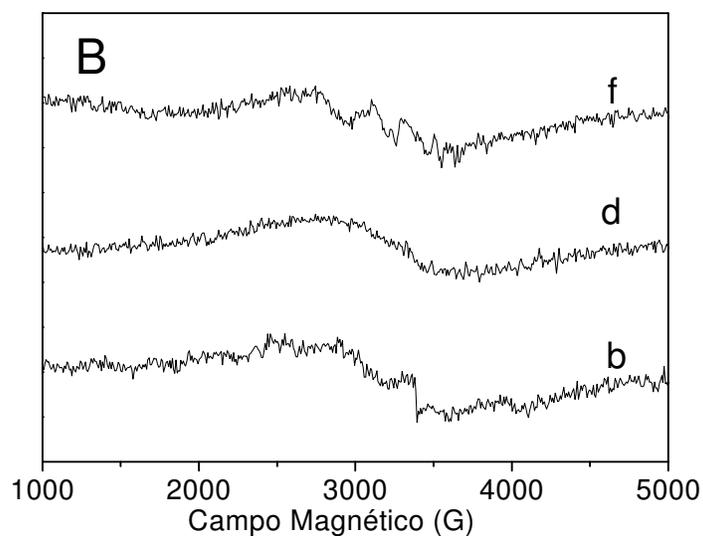
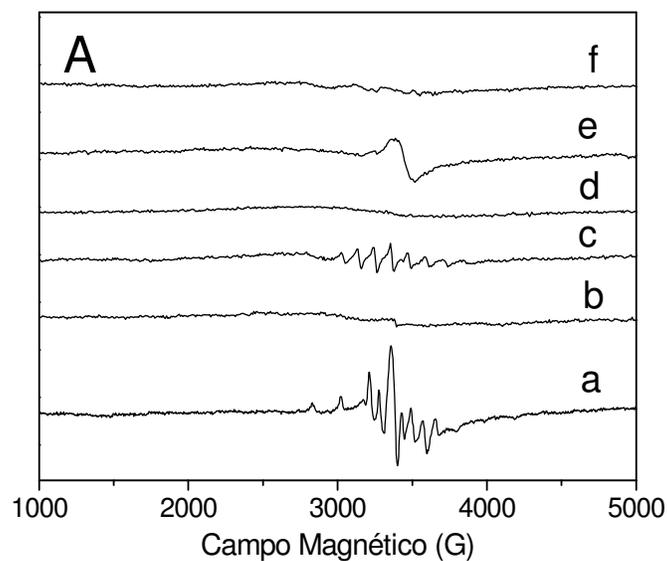


Figura 33: Espectros de EPR da amostra [V,Al]-PREFER (Si/Al=88,Si/V=111) e de seus derivados após cada etapa de esfoliação, **(A)** (a) precursor lamelar, (b) após expansão e ultra-som, [V,Al]-PREFER(B) (c) após ultra-som e adição de ácido, [V,Al]-PREFEER(A) (d) [V,Al]-ITQ-6(B) (e) [V,Al]-ITQ-6(A) e (f) [V,Al]-ITQ-6(A) trocado iônica com Na⁺. **(B)** Espectros expandidos por razões gráficas.

Sub-capítulo 4.3

A Questão do Acesso: Reação de Desidratação da Xilose

4.3.1. Reação de Desidratação da Xilose com [V,Al]-Nu-6(2) e [V,Al]-ITQ-18(A) e (B)

Uma das questões centrais desta Tese é verificar se os processos de esfoliação produzem realmente materiais onde os sítios cataliticamente ativos estão mais disponíveis para moléculas mais volumosas enquanto mantêm a atividade dos sítios zeolíticos.

Para verificar a questão do acesso, foi realizado o teste catalítico de desidratação de xilose, uma molécula com diâmetro de 0,68 nm, ao longo do maior eixo e, portanto, maior que os poros do zeólito Nu-6(2) - 0,32 x 0,43 nm e 0,24 x 0,48 nm, nos dois canais de 8 membros.⁶⁵ Essa diferença torna a reação um modelo adequado para a caracterização da acesso aos sítios ácidos do material esfoliado aqui apresentado *versus* o zeólito tridimensional.

Como já observado no Esquema 2, diversas reações paralelas ocorrem na conversão da molécula de xilose, formando vários subprodutos e, conseqüentemente, conduzindo a uma menor seletividade a furfural. Catalisadores contendo sítios básicos favorecem reações de isomerização e degradação da xilose em ácidos orgânicos, respectivamente. Por outro lado, os intermediários formados na desidratação da xilose, podem sofrer reações de fragmentação e até mesmo reagir com o furfural formado, originando resinas⁶⁵⁻⁶⁶ que podem ser facilmente visualizadas pelo surgimento de uma tonalidade marrom durante reação. Esses produtos englobam gliceraldeídos, piruvaldeídos, glicolaldeídos, acetol, ácido láctico, dentre outros.⁷²

Assim, foram utilizados nessa reação, os zeólitos tridimensionais H-Nu-6(2) e as amostras H-[V,Al]-ITQ-18(A), trocados com NH₄Cl seguido de calcinação, ou seja, amostras na forma ácida, além dos materiais [V,Al]-ITQ-18(B), que já são produzidos na forma ácida.

A troca iônica se fez necessária por diversos motivos. O material [V,Al]-Nu-6(2) apresenta sódio como compensador de carga e, portanto, não tem as características ácidas necessárias. A amostra derivada do tratamento ácido, [V,Al]-ITQ-18(A), apresenta material extra rede. Sendo assim, a troca iônica garante que as espécies que realmente contribuem no processo catalítico sejam provenientes da estrutura do material. Vale lembrar que nos resultados aqui apresentados, os valores de razões molares Si/Al e Si/V entre parênteses são aqueles obtidos por análise elementar antes da troca iônica.

O sistema reacional usado é bifásico (água + tolueno), a desidratação da xilose ocorre na fase aquosa, enquanto que o furfural formado é extraído para a fase orgânica, minimizando assim o contato do produto com o meio reacional. Aliado a essas condições, usou-se atmosfera de N₂, com o intuito de se evitar o contato com o ar, o que contribuiria para a polimerização e oligomerização do furfural, formando resinas furânicas e diminuindo a seletividade do produto de desidratação da pentose.

Os resultados de conversão de xilose e seletividade a furfural obtidos após 1h de reação a 140 °C são apresentados nas Figuras 34 e 35, respectivamente. É importante frisar que essa temperatura é uma das menores utilizadas na literatura, enquanto que o tempo de reação foi escolhido visando obter uma primeira avaliação global do grande número de amostras preparadas nesse trabalho. Dessa forma, deve-se ter em mente que tais condições não foram otimizadas visando o processo catalítico em si com base no rendimento a furfural, mas sim permitir avaliar o acesso de moléculas volumosas aos sítios superficiais disponíveis nos materiais esfoliados. A partir desses resultados preliminares, algumas amostras foram estrategicamente selecionadas e estudadas em maior profundidade.

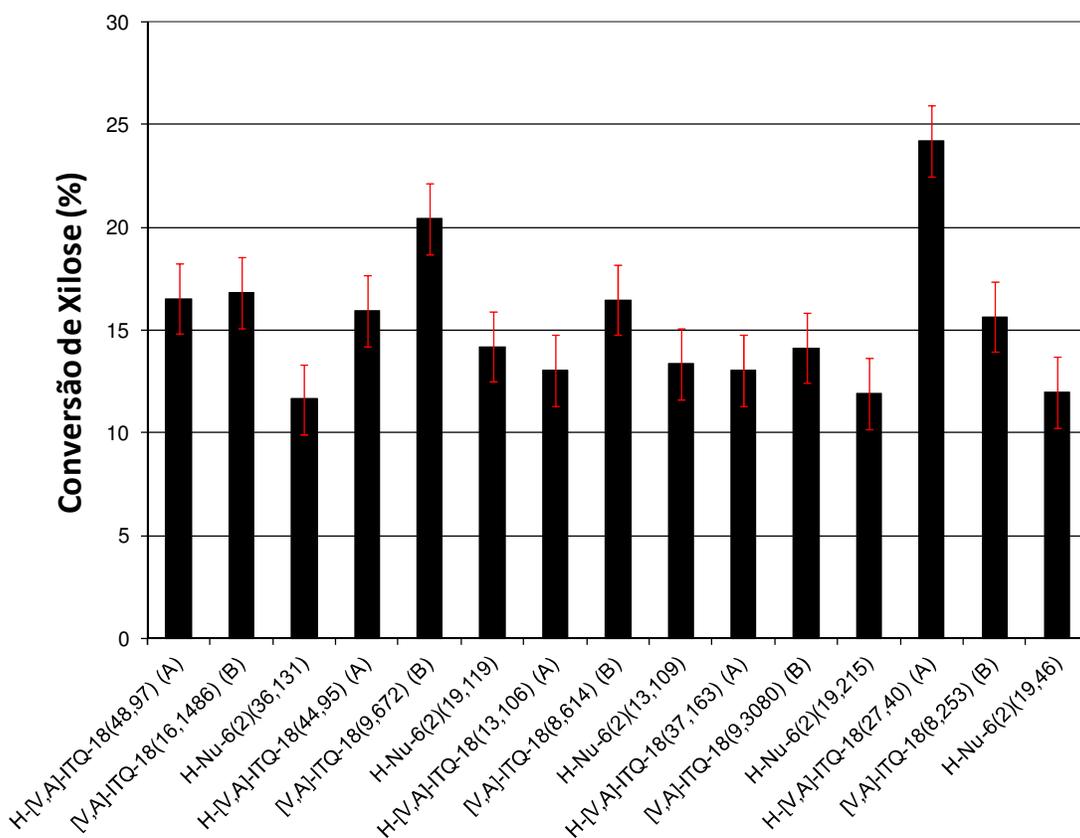


Figura 34: Conversão de xilose após 1h de reação a 140°C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-Nu-6(2) e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-18(B) e H-[V,Al]-ITQ-18(A).

Os resultados de conversão da Figura 34 mostram que os materiais esfoliados possibilitam o acesso da molécula de xilose aos sítios ácidos quando comparados ao material tridimensional, resultando em conversões mais elevadas. Em alguns casos, não há diferença de atividade em relação aos zeólitos 3D. Outra observação é que os sólidos [V,Al]-ITQ-18(B), em geral, são os mais ativos. A ordem de atividade global, medida aqui pela conversão, parece não depender da composição química real. Isso só é válido para as amostras derivadas do tratamento alcalino, pois não temos resultados de análise elementar dos sólidos trocados com NH_4Cl , porém, espera-se que a mesma tendência deva ser seguida

nessas amostras, que pode ser apenas o acesso da molécula de xilose aos sítios ácidos das estruturas esfoliadas.

É interessante notar que a diferença de atividade entre as amostras esfoliadas e os zeólitos, quando observadas, não são tão grandes quanto poderia ser esperado naturalmente, visto que os materiais esfoliados apresentam áreas superficiais muito maiores do que a do respectivo zeólito. Esse comportamento pode estar associado à certa amorfização da lamela durante a esfoliação. É sabido que a esfoliação causa um aumento na população de silanóis já confirmado por infravermelho e ^{29}Si -MAS-RMN, além da diminuição das espécies em ponte $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$,²⁶ responsáveis pelos fortes sítios ácidos de Bronsted. Os grupos silanóis em maior proporção nos materiais esfoliados não são ácidos e, portanto, não podem ser comparados àqueles gerados pelas espécies em ponte e essa diferença na acidez dos materiais esfoliados e zeólitos 3D podem estar se refletindo no comportamento catalítico frente a desidratação da xilose.

A Tabela 9, apresenta os valores das atividades dos sólidos [V,Al]-ITQ-18(B) bem como as medidas de acidez obtidas através da adsorção e desorção da molécula de n-butilamina. As atividades foram medidas através do consumo de xilose dividido pela área externa dos catalisadores. Isso se fez necessário para se verificar a atividade intrínseca de cada catalisador. Por outro lado, as medidas de acidez foram feitas considerando a faixa de temperatura entre 150-500°C. Um fato interessante é que as duas amostras mais ativas foram aquelas com maiores valores de acidez e, assim, mostram que a esfoliação gerou diferentes sólidos com características ácidas distintas, que podem estar influenciando no comportamento final dos catalisadores.

Tabela 9: Atividade dos catalisadores e medidas de acidez por n-butilamina.

[V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al,Si/V)	Atividade ($\mu\text{mol/h.m}^2$)	Acidez ($\mu\text{mol.m}^2$)
(9,672)	6,51	1,86
(8,614)	6,51	2,38
(9,3080)	4,02	1,16
(16,1486)	3,54	1,33
(8,253)	3,62	1,36

Como já citado anteriormente, a tendência observada é que as amostras esfoliadas em meio alcalino, ou seja, [V,Al]-ITQ-18(B), apresentaram conversão ligeiramente maior frente as demais, sendo a única exceção a amostra H-[V,Al]-ITQ-18(A)(27,40) que apresentou maior conversão. Essa elevada conversão pode indicar que, nesse material, existe uma maior concentração de material extra-rede contribuindo na atividade do catalisador, visto que após a troca iônica, a amostra ainda apresentou uma tonalidade amarela, típica de sítios de vanádio extra rede. Portanto, seria razoável supor que ainda existam espécies ativas, fora da rede, que podem contribuir na reação.

A maior atividade das amostras [V,Al]-ITQ-18(B) frente às demais, pode estar relacionada à melhor organização desses materiais já que são derivados diretamente do precursor sem a interveniência de espécies extra-rede, como ocorre nas amostras [V,Al]-ITQ-18(A). Em dois casos, sempre para as amostras [V,Al]-ITQ-18(B), essas características conduziram a melhores seletividades a furfural, com valores interessantes e promissores em torno de 40% (Figura 35).

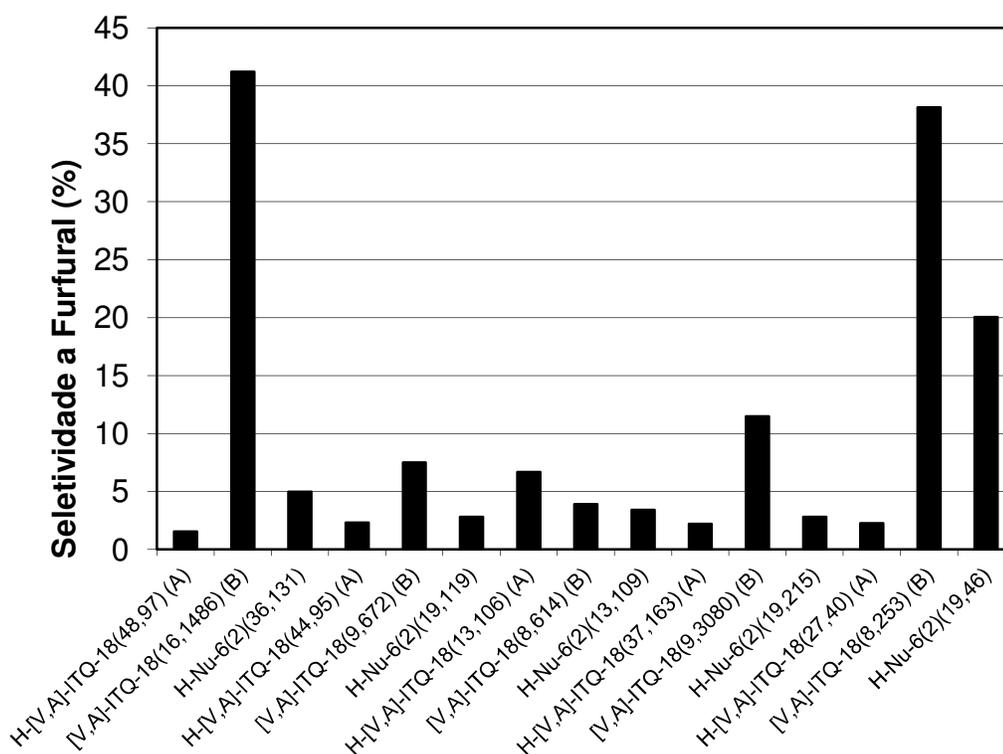


Figura 35: Seletividade a furfural após 1h de reação a 140 °C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-Nu-6(2) e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-18(B) e H-[V,Al]-ITQ-18(A).

Por outro lado, as demais amostras apresentaram baixas seletividades a furfural, o que pode ser atribuído à formação de subprodutos e reações sequenciais que levaram ao consumo do furfural que estaria sendo formado. Deve-se recordar que as condições reacionais não foram otimizadas e, portanto, é possível que a extração do furfural para a fase orgânica não seja a mais eficiente forma de separação do produto. Outra possibilidade, é que apesar de serem ácidos, esses sólidos podem não ter o tipo de sítio adequado à formação do furfural, levando a uma diversidade de intermediários e resultando em baixas seletividades, como se observa na Figura 35.

Em função dos resultados de conversão/seletividade, escolheu-se a amostra [V,Al]-ITQ-18(B)(8,253) para avaliar mais detalhadamente o comportamento ao longo do tempo e em conversões mais elevadas (Figura 36).

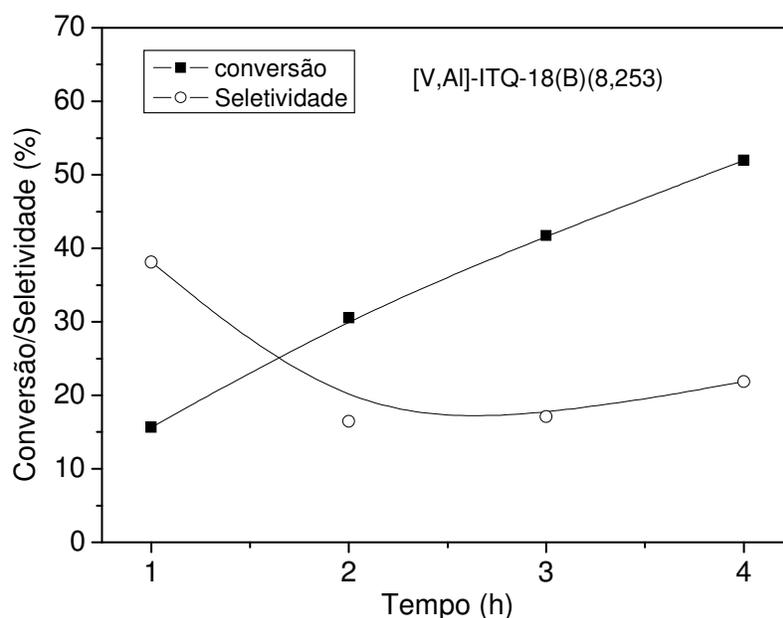


Figura 36: Conversão de xilose e seletividade a furfural em função do tempo.

Pode-se observar que a conversão aumenta continuamente com o tempo de reação, não apresentando sinais de desativação. Nesse curto intervalo, mesmo a temperatura relativamente baixa (140 °C) atingem-se níveis satisfatórios de conversão (~55%) quando comparados com valores da literatura,^{62,65} onde em alguns casos, a reação foi realizada sob temperatura mais elevada.⁶⁵ Esse resultado indica que esse material pode ser um potencial sistema para a produção de furfural via desidratação de xilose.

A seletividade inicial a furfural (1ª hora de reação) é expressiva (~40%), mas diminui com o tempo de reação. Esse comportamento está associado ao consumo de furfural por reações em série, formando, principalmente produtos de condensação, por exemplo, oligômeros e polímeros/resina.

Os testes em diferentes tempos de reação não foram feitos com todas as amostras, mas avaliaram-se outros dois materiais provenientes do tratamento em meio básico, [V,Al]-ITQ-18(B), escolhidos em função dos bons desempenhos apresentados por conversão e/ou seletividades. Os resultados de 4 h de reação são apresentados Figuras 37 e 38. As amostras (Si/Al=9, Si/V=672) e (Si/Al=16, Si/V=1486) mostram aumento de conversão de xilose com o tempo (Figura 37), seguindo a mesma tendência observada anteriormente na amostra [V,Al]-ITQ-18(B)(8,253). Nesses dois novos casos, porém, o incremento é menor, mostrando uma menor atividade global.

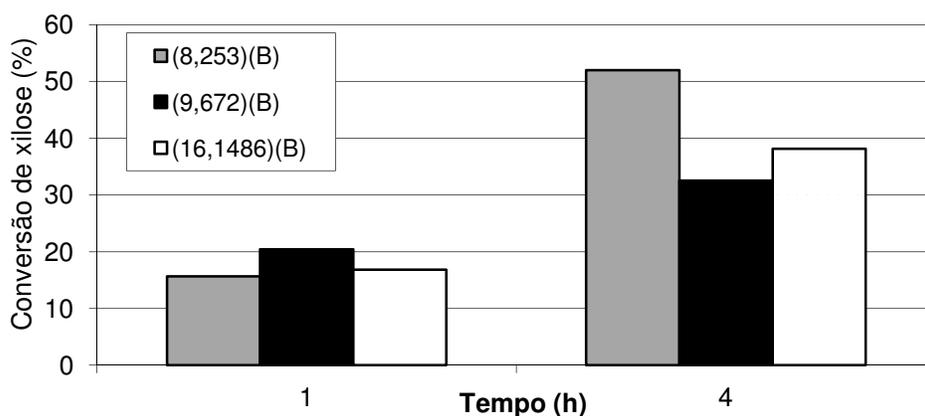


Figura 37: Conversão de xilose sob diferentes tempos de reação para amostras [V,Al]-ITQ-18(B).

No que diz respeito à seletividade, há uma diferença na tendência entre as amostras (Si/Al=8, Si/V=253) e (Si/Al=16, Si/V=1486) e o material (Si/Al=9, Si/V=672). Quando a seletividade a furfural é alta já no início, ela decresce com o tempo. Como discutido anteriormente, isso ocorre devido à formação de subprodutos de condensação do próprio furfural. Por outro lado, quando a seletividade inicial, após 1 h de reação é baixa, ~7% na amostra [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=9, Si/V=672), a seletividade a furfural livre cresce. Esse comportamento é

derivado da ausência de polimerização quando o furfural está mais diluído do meio reacional.

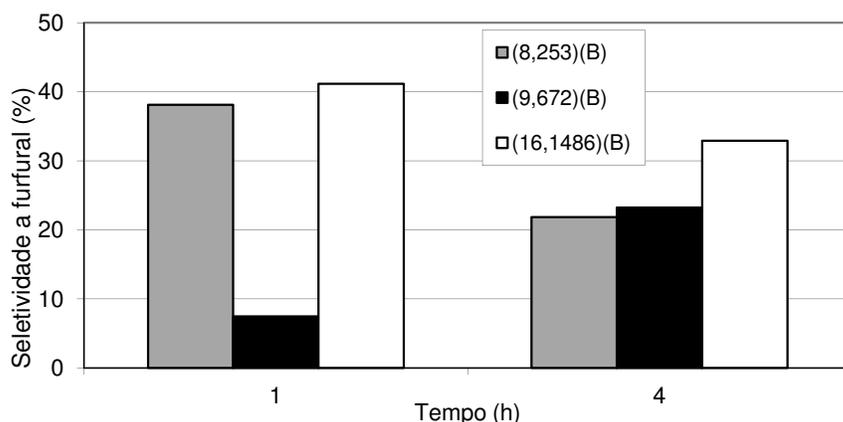


Figura 38: Seletividade a furfural sob diferentes tempos de reação com algumas amostras [V,Al]-ITQ-18(B).

Com o intuito de se verificar a estabilidade do catalisador, ou seja, a manutenção da atividade de seus sítios ácidos, foram feitas três reações sequenciais, sem retirar o catalisador do reator, somente substituindo a carga. Nesses casos, todos os testes foram reduzidos a uma hora de reação. O catalisador escolhido é o mesmo usado nos testes em maior tempo de reação, [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253). A diferença dos testes em maior tempo (até 4h) é que a carga é sempre renovada em cada ciclo. Observa-se, pelos valores de conversão que são apresentados na Figura 39, que a amostra é estável após três corridas subsequentes, sem indícios de desativação. As pequenas variações na conversão não devem ser consideradas como significativas, pois foram também observadas nos testes preliminares de reprodutibilidade do microreator. Deve-se ressaltar que não foi verificada perda de material na retirada da carga, que pudesse comprometer os resultados.

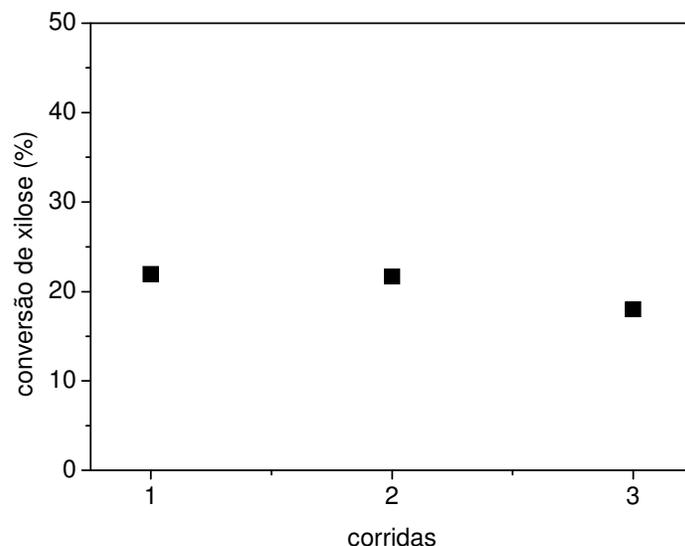


Figura 39: Teste de estabilidade do catalisador [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8, Si/V=253), após 3 corridas sequenciais e tempo de reação de 1 h para cada evento.

Nas amostras [V,Al]-ITQ-18(A) trocadas com NH_4Cl , foram feitos somente os testes para avaliar o comportamento geral desse conjunto de amostras. Isso foi conduzido dessa forma em função do tipo de amostra e sua não-reprodutibilidade na síntese, uma vez que esses materiais apresentam a precipitação de espécies extra rede, como observado por espectroscopia na região do UV-Vis e ^{51}V -MAS-RMN, decorrente do tratamento com HCl. Em função do desempenho catalítico apresentado, definiram-se duas amostras desse conjunto, H-[V,Al]-ITQ-18(44,95)(A) e a H-[V,Al]-ITQ-18(27,40) para testes por um período total de 4h. Os resultados dos testes da reação de desidratação da xilose são exibidos nas Figuras 40 e 41.

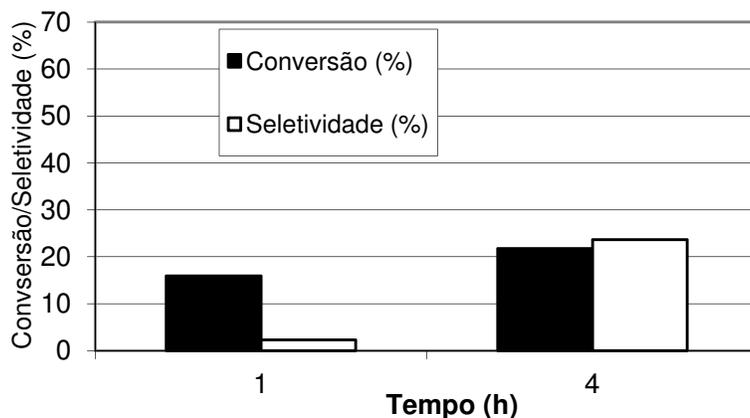


Figura 40: Conversão e seletividade em diferentes tempos de reação com a amostra H-[V,Al]-ITQ-18(44,95)(A).

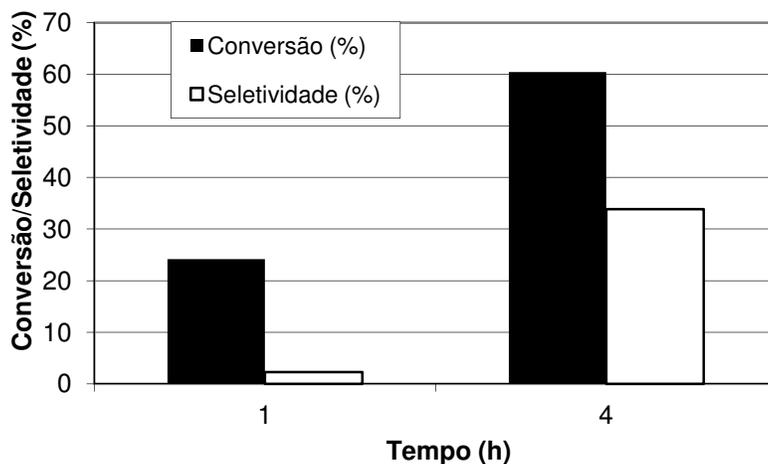


Figura 41: Conversão e seletividade em diferentes tempos de reação com a amostra H-[V,Al]-ITQ-18 (27,40)(A).

Verifica-se que a conversão aumenta com o tempo de reação com ambas as amostras (Figuras 40 e 41), seguindo a mesma tendência observada na reação com [V,Al]-ITQ-18(B)(8,253), ou seja, a conversão aumenta com o tempo de

reação não apresentando sinais de desativação. Novamente, o aumento na conversão, nesses dois casos, também é diferente, o que pode ser decorrente da natureza lamelar de cada sólido. De fato, o efeito da esfoliação pode afetar mais ou menos um sólido frente a outro produzindo materiais com diferentes graus de amorfização/esfoliação e, como consequência, naturezas diferentes de seus sítios ácidos, que se refletem no desempenho catalítico.

No que diz respeito à seletividade, resultados também exibidos nas Figuras 40 e 41, os valores aumentam, sendo coerentes com a baixa concentração inicial de furfural inibindo a formação dos subprodutos de condensação.

4.3.2. Reação de Desidratação da Xilose com [V,Al]-ferrierita e [V,Al]-ITQ-6 (A) e (B).

A questão do acesso nos materiais derivados do precursor [V,Al]-PREFER, também foi verificada através da reação de desidratação da xilose.

Como já discutido na seção anterior, a molécula de xilose (0,68 nm de diâmetro) é também maior que os poros do zeólito ferrierita, que apresenta dois canais de 8 e 10 membros de dimensões de 0,34 x 0,48 nm e 0,43 x 0,55 nm.¹²⁸ Embora essa diferença de tamanho de poros em relação à molécula de xilose torne a reação um modelo adequado à caracterização do acesso de moléculas volumosas aos sítios ácidos do material esfoliado, deve-se ressaltar que os poros da ferrierita são maiores do que a do zeólito Nu-6(2). Além disso, o valor de área superficial da ferrierita é bem maior do que a do Nu-6(2) e não muito menor em relação às amostras esfoliadas [V,Al]-ITQ-6. Sendo assim, como a diferença de atividade observada anteriormente nos testes catalíticos realizados com os materiais [V,Al]-ITQ-18 não foram tão diferentes daqueles obtidos em reações com os zeólitos 3D, é possível que nas reações com o grupo de materiais esfoliados

[V,Al]-ITQ-6, as conversões sejam ainda mais próximas daquelas observadas nas reações com o zeólito [V,Al]-ferrierita.

Para essa reação, analogamente aos materiais anteriores, foram utilizados os zeólitos tridimensionais ferrierita, H-[V,Al]-FER e as amostras H-[V,Al]-ITQ-6(A), trocados com NH_4Cl e calcinados, ou seja, na forma ácida, além dos materiais [V,Al]-ITQ-6(B), que estão na forma ácida após a esfoliação. A troca iônica se fez necessária pelas mesmas razões já descritas anteriormente. Os valores de razões molares Si/Al e Si/V das amostras, relatados entre parênteses, representam os valores obtidos por análise elementar, exceto no caso das amostras trocadas, porque os valores foram obtidos antes da troca iônica. As condições das reações catalíticas foram as mesmas descritas anteriormente, usando-se sistema bifásico água + tolueno.

Com base nos resultados de conversão apresentados na Figura 42, a questão do aumento do acesso aos sítios catalíticos no caso destes materiais não é tão óbvia. Os sólidos H-[V,Al]-ITQ-6(A) foram os mais ativos em todos os casos, exceto no primeiro conjunto de amostras onde as atividades do sólido esfoliado, H-[V,Al]-ITQ-6(A)(428,146), foi similar ao zeólito tridimensional, H-[V,Al]-FER(321,216).

Embora não haja evidências, é possível que os tipos de sítios ácidos presentes nesses sólidos sejam diferentes dos materiais derivados do precursor Nu-6(1) e, nesse caso, as amostras ácidas trocadas foram mais ativas.

O problema observado acima já foi objeto de um estudo usando os materiais SAPO-5 com canais 1D e dimensão 0,73 x 0,73 nm, SAPO-11 com sistemas de canais 1D 0,64 x 0,64 nm, além do material SAPO-40 com canais 2D e dimensões de 0,67 x 0,69 nm e 0,37 x 0,37 nm.⁷¹ Nesse trabalho o material SAPO-40 apresentou área BET de 640 m^2/g contra 300 e 270 dos materiais SAPO-5 e 11. Além disso, o SAPO-40 apresentou acidez de Bronsted + Lewis

quatro vezes maior, porém, sua atividade foi similar à do SAPO-5 e bem menor do que a do SAPO-11. Também neste estudo os autores não conseguiram correlacionar essa baixa atividade com as áreas e acidez dessas estruturas.

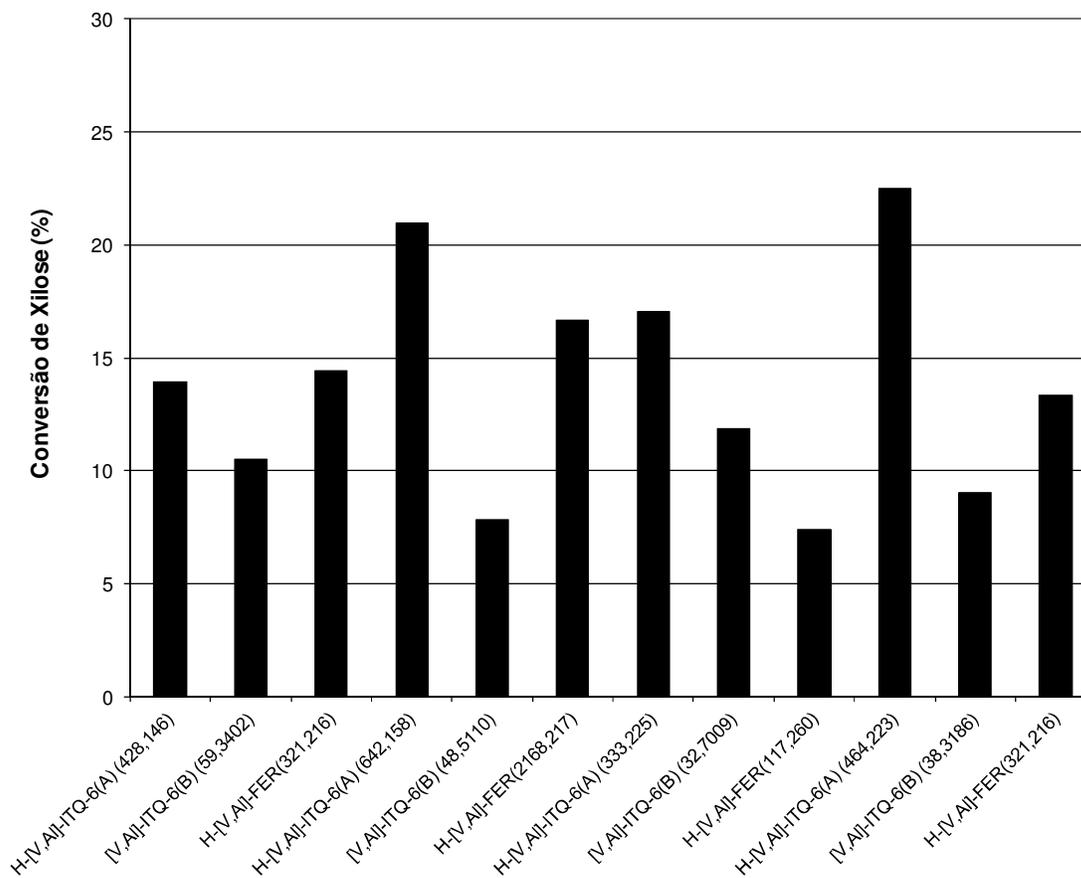


Figura 42: Conversão de xilose após 1h de reação a 140°C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-FER e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-6(B) e H-[V,Al]-ITQ-6(A).

A Tabela 10 expressa os resultados de atividade dos catalisadores, e novamente, foram medidas através do consumo de xilose dividido pela área dos catalisadores [V,Al]-ITQ-6(B), além das medidas de acidez calculada pela dessorção da molécula sonda n-butilamina. Diferentemente ao observado para os sólidos [V,Al]-ITQ-18(B), aqui, verifica-se valores muito próximos para as atividades dos catalisadores que foram confirmadas com as medidas de acidez,

apresentando valores similares entre as amostras. Esses resultados mostram que, para esse grupo de catalisadores, a esfoliação não gerou materiais com características ácidas distintas como observado anteriormente para o grupo de materiais [V,Al]-ITQ-18(B).

Tabela 10: Atividade dos catalisadores e medidas de acidez por n-butilamina.

[V,Al]-ITQ-6(B) (Si/Al,Si/V)	Atividade ($\mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{m}^2$)	Acidez ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)
(48,5110)	1,29	1,19
(32,7009)	1,65	1,23
(38,3186)	1,51	1,12
(59,3402)	1,34	1,21

No caso dessa família de materiais (ITQ-6) a seletividade de furfural é, de fato, muito baixa (<10%) e é muito difícil e imprecisa qualquer tentativa de correlação da formação do aldeído com os sítios ácidos presentes. Os sítios ácidos aqui, definitivamente, não são específicos e adequados à produção de furfural.

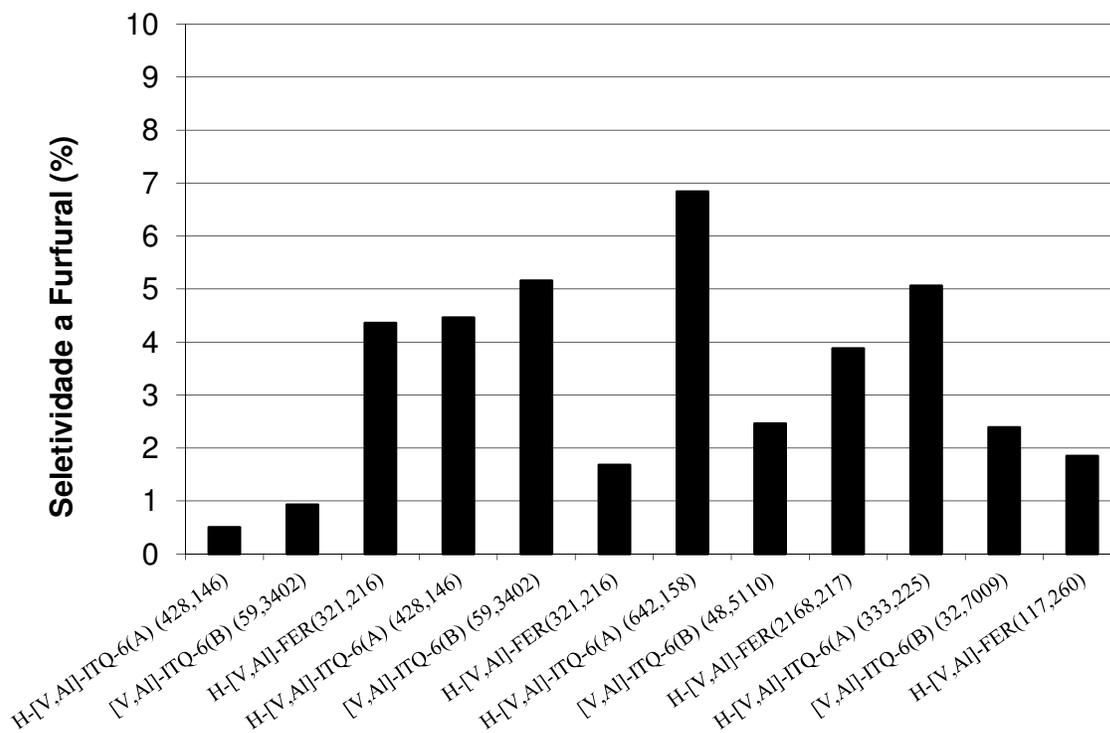


Figura 43: Seletividade a furfural após 1h de reação a 140°C usando os sólidos ácidos: H-[V,Al]-FER e os respectivos zeólitos esfoliados: [V,Al]-ITQ-6(B) e H-[V,Al]-ITQ-6(A).

Com base no que foi discutido em relação aos dois grupos de materiais estudados, a esfoliação para aumento do acesso foi mais efetiva nos materiais [V,Al]-ITQ-18, enquanto que nas amostras [V,Al]-ITQ-6, esse efeito foi menos pronunciado. A esfoliação nos materiais ITQ-6 pode ter gerado concentração e/ou distribuição de sítios ácidos menos efetivos do que aqueles do ITQ-18 e, por isso, observou-se atividades diferentes dos sólidos esfoliados. Aliado a essas observações, a presença de poros maiores na ferrierita que no zeólito Nu-6(2), pode ter contribuído significativamente na comparação do desempenho dos materiais. Porém, de uma maneira global, a questão do acesso foi verificada e sempre, as amostras esfoliadas foram mais ativas e mostram-se potenciais catalisadores em reações de desidratação da xilose, apresentando níveis interessantes de conversão, em pouco tempo de reação e sob temperaturas relativamente baixas quando comparados com o que já foi relatado na literatura.

Sub-capítulo 4.4
Monitoramento da
bifuncionalidade ácida e redox:
Oxidação/Desidratação do etanol

4.4.1- Reação de oxidação/desidratação do etanol com [V,Al]-ITQ-6

Com o intuito de checar simultaneamente as características ácidas e redox dos catalisadores, isto é, sua bifuncionalidade, foi feita a reação de oxidação/desidratação do etanol. Os produtos principais da reação de oxidação são acetaldeído e ácido acético, enquanto que os produtos de desidratação são éter etílico e etileno. Produtos como acetato de etila, CO e CO₂, dentre outros, podem ser formados, mostrando a diversidade química de produtos que eventualmente são obtidos (ver Esquema 4). Tendo em vista que os materiais esfoliados apresentam características ácida e redox, esperam-se, em termos de produtos, compostos derivados tanto da catálise ácida quanto àqueles oriundos do processo redox, destacando a bifuncionalidade do catalisador.

Em um teste preliminar, estudou-se a massa de catalisador a ser usada nos testes catalíticos para avaliar as condições de reação em que os catalisadores apresentam comportamentos diferenciáveis entre si. As conversões em função da temperatura para diferentes massas do material usado são exibidas na Figura 44. Para este estudo, usou-se o catalisador [V,Al]-ITQ-18(A), derivado do tratamento ácido, que apresenta razão real (Si/Al=13, Si/V=106), ou seja, um material que apresenta elevadas quantidades de ambos heteroátomos Al e V.

Inicialmente, foi feito o teste em branco, ou seja, sem catalisador para verificar a possível contribuição da reação em fase homogênea por efeito térmico. Observa-se através da Figura 44 que a conversão foi em torno de 8% a 300°C e confirma que o efeito térmico do processo é mínimo na faixa de temperatura estudada.

Na faixa de temperatura usada para a reação, observa-se que a conversão aumenta continuamente com o aumento da massa de catalisador, iniciando-se com 25 mg e atingindo o máximo com a quantidade de 100 mg. A partir dessa

massa verifica-se a presença dos efeitos difusionais que impedem a devida avaliação do comportamento catalítico do catalisador e a curva de conversão quando usou-se a quantidade de 200 mg de material é praticamente coincidente com aquela onde partiu-se de 100 mg da amostra.

Quando a massa de catalisador é de 25 mg, as conversões estão próximas à conversão do branco. No caso do uso dessa massa, catalisadores com baixa atividade poderiam apresentar conversões muito próximas a do branco, o que poderia comprometer a interpretação de sua real conversão. Por outro lado, utilizando-se 50 mg do sólido, a conversão apresenta valores intermediários entre o máximo e o mínimo, ou seja, está abaixo da faixa de efeito das restrições difusionais e acima dos valores de conversão do branco, o que garante uma margem segura para avaliação de catalisadores apresentando diferentes atividades. Sendo assim, a quantidade adequada para trabalho é de 50 mg de catalisador. Um fato notório é que a massa de catalisador a ser usada nesse trabalho é menor do que é utilizado em muitos trabalhos apresentados na literatura^{76,83,85,93} e, os resultados de conversão são satisfatórios e mostram que os materiais esfoliados podem ser potenciais catalisadores no processo de oxidação/desidratação do etanol.

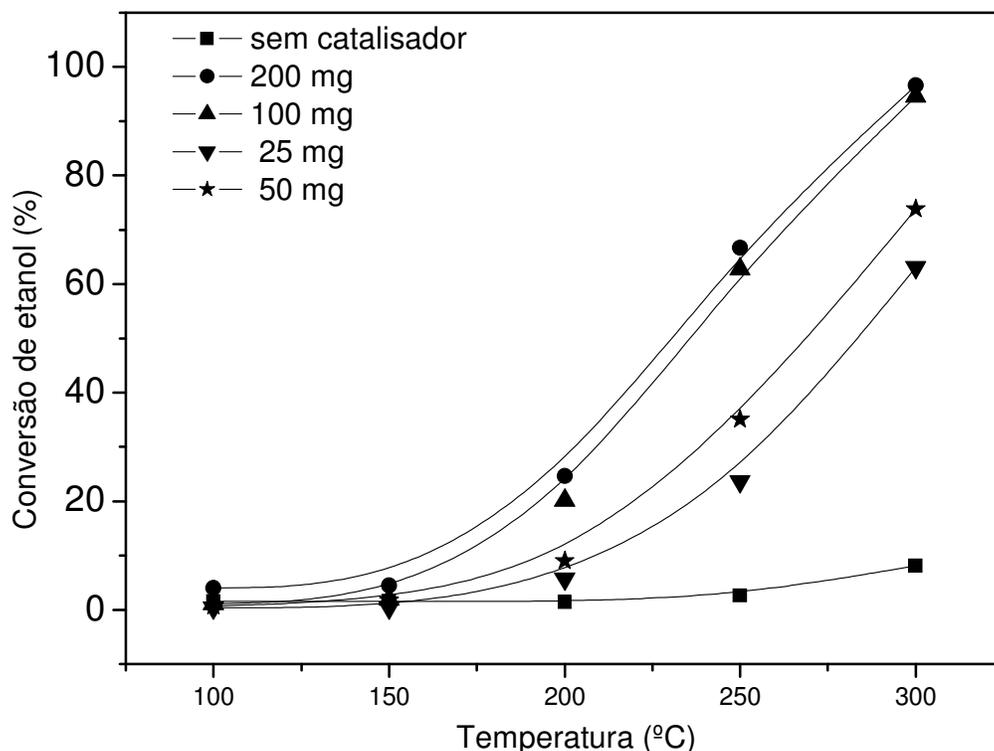


Figura 44: Conversão de etanol em função da massa de catalisador usado. Para esse estudo foi feita a reação com o material [V,Al]-ITQ-18(A) (Si/Al=13, Si/V=106).

Definida a quantidade de catalisador a ser usada, procedeu-se às reações de desidratação/oxidação do etanol, iniciando-se pelos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6. Para esses testes, foram avaliadas todas as amostras [V,Al]-ITQ-6(B), materiais que são derivados diretamente do processo de esfoliação e sem precipitação de material extra-rede. Além disso, foi usada uma amostra obtida por tratamento ácido, de razão molar (Si/Al=428,Si/V=146), com o maior teor de vanádio, para efeito de comparação.

Os resultados de conversão de etanol, apresentados em função da temperatura, usando uma mistura de O₂/etanol, são exibidos na Figura 45.

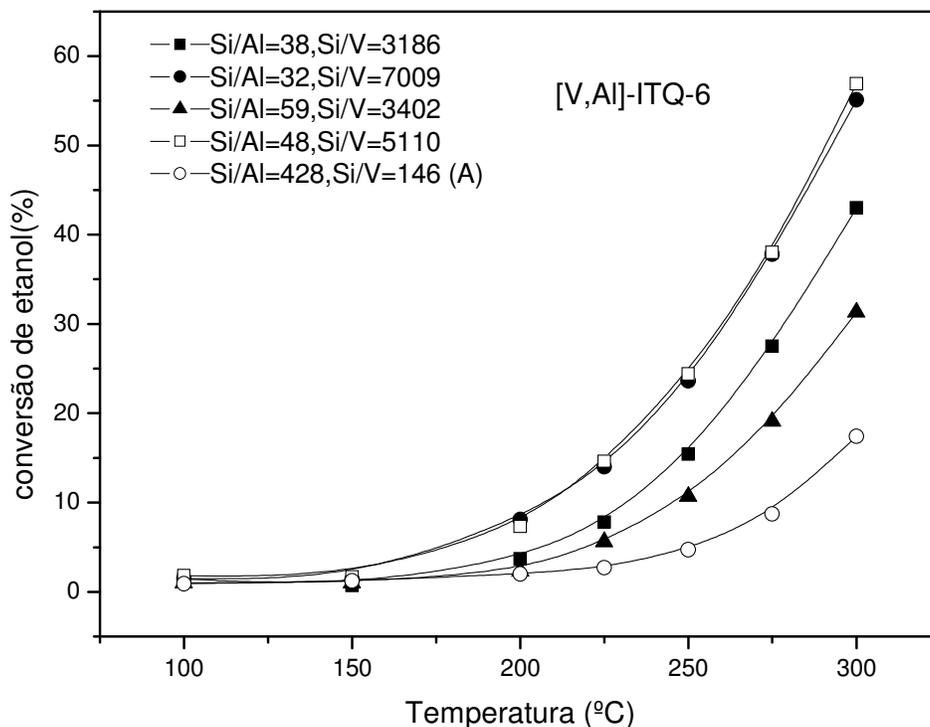


Figura 45: Conversão de etanol em função da temperatura para os catalisadores [V,Al]-ITQ-6.

Como esperado, a conversão aumenta com a temperatura e apresenta máximo em torno de 56% a 300°C. Por outro lado, sob temperaturas abaixo de 150 °C praticamente não ocorre reação, os valores de conversão estão abaixo de 5% para todas as amostras até essa temperatura.

Em relação às atividades dos catalisadores, uma tendência observada é que as amostras com maiores quantidades de vanádio (menor razão Si/V) exibem conversões menores. Por outro lado, nenhuma dependência em relação ao alumínio foi observada. De fato, as duas amostras mais ativas são aquelas com o menor teor de vanádio, enquanto que o catalisador com maior conteúdo do metal, [V,Al]-ITQ-6(A) (Si/Al=428,Si/V=146), apresenta menor conversão.

No caso específico desse conjunto de amostras, os principais produtos identificados foram acetaldeído, éter etílico e etileno. CO e CO₂, que geralmente

são observados nessas reações, não foram detectados. Apenas traços de acetato de etila foram observados a 300°C.

A Figura 46 apresenta os resultados de seletividade aos produtos de oxidação (acetaldeído) e desidratação (éter etílico + etileno) em função da temperatura. Os resultados foram agrupados dessa forma e não individualmente para cada produto, para facilitar a análise da atividade dos sítios ácidos e redox separadamente. Em todas as amostras [V,Al]-ITQ-6(B), observa-se maiores seletividades aos produtos de desidratação frente ao de oxidação, indicando a maior atividade dos sítios ácidos, que estão sempre em maiores quantidades nos sólidos. Os perfis das curvas de seletividade são sempre parecidos: se observa elevada seletividade inicial ao éter etílico + etileno que diminui com o aumento da temperatura e tende a tornar-se constante a partir de 250°C. Esse comportamento mostra claramente que os sítios ácidos são mais ativos em menores temperaturas enquanto que os sítios redox, e a conseqüente formação de produto de oxidação, exigem temperaturas mais elevadas de operação. Porém, entre as amostras derivadas do tratamento em meio alcalino, observa-se que a distribuição das seletividades dos produtos é diferente e verifica-se que os valores das curvas de seletividade referentes aos produtos de desidratação e oxidação estão mais próximos para algumas amostras, porém, mais distantes com outros catalisadores.

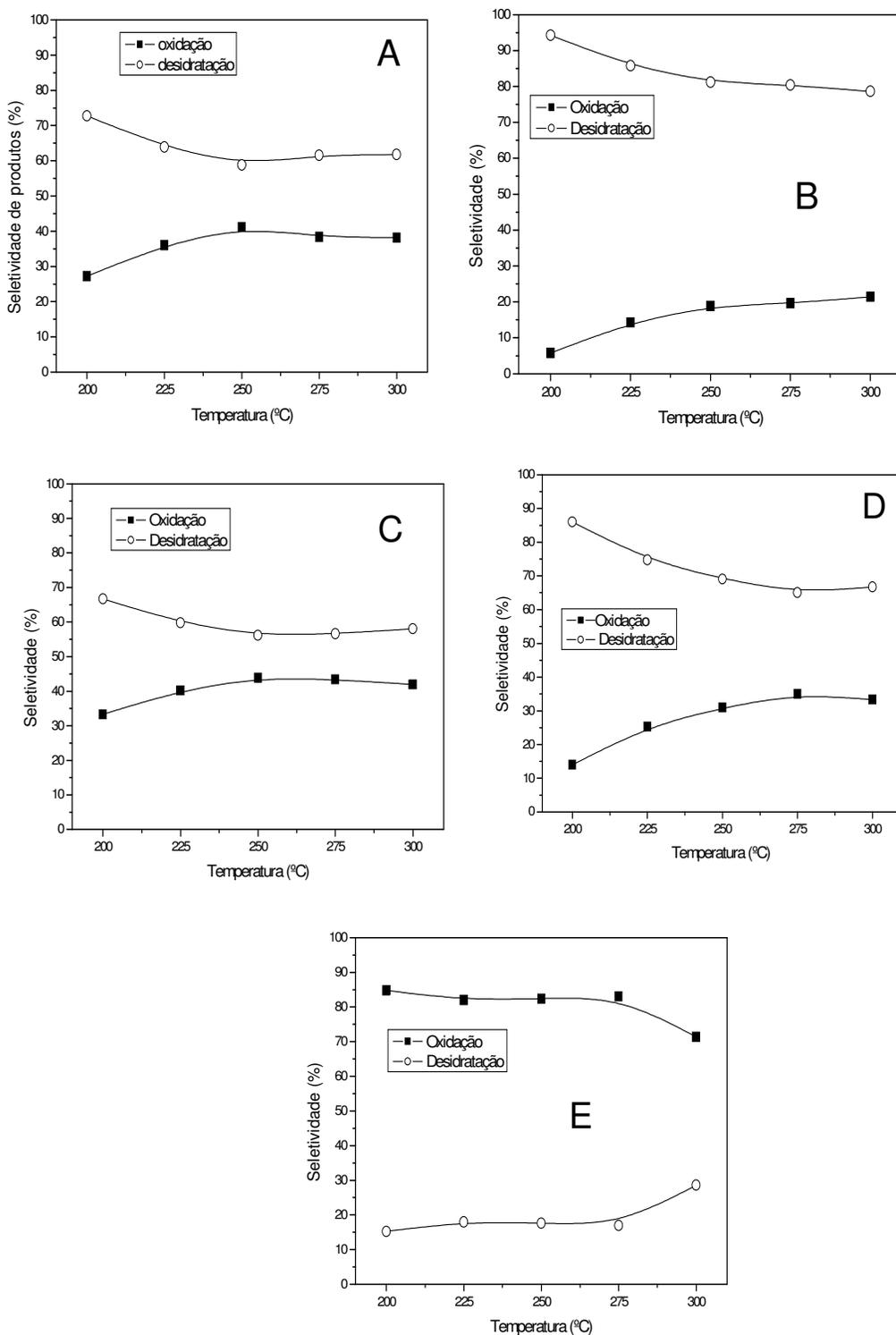


Figura 46: Seletividades a produtos de oxidação (acetaldeído) e desidratação (éter etílico + etileno) das amostras [V,Al]-ITQ-6. **(A)** (Si/Al=32,Si/V=7009), **(B)** (Si/Al=38,Si/V=3186), **(C)** (Si/Al=48,Si/V=5110), **(D)** (Si/Al=59,Si/V=3402) e **(E)** (Si/Al=428,Si/V=146)(A).

As amostras das Figuras 46A e C são aquelas que apresentam maiores conversões de etanol além de maior proximidade entre as curvas de seletividades dos produtos de desidratação e oxidação. Somado a essas observações, o comportamento similar da distribuição das seletividades aos produtos de oxidação e desidratação é um indício de que a atividade dos sítios ácidos e redox dessas duas amostras seja similar e isso se reflete em valores de conversões próximas. Esses materiais são aqueles que apresentam menores teores de vanádio dentre as estudadas, porém, maiores seletividades a acetaldeído. Essa tendência surpreendente revela que algum outro fator é determinante na atividade das amostras e não é somente a composição química como era de se esperar. Possivelmente, o arranjo dos sítios de vanádio presente nas estruturas esfoliadas está atuando de alguma forma.

Por outro lado, as amostras das Figuras 46B e D são aquelas que apresentam maior diferença de valores de seletividade entre os produtos de desidratação e oxidação e suas conversões são as menores dentre os materiais [V,Al]-ITQ-6(B). A quantidade de vanádio presente nesses sólidos são as maiores dentre as amostras esfoliadas em meio alcalino, mas as seletividades a acetaldeído são as menores. De forma similar ao discutido acima, essas amostras também apresentam comportamentos similares em relação à distribuição dos produtos de oxidação e desidratação. Estes resultados indicam, mais uma vez, que a atividade dos sítios ácidos e redox dessas duas amostras são similares. Tendo em vista o comportamento exposto, parece haver um compromisso entre os sítios ácido e redox das estruturas, sendo sua relação de substancial importância, uma vez que, parece que quando há uma situação mais equânime entre as seletividades, a conversão aumenta.

Por fim, através da Figura 46 E, da amostra [V,Al]-ITQ-6(A), a relação de distribuição das seletividades é invertida, se observa maior seletividade ao produto de oxidação (acetaldeído) do que aos de desidratação. Isso pode ser explicado pela presença das espécies extra-rede de vanádio que estão depositadas na

superfície do material e atuam diretamente na conversão a acetaldeído tornando “menos acessíveis” os sítios ácidos, o que explica esse diferente comportamento nas seletividades da amostra [V,Al]-ITQ-6(A) frente às amostras [V,Al]-ITQ-6(B).

A Tabela 11 apresenta os valores de seletividades de todos os produtos de forma discriminada. Observa-se nas amostras [V,Al]-ITQ-6(B), que o etileno é formado majoritariamente frente ao éter etílico, cuja seletividade não ultrapassa os 20%. A formação majoritária de etileno indica a presença de sítios ácidos fortes, enquanto que a formação de éter requer somente sítios ácidos fracos, principalmente os sítios de Lewis.^{88,90} A seletividade a etileno também é maior do que ao éter etílico até mesmo na amostra [V,Al]-ITQ-6(A). Entretanto, nessa amostra, a seletividade a acetaldeído é majoritária com valores acima de 70% a 300°C.

É relatado na literatura que a formação de éter etílico é termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas e diminui com o seu aumento, como verificada nesse trabalho.^{87-88, 130} Por outro lado, as variações de seletividades observadas para etileno e acetaldeído são inversas em relação à algumas tendências verificadas na literatura. Esse aumento de seletividade a acetaldeído pode estar relacionado à ausência de reações de superoxidação e de decomposição térmica, comumente formados com o aumento da temperatura quando catalisadores de oxidação são usados.⁸³

Ainda com relação aos resultados da Tabela 11, observa-se que quando a seletividade a acetaldeído aumenta, as seletividades dos produtos de desidratação diminuem, sendo que essa diminuição de seletividade está sendo mais significativa com o éter etílico, principalmente sob temperaturas elevadas de reação.

Tabela 11: Seletividades individuais dos produtos de oxidação e desidratação dos materiais [V,Al]-ITQ-6.

[V,Al]-ITQ-6 (Si/Al, Si/V)	Temperatura (°C)	Seletividades		
		acetaldeído (%)	etileno (%)	éter etílico (%)
(32,7009)	200	27,3	60,5	12,2
	225	36,1	54,3	9,6
	250	41,2	49,4	9,4
	275	38,4	54,0	7,6
	300	38,2	57,0	4,8
(38,3186)	200	5,7	75,5	18,8
	225	14,3	68,1	17,7
	250	18,8	65,8	15,4
	275	19,6	68,3	12,0
	300	21,4	69,1	9,5
(48,5110)	200	33,3	55,4	11,3
	225	40,2	49,6	10,2
	250	43,9	47,1	9,0
	275	43,4	49,1	7,4
	300	41,9	53,8	4,2
(59,3402)	200	14,0	69,2	16,8
	225	25,3	61,6	13,2
	250	31,0	57,6	11,4
	275	35,0	53,5	11,5
	300	33,3	57,5	9,2
(428,146)	200	84,8	12,1	3,1
	225	82,0	16,0	2,0
	250	82,3	14,8	2,9
	275	83,0	15,5	1,5
	300	71,4	27,8	0,8

Com base no esquema 6, para que o éter etílico seja formado, é necessária a co-adsorção de duas moléculas de etanol nos sítios ácidos das estruturas e, como já verificado anteriormente, a formação desse composto é termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas. Nesse caso, é possível que em temperaturas mais elevadas ao invés de ocorrer a interação dessas moléculas de etanol vicinais (Esquema 6, Etapa 2), ocorra preferencialmente a adsorção de apenas uma, o que levaria à formação da espécie etóxi (Esquema 7). A partir daí, o grupo etóxi pode se desidratar formando eteno ou, alternativamente, o etoxi pode ser oxidado pelos sítios de vanádio levando à formação do acetaldeído. Tendo em vista o comportamento catalítico apresentado, as reações de oxidação estão sendo favorecidas frente às reações de desidratação em temperaturas de reação mais elevadas e, nessas condições, conduzem ao aumento na seletividade a acetaldeído.

A Tabela 12 apresenta as taxas de reação dos catalisadores [V,Al]-ITQ-6 medidas a 225°C, sob condições diferenciais, ou seja, conversões menores que 15%. Os critérios para o reator ser diferencial é que a conversão dos reagentes no leito seja extremamente pequena, assim como a variação da concentração do reagente através do leito. Como resultado, a concentração do reagente através do reator é essencialmente constante e aproximadamente igual à concentração de entrada. Isso significa que o reator está praticamente isento de gradientes, como por exemplo, a temperatura, e a velocidade de reação são consideradas uniformes através do leito. ¹²⁹

As taxas representam a atividade dos catalisadores e aqui, são apresentadas em função da massa dos sólidos e também em relação às suas áreas superficiais. Observa-se que todos os materiais derivados do tratamento em meio alcalino, [V,Al]-ITQ-6(B), são mais ativos do que o catalisador obtido após tratamento ácido. Entre as amostras [V,Al]-ITQ-6(B), observam-se dois pares de sólidos com taxas distintas tanto quando medidas em relação à massa do catalisador quanto a área superficial. As amostras que apresentam maiores teores

de vanádio são aquelas com menores taxas de reação, enquanto que as amostras com baixa quantidade desse elemento apresentaram as maiores taxas. Um fato que deve ser destacado aqui, é que os sólidos [V,Al]-ITQ-6(B) apresentam mesmo valores de acidez (Tabela 10). Dessa forma, a acidez não é um parâmetro que influencia a taxa da reação, mas sim, o vanádio, possivelmente, através do arranjo específico de seu sítio que podem estar afetando a atividade catalalítica dos catalisadores e se refletindo em maiores taxas e maiores seletividades a acetaldeído com os sólidos com menores teores do elemento (Tabela 11).

Tabela 12: Taxa da reação dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6 a 225 °C.

[V,Al]-ITQ-6	Taxa da reação (mol/h.g)	Taxa da reação (mol/h.m ²)
(Si/Al=38,Si/V=3186)	81,0	0,130
(Si/Al=32,Si/V=7009)	143,3	0,272
(Si/Al=59,Si/V=3402)	57,7	0,073
(Si/Al=48,Si/V=5110)	150,6	0,247
(Si/Al=428,Si/V=146)(A)	37,5	0,065

A Figura 47 expressa a velocidade inicial de formação dos produtos individuais obtidos a partir da reação de oxidação/desidratação do etanol, calculadas 225 °C. A Fig. 47A corresponde à velocidade de formação em relação à área superficial total do catalisador, enquanto que a Fig. 47B expressa a velocidade de formação dos produtos em termos das massas das amostras. Tendências similares são observadas para as amostras [V,Al]-ITQ-6(B), Figs. 47 A e B, onde etileno é formado majoritariamente, seguido de acetaldeído (exceto para a amostra (38, 3186) onde as velocidades foram próximas) e éter etílico, destacando o caráter ácido predominante do material. De certa forma, esse comportamento já era de se esperar, visto que a quantidade de vanádio nos sólidos é baixa em relação ao alumínio. Entretanto, um fato interessante ocorre nas amostras (32;7009) e (48,5110), onde a velocidade de formação do

acetaldeído é próxima a do etileno e maior do que as demais amostras que apresentam maiores teores de vanádio. Esses resultados novamente mostram uma tendência inversa ao esperado, onde se esperaria uma maior velocidade de formação a acetaldeído para as amostras com maiores quantidades de vanádio. Novamente, esses resultados sugerem que os arranjos dos sítios de vanádio presente nas estruturas esfoliadas podem estar atuando na atividade do catalisador para a formação do acetaldeído.

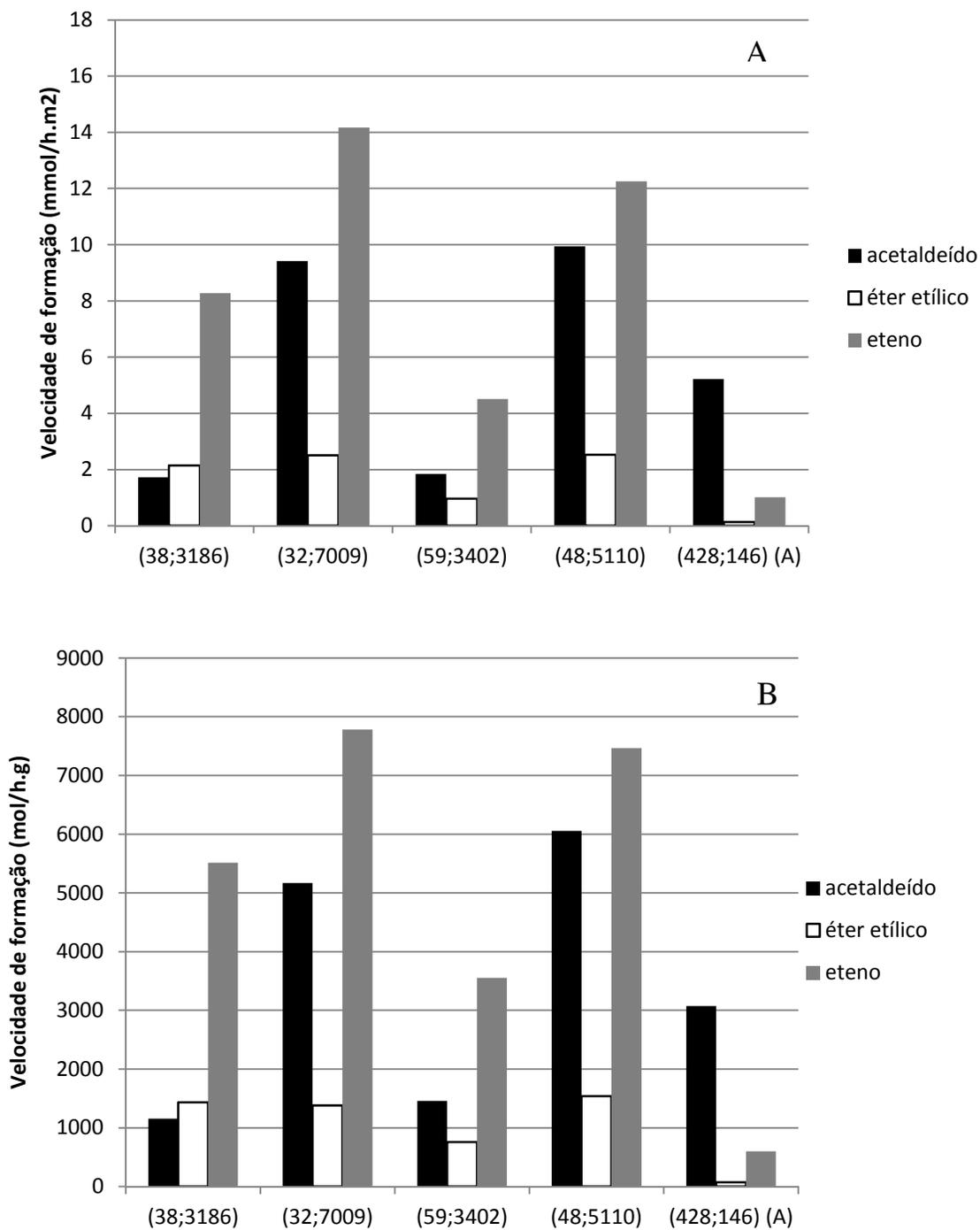


Figura 47: Velocidades iniciais de formação dos produtos para os materiais [V,Al]-ITQ-6.

A Figura 48 expressa a taxa da reação e seletividade à acetaldéido em função da razão molar Si/V para as amostras [V,Al]-ITQ-6(B). Observa-se que a taxa da reação bem como a seletividade a acetaldéido aumentam com o aumento da razão molar Si/V, ou seja, para as amostras com menores teores de vanádio.

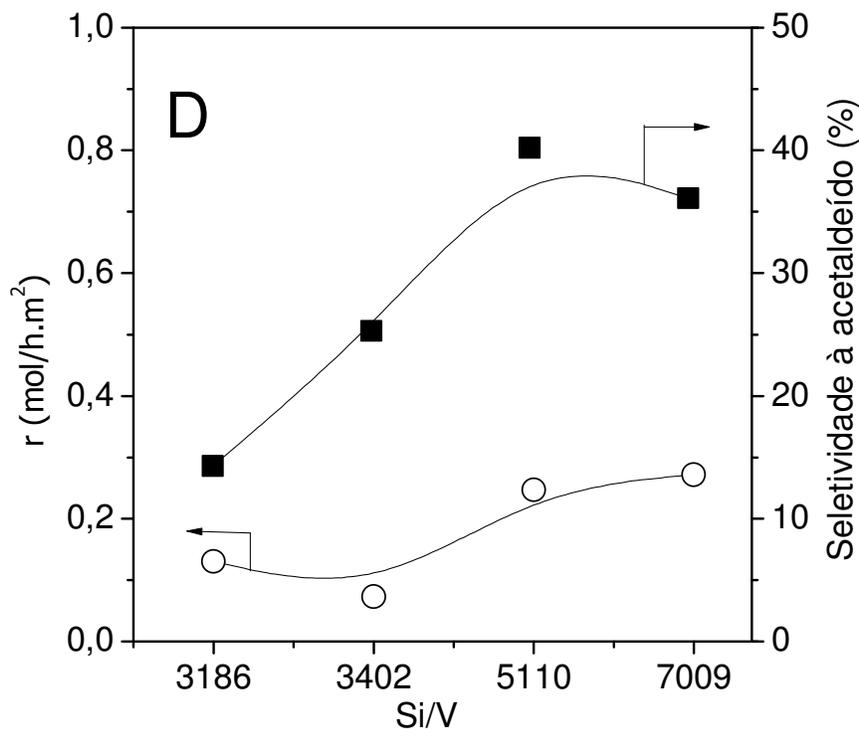


Figura 48: Taxa de reação e seletividade à acetaldéido em função da razão molar Si/V das amostras [V,Al]-ITQ-6(B).

Tendo em vista os resultados apresentados acima, fica evidente que existe a necessidade de se fazer uma análise estrutural local envolvendo os sítios de vanádio.

No que diz respeito aos espectros de UV-Vis dos materiais [V,Al]-ITQ-6(B) (Figura 49), são observadas bandas entre 220-235, 270-290 nm como discutido anteriormente. Deve-se ter em mente que esses espectros são os mesmos da Figura 32, aqui são apresentados de uma forma individual para melhor visualização. As bandas entre 220-235 nm são características de sítios de vanádio

mais distorcidos, enquanto que aquelas entre 270 e 290 nm são correspondentes às espécies de vanádio menos distorcidas.

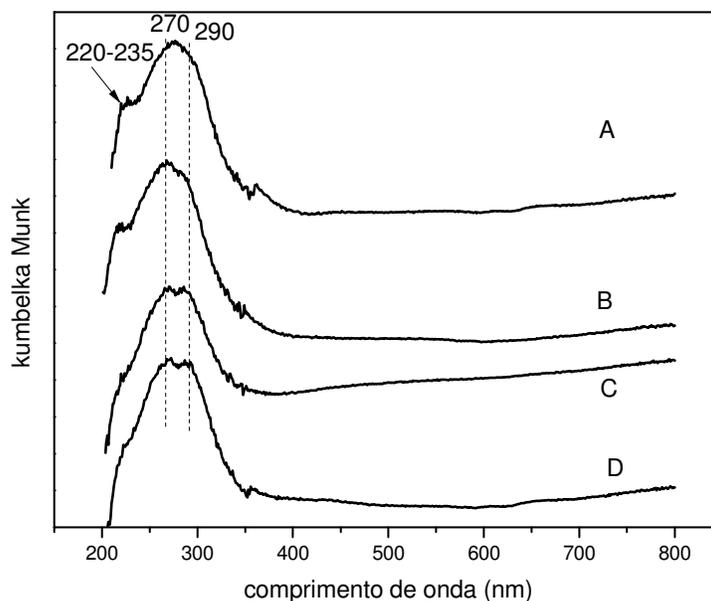


Figura 49: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-ITQ-6(B). (A) (Si/Al=59,Si/V=3402), (B) (Si/Al=38,Si/V=3186), (C) (Si/Al=48,Si/V=5110) e (D) (Si/Al=32,Si/V=7009).

As amostras com maiores teores de vanádio, Figura 49 A e B, são aquelas que apresentam bandas mais intensas correspondentes às espécies mais distorcidas (220-235 nm), enquanto que os materiais com menores teores de vanádio consistem quase que exclusivamente de sítios menos distorcidos, observados a 270-290 nm. Sendo assim, pode-se sugerir que a maior atividade das amostras com menores teores de vanádio está relacionada à geometria do sítio de vanádio nesses catalisadores.

De fato, os resultados acima apresentados concordam com observações anteriormente feitas pelo nosso Grupo de Pesquisas. A redução do zeólito [V,Al]-MCM-22,³⁵ outro zeólito lamelar, com hidrogênio, causou diminuição pronunciada na intensidade da banda em 270 nm associada com o aumento daquela

correspondente às espécies de V^{4+} em maiores números de onda, sugerindo assim, que as espécies de vanádio mais ativas nos processos redox, são as mais redutíveis e portanto, correspondem às espécies com menor grau de distorção (em 270 nm).

Em relação à amostra [V,Al]-ITQ-6(A), a maior velocidade de formação de acetaldeído frente às demais deve-se à maior concentração de espécies extra rede, depositadas na superfície do material. Sendo assim, os sítios redox estão mais expostos, esta situação resulta na maior atividade a acetaldeído.

Estes resultados confirmam a bifuncionalidade dos materiais [V,Al]-ITQ-6, com bons desempenhos, destacando a predominância do caráter ácido do material, principalmente no que diz respeito à formação de etileno. Some-se a essas observações, a ausência de uma relação direta entre a quantidade de heteroelementos e atividade catalítica dos catalisadores. Contribuições de ambos os sítios, ácido e redox, além da estrutura do suporte após a esfoliação e principalmente o arranjo local dos sítios/heteroátomos na estrutura do material determinam o desempenho do catalisador. Deve-se ter em mente que, em função dessas características, pode-se moldar o catalisador de acordo com as necessidades de um processo específico, abrindo uma grande oportunidade para aplicação desses materiais.

4.4.2- *Reação de desidratação/oxidação do etanol com [V,Al]-ITQ-18*

A Figura 50 apresenta os resultados de conversão de etanol em função da temperatura sobre os catalisadores [V,Al]-ITQ-18, usando uma mistura de O_2 /etanol. De forma similar aos materiais [V,Al]-ITQ-6, foram analisadas todas as amostras derivadas do tratamento alcalino [V,Al]-ITQ-18(B), além de uma amostra

proveniente do tratamento em meio ácido [V,Al]-ITQ-18(A), para efeito de comparação.

Com base nos resultados exibidos na Figura 50, observa-se que a conversão aumenta com o aumento da temperatura apresentando valores entre de 60%-75% a 300°C. Esses resultados claramente mostram que esse grupo de materiais esfoliados são mais ativos do que o [V,Al]-ITQ-6. Analogamente ao observado anteriormente, em temperaturas abaixo de 150 °C, praticamente não ocorre reação do etanol, a conversão do etanol sobre todas as amostras fica abaixo de 5%. Diferenças entre as atividades dos catalisadores também podem ser observadas e, novamente, os valores de conversão não dependem da composição química do material e uma investigação mais detalhada é necessária. Além disso, os valores de conversão parecem ter alguma relação com a área superficial dos sólidos, uma vez que a 300 °C, as amostras mais ativas foram aquelas com maiores valores de área superficial (Tabela 4).

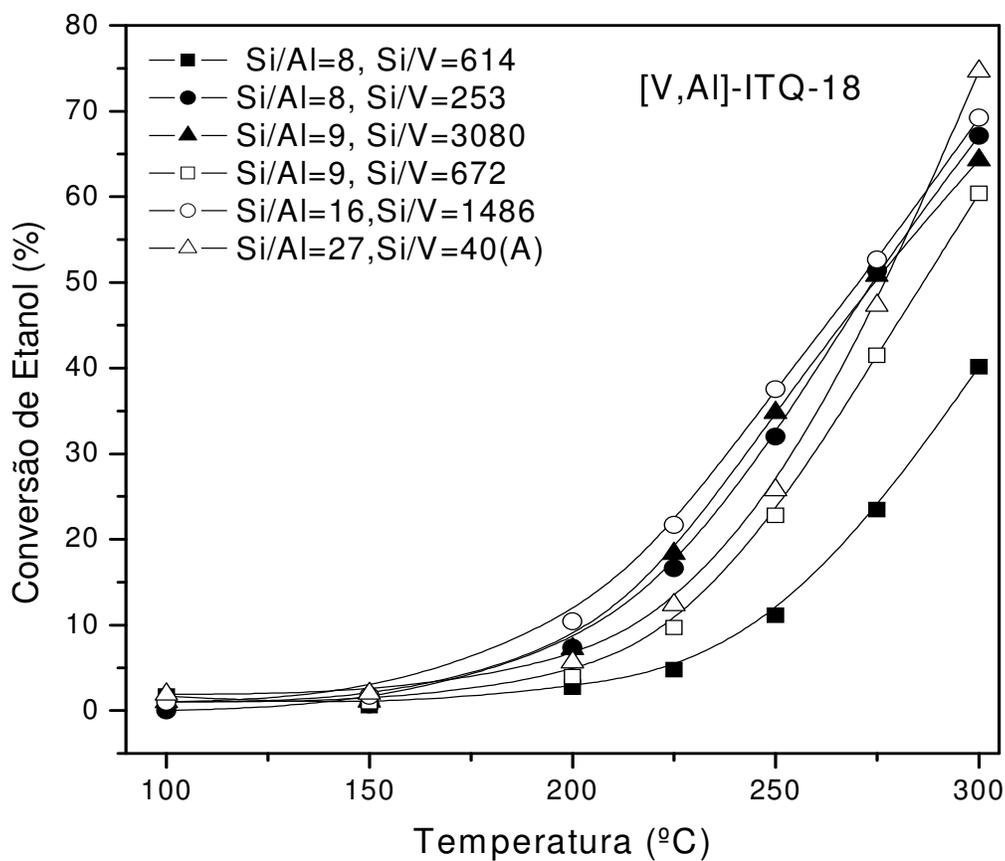


Figura 50: Conversão de etanol em função da temperatura para os materiais [V,Al]-ITQ-18.

A partir da reação de desidratação/oxidação do etanol catalisada por esse conjunto de amostras, os produtos identificados foram os mesmos já observados sobre os materiais [V,A]-ITQ-6: acetaldeído, éter etílico e etileno. Novamente, CO e CO₂ que geralmente são observados para essas reações, não foram detectados, e apenas traços de acetato de etila foram identificados a 300°C.

A Figura 51 apresenta os resultados de seletividade aos produtos de oxidação (acetaldeído) e desidratação (éter etílico + etileno) em função da temperatura. Em todas as amostras [V,Al]-ITQ-18(B), observa-se majoritariamente, seletividades aos produtos de desidratação frente ao de oxidação o que sugere a maior atividade dos sítios ácidos.

Os perfis das curvas de seletividade aos produtos são similares, independentemente da amostra usada e iniciam-se com valores acima de 80%, correspondente à elevada seletividade inicial ao éter etílico + etileno que diminui com o aumento da temperatura e tende a tornar-se constante a partir de 250°C. Esse comportamento mostra, como já observado no grupo de amostras [V,Al]-ITQ-6, que os sítios ácidos são mais ativos em menores temperaturas, enquanto que os sítios redox exigem temperaturas mais elevadas de reação.

Nesse contexto, quando comparado com os materiais [V,Al]-ITQ-6(B), verifica-se que as seletividades aos produtos de desidratação são muito diferentes às dos produtos de oxidação. Isso indica que o caráter ácido é mais predominante nas amostras [V,Al]-ITQ-18 do que nas [V,Al]-ITQ-6 e estão de acordo com os resultados dos testes catalíticos observados na reação de desidratação da xilose. Embora o teor de alumínio nesse grupo de amostras seja mais elevado do que aqueles observados nas [V,Al]-ITQ-6, essas diferenças nas seletividades foram surpreendentes, visto que os teores de vanádio nos catalisadores [V,Al]-ITQ-18 também são bem maiores do que os encontrados nos [V,Al]-ITQ-6(B). Desta forma, poderia-se esperar maiores seletividades a acetaldeído, no entanto a seletividade máxima observada para esse produto a 300 °C foi de 28,5%, acompanhada de menores seletividades aos produtos de desidratação. Esse comportamento inesperado das amostras [V,Al]-ITQ-18, também pode estar relacionado com o tipo de sítio de vanádio presente e sua distribuição relativa, como já discutido no caso de [V,Al]-ITQ-6(B).

As curvas de seletividades dos produtos de desidratação e oxidação, Figuras 51A, C e E, são muito similares; observam-se os maiores valores de seletividade a acetaldeído a 300°C (≈28%). Essas três amostras foram as mais ativas na conversão de etanol e correspondem aos maiores valores de área superficial dentre os catalisadores [V,Al]-ITQ-18(B). Esses três sólidos apresentam teores de vanádio bem diferentes e, portanto, além da possível contribuição dos diferentes tipos de sítios de vanádio presentes nessas amostras, seria plausível

supor que outros fatores como área superficial e acidez desses catalisadores também possa contribuir para a atividade dos sólidos, através de uma melhor distribuição dos sítios ativos ao longo da estrutura e implicando em diferentes valores de seletividades.

Por outro lado, a distribuição das curvas de seletividade dos pares de amostras [V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al=8,Si/V=614) e (Si/Al=9,Si/V=672) são apresentadas nas Figuras 51B e 51D. Observa-se que os perfis de suas curvas de seletividades são parecidos, com baixas seletividades a acetaldeído: 20,8% a 300°C na amostra de razões molares (Si/Al=8,Si/V=614) e 13,8% no catalisador com razões molares (Si/Al=9,Si/V=672). Essas amostras apresentam os menores valores de seletividades a acetaldeído em relação às demais do grupo. Nesse caso, como já observado para o grupo de materiais ITQ-6, o arranjo dos sítios de vanádio presentes podem não ser adequados à formação do produto. Outro fator que pode estar afetando fortemente esses catalisadores é a acidez. Como observado na Tabela 9, através das medidas de atividades dos catalisadores na reação de desidratação da xilose e valores de acidez, observou-se que esses dois sólidos foram os mais ativos sendo estas as mais ácidas dentre todas [V,Al]-ITQ-18. Assim, as maiores seletividades obtidas aos produtos de desidratação frente ao de oxidação são reflexos de um predomínio do caráter ácido desses catalisadores que, diferentemente dos materiais [V,Al]-ITQ-6(B), são fortemente afetados pelos procedimentos de esfoliação.

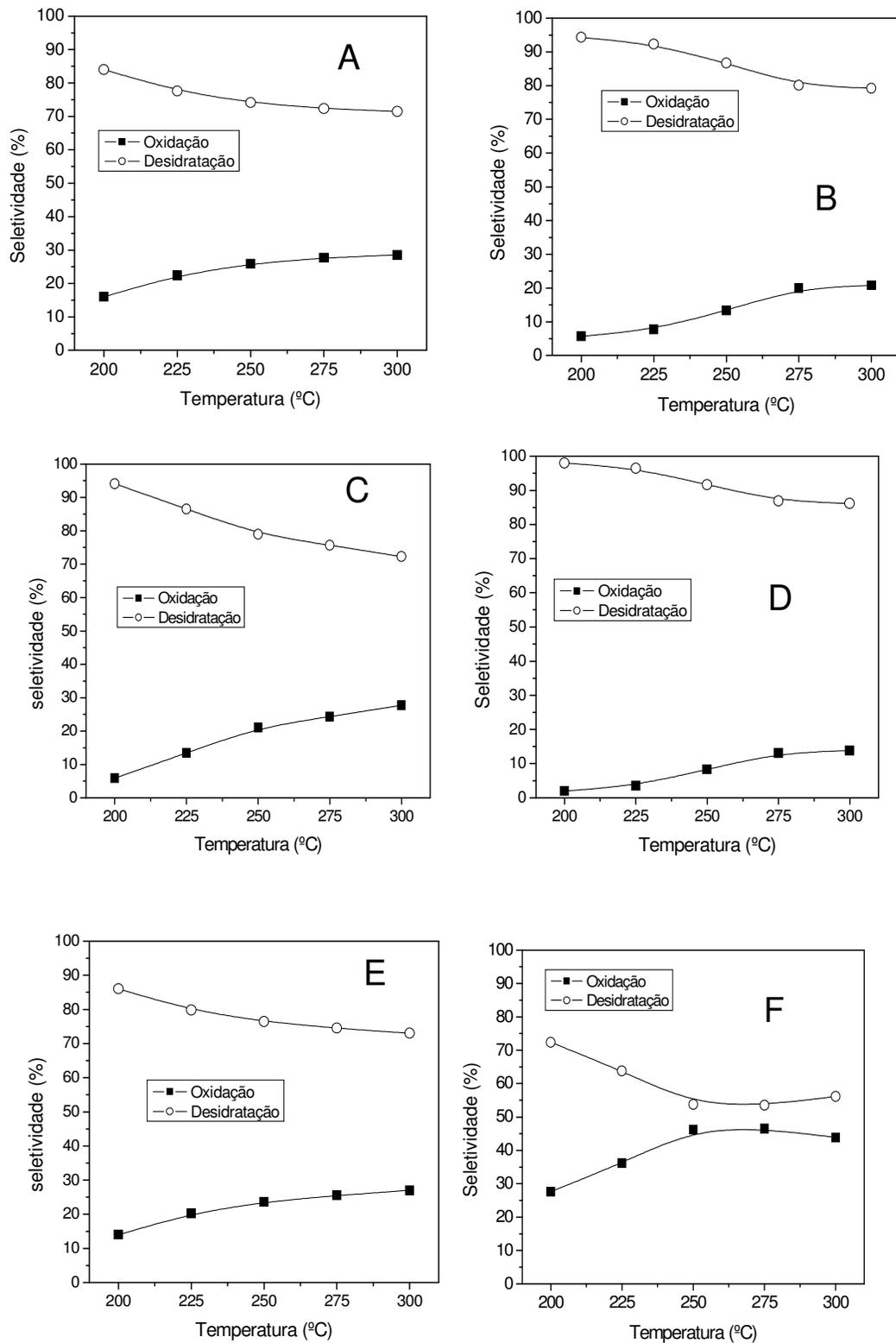


Figura 51: Seletividades a produtos de oxidação (acetaldeído) e desidratação (éter etílico + etileno) das amostras [V,Al]-ITQ-18. **(A)** (Si/Al=8,Si/V=253), **(B)**

(Si/Al=8,Si/V=614), **(C)** (Si/Al=9,Si/V=3080), **(D)** (Si/Al=9,Si/V=672), **(E)** (Si/Al=16,Si/V=1486) e **(F)** (Si/Al=27,Si/V=40)(A).

No que diz respeito aos valores de seletividades observados para a amostra [V,Al]-ITQ-18(A), a distribuição das curvas dos produtos de oxidação e desidratação são próximos; ainda observa-se a formação majoritária de produtos de desidratação frente aos de oxidação. Esse comportamento foi inverso ao observado para a amostra [V,Al]-ITQ-6(A) e mostra que mesmo apresentando vanádio extra rede, o caráter ácido é mais acentuado em relação aos sítios redox. Esse fato pode estar relacionado à maior área superficial do material [V,Al]-ITQ-18(A) frente à amostra [V,Al]-ITQ-6(A). Enquanto a primeira apresenta área superficial de 836 m²/g, o último apresenta valor de 589 m²/g. Em virtude dessa elevada área, é possível que a superfície da amostra [V,Al]-ITQ-18(B) não esteja totalmente recoberta pelas espécies extra rede e a molécula de etanol consiga acessar os sítios ácidos formando maior porcentagem de produtos de desidratação. É provável que a natureza dos sítios ácidos dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-6(A) e [V,Al]-ITQ-18(A) sejam ligeiramente diferentes, mesmo que as condições experimentais usadas tenham sido as mesmas para todos os catalisadores e as amostras sejam quimicamente iguais. Portanto, seria plausível que as significativas diferenças encontradas nos valores de área superficial e as possíveis diferenças de acidez dessas amostras possam estar influenciando diretamente nas seletividades, explicando assim, as diferenças encontradas entre os catalisadores [V,Al]-ITQ-6(A) e [V,Al]-ITQ-18(A).

Os resultados de seletividades aos produtos obtidos da reação de desidratação e oxidação do etanol são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Seletividades individuais dos produtos de oxidação e desidratação dos materiais [V,Al]-ITQ-18.

[V,Al]-ITQ-18(B) (Si/Al, Si/V)	T (°C)	Seletividade		
		acetaldeído (%)	etileno (%)	éter etílico (%)
(8,253)	200	16,0	45,8	38,2
	225	22,4	42,7	34,9
	250	25,9	45,4	28,7
	275	27,7	55,6	16,7
	300	28,5	64,3	7,2
(8,614)	200	5,7	83,8	10,5
	225	7,7	73,9	18,4
	250	13,3	63,9	22,8
	275	19,9	56,9	23,2
	300	20,8	61,6	17,6
(9,3080)	200	5,9	72,7	21,4
	225	13,5	60,2	26,3
	250	21,0	58,9	20,1
	275	24,3	63,6	12,1
	300	27,7	67,0	5,2
(9,672)	200	2,0	80,5	17,5
	225	3,5	76,3	20,2
	250	8,3	55,7	36,0
	275	13,1	65,0	21,9
	300	13,8	72,8	13,4
(16,1486)	200	14,0	64,7	21,3
	225	20,2	56,9	22,9
	250	23,6	57,1	19,4
	275	25,5	62,1	12,4
	300	27,0	68,0	4,9

Continuação tabela 13

(A)(27,40)	200	27,6	62,1	10,3
	225	36,2	52,7	11,1
	250	46,2	42,3	11,5
	275	46,5	43,9	9,5
	300	43,9	51,1	5,0

A análise dos valores das seletividades aos produtos de desidratação das amostras [V,Al]-ITQ-18(B) (Tabela 13) mostra que o etileno é formado majoritariamente frente ao éter etílico. A formação majoritária de etileno, já discutido para o [V,Al]-ITQ-6(B), tem a ver com a natureza dos sítios ácidos presentes. Nesse caso, é interessante notar que a seletividade a éter etílico é, em algumas amostras, maior do que a seletividade a acetaldeído, além de serem maiores do que as seletividades a éter obtidas com as amostras [V,Al]-ITQ-6.

Esses dados indicam que outro fator, além da acidez, pode estar contribuindo para a maior seletividade a éter. A presença da ligação V-O-Si, sugerida por espectroscopia na região de infravermelho, banda em torno de 910 cm^{-1} , pode estar atuando significativamente na formação de éter etílico.

Um estudo da transformação do etanol catalisada por silicato de vanádio microporoso⁸⁵ mostrou que os sítios V=O (estrutural ou fora da rede zeolítica) eram responsáveis pela formação do acetaldeído, enquanto que nesse mesmo estudo, as ligações V=O e principalmente V-O-Si estruturais eram responsáveis pela formação de éter etílico. Deve-se ressaltar que os autores não levaram em conta o tipo de simetria do vanádio que seria responsável pelos produtos como vem sendo discutido até o momento, mas sim, as ligações envolvidas nos processos. Diante dessas observações e tendo em vista a maior seletividade observada a éter etílico na reação catalisada por [V,Al]-ITQ-18 (Tabela 13), pode-se sugerir que os sítios V-O-Si está em maior concentração nas amostras [V,Al]-ITQ-18(B) do que nas [V,Al]-ITQ-6(A) devido ao elevado teor de vanádio.

Em relação à seletividade ao acetaldeído, a observação de seu aumento com o aumento da temperatura sugere que não está ocorrendo a superoxidação nem decomposição térmica. Não foi identificado nem quantificado nenhum derivado do acetaldeído responsável pelo seu consumo, por isso, sua seletividade aumenta. Esse comportamento é similar ao observado para os materiais [V,Al]-ITQ-6(B) .

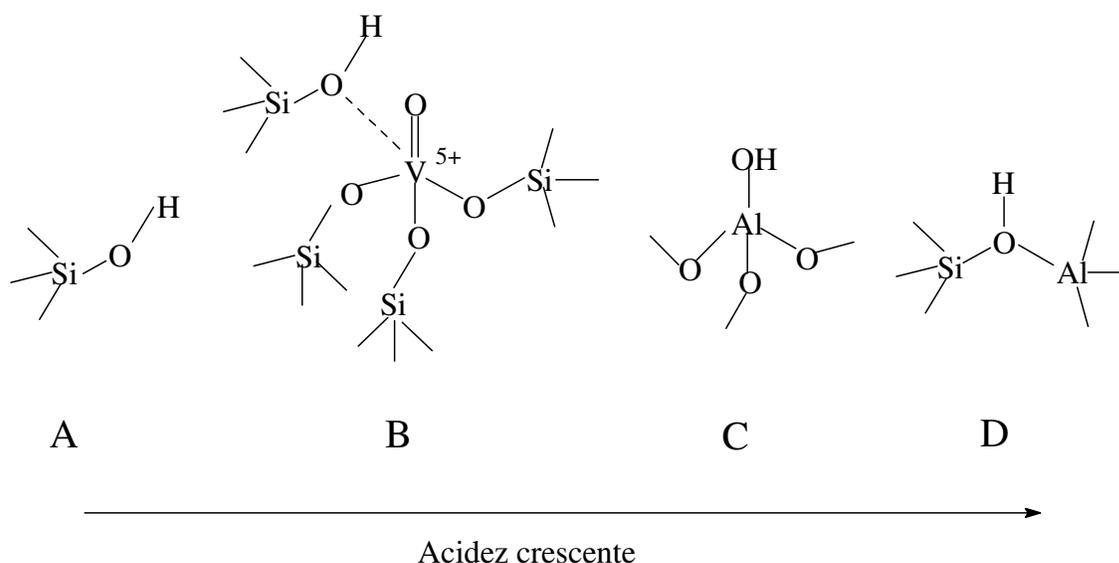
Em contrapartida, as tendências observadas para os produtos de desidratação (etileno + éter etílico) é que a seletividade inicial de etileno diminuiu, passa por um mínimo e tende a aumentar novamente, enquanto que a seletividade a éter sofre um ligeiro aumento com o aumento da temperatura e depois tende a diminuir. Esse comportamento ligeiramente diferente ao observado em relação ao [V,Al]-ITQ-6 pode ser devido à presença das ligações V=O e V-O-Si que parecem estar tendo significativa contribuição na formação do éter etílico. Por isso, a seletividade a éter é elevada no início, pois a reação é termodinamicamente favorecida, além de ter a possível contribuição do vanádio estrutural. Em seguida, a seletividade tende a diminuir, pois a evolução da temperatura desfavorece a formação de éter que pode estar se direcionando à formação de etileno e/ou acetaldeído.

Em relação ao comportamento do etileno, com o aumento da temperatura pode ocorrer maior competição dos sítios redox com os sítios ácidos implicando em uma diminuição na seletividade do produto, como já verificado anteriormente para os catalisadores [V,Al]-ITQ-6. Entretanto, o ligeiro aumento de seletividade que se observa após 250 °C, pode ser atribuído a conversão de éter etílico que se formou em maior proporção em etileno, já relatado na literatura.⁸⁷⁻⁸⁸

Em relação ao diferente comportamento observado na amostra [V,Al]-ITQ-18(B)(8,253) frente as demais do grupo, a seletividade a etileno aumenta continuamente com o tempo, enquanto que a seletividade a éter etílico diminuiu, pode estar associado à baixa seletividade inicial a etileno ($\approx 46\%$) em comparação

com os valores acima de 60% nas demais amostras do grupo. Associado a esse fato, a seletividade inicial a éter é a maior em relação a todas as amostras e esta amostra apresenta o maior teor de vanádio em comparação com os materiais [V,Al]-ITQ-6(B). Sendo assim, presume-se que o maior teor de vanádio pode também estar associado com a maior contribuição das ligações Si-O-V em relação às demais. Mesmo que esse material apresente indícios da presença de espécies extra rede, devido à banda em 400 nm observada no espectro de UV-Vis (Figura 20C, curva b), é possível que exista uma maior contribuição das ligações V=O e Si-O-V, além da acidez do material e do favorecimento termodinâmico da reação, fazendo com que a seletividade a éter etílico seja maior e a de etileno menor. À medida que a reação evolui, é possível que em temperaturas mais elevadas de operação, como já discutido nos materiais [V,Al]-ITQ-6(B), ao invés de ocorrer a interação de duas moléculas de etanol, ocorra a adsorção de apenas uma, formando o grupo etoxi que pode se desidratar formando eteno. Por outro lado, se grupo etoxi estiver ligado ao sítio de vanádio, haverá a formação do produto de oxidação.

Esses resultados mostram a razão pela qual as amostras derivadas do tratamento ácido, tanto [V,Al]-ITQ-6(A) como [V,Al]-ITQ-18(A), apresentam baixas seletividades a éter frente às obtidas por tratamento em meio alcalino. A presença de espécies de vanádio extra rede favorece a reação redox. Nessas amostras, embora existam muitos sítios ácidos estruturais, eles são mais fracos do que nas amostras com razões molares maiores por isso a seletividade a produtos de desidratação diminui. Por outro lado, a presença de vanádio (Esquema 8B) estrutural causa o aparecimento de sítios ácidos relativamente mais fortes do que grupos silanóis (Esquema 8A), porém mais fracos do que os sítios Al-OH parcialmente extra-estruturais (Esquema 8C) e ainda mais fracos do que os sítios Al-OH-Si em ponte (Esquema 8D) nas estruturas zeolíticas.¹¹⁹



Esquema 8: Tipos de sítios ácidos de Bronsted e sua respectiva força.¹¹⁹

A Tabela 14 apresenta as taxas de reação dos catalisadores [V,Al]-ITQ-18 medidas a 200°C, pois nessa temperatura o sistema está em condição diferencial, ou seja, conversões abaixo de 15%.

Tabela 14: Taxa da reação dos materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18 a 200 °C.

[V,Al]-ITQ-18	Taxa da reação (mol/h.g)	Taxa da reação (mol/h.m ²)
(Si/Al=8,Si/V=614)	29,0	0,115
(Si/Al=8,Si/V=253)	77,1	0,181
(Si/Al=9,Si/V=3080)	73,2	0,218
(Si/Al=9,Si/V=672)	41,1	0,129
(Si/Al=16,Si/V=1486)	105,5	0,218
(Si/Al=27,Si/V=40)(A)	58,9	0,071

As taxas foram medidas em relação à massa e também em função das áreas superficiais dos catalisadores. Analisando os valores das taxas em função da massa do catalisador, não foi observada uma correspondência direta para os resultados em função da composição química das amostras, porém, quando as taxas foram normalizadas pela área externa dos sólidos, as amostras [V,Al]-ITQ-

18(B) apresentaram maiores taxas em relação à amostra [V,Al]-ITQ-18(A). Portanto, para o conjunto de amostras [V,Al]-ITQ-18, observa-se que as taxas são fortemente afetadas pela área superficial dos catalisadores implicando em significativas diferenças quando comparadas com a taxa normalizadas em relação à massa do catalisador. Esse comportamento é bem diferente ao observado para os materiais [V,Al]-ITQ-6, cujo efeito da área não é significativo e assim, as taxas se comportam de forma semelhantes quando normalizadas pela área ou pela massa dos materiais.

Ainda com relação aos valores das taxas verificadas na Tabela 14, uma observação interessante e que deve ser feita, é que as duas amostras com as maiores taxas (medidas em relação à massa do catalisador), [V,Al]-ITQ-18(B) ($\text{Si}/\text{Al}=16, \text{Si}/\text{V}=1486$) e ($\text{Si}/\text{Al}=8, \text{Si}/\text{V}=253$), foram as mesmas que apresentaram maiores seletividades à furfural (Figura 35). Tendo em vista essas correspondências, presume-se que essas duas amostras apresentem uma melhor organização estrutural, como por exemplo, maior preservação da lamela frente às demais que pode inferir na melhor distribuição dos sítios ativos, se refletindo em bons desempenhos catalíticos. Como o processo predominante da reação para o grupo de amostras [V,Al]-ITQ-18 são os sítios ácidos, observados através da Figura 51 e Tabela 10, as maiores taxas podem estar associadas com a maior presença dos sítios ácidos nesses sólidos, além da contribuição significativa da ligação V-O-Si para a formação de éter. Porém, para os materiais [V,Al]-ITQ-18(B), é possível que a área externa dos catalisadores também possa estar afetando a taxa da reação bem como as seletividades observadas, tornando a sua interpretação complexa.

A Figura 52 apresenta as velocidades iniciais de formação dos produtos acetaldeído, éter etílico e etileno, calculada a partir do produto das taxas obtidas acima pelas suas seletividades a 200 °C. A Fig. 52A corresponde à velocidade de formação em função da área do catalisador, enquanto que a Fig. 52B é expressa em termos da massa desses sólidos. Tendências similares são observadas para

as amostras [V,Al]-ITQ-18(B), Figs. 52 A e B, onde a velocidade de formação a etileno é maior do que os demais produtos, seguido de éter etílico e acetaldéido destacando o caráter ácido do material. A amostra [V,Al]-ITQ-18(B) (8,253) apresenta comparáveis velocidades de formação de etileno e éter etílico e esse material é o que mais apresenta vanádio. Sendo assim, a contribuição do vanádio estrutural, através da ligação V-O-Si em maior proporção, pode estar sendo responsável pela maior velocidade de formação de éter frente aos demais sólidos.

Já a amostra [V,Al]-ITQ-18(A) apresenta comportamento ligeiramente diferente ao observado para os sólidos [V,Al]-ITQ-18(B). A ordem de velocidade de formação de produtos ainda tem o etileno como principal produto, seguido de acetaldéido e éter etílico. A maior velocidade de formação de acetaldéido frente ao éter etílico para essa amostra pode estar associada à presença de espécies extra-rede, que já foi relato aqui como principais responsáveis na formação de acetaldéido.

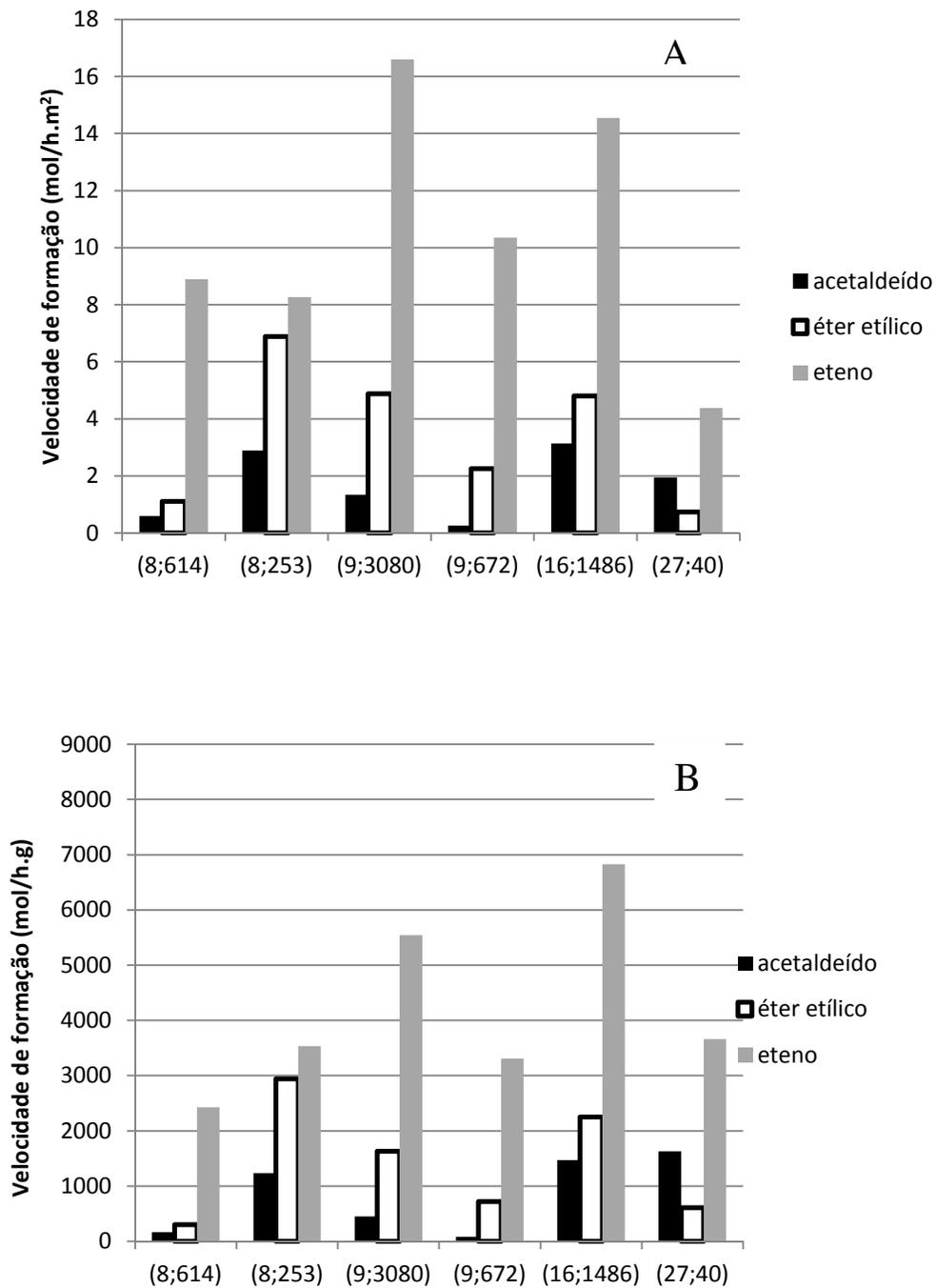


Figura 52: Velocidades iniciais de formação dos produtos para os materiais [V,Al]-ITQ-18.

Como observado nas Figuras 8 e 9, as estruturas A, B e C são aquelas que apresentam diferentes graus de distorção. A estrutura A é a mais simétrica e

como já verificada, essas espécies são as mais redutíveis. Por outro lado, as estruturas B e C são as mais distorcidas e menos redutíveis. Como já observado pelos espectros de UV-Vis dos materiais [V,Al]-ITQ-6(B), verificou-se majoritariamente a presença dos sítios A. conseqüentemente, através dos testes catalíticos constatou-se baixa seletividade à éter etílico e elevada seletividade à acetaldeído, mostrando a atividade da estrutura A no favorecimento ao produto de oxidação para essas amostras.

Por outro lado, em função do desempenho catalítico dos materiais [V,Al]-ITQ-18(B), onde verificou-se baixa atividade em relação à formação de acetaldeído, porém, maior seletividade a éter, espera-se maior presença dos sítios B e C frente à estrutura A, o que iria condizer com os resultados observados para essas amostras.

Diante da composição química dos materiais [V,Al]-ITQ-18(B), era de se esperar maiores seletividades a acetaldeído, isso porque a quantidade de vanádio no sólido é maior quando comparado com o ITQ-6. Novamente, esse comportamento diferente nos leva a tentar fazer um entendimento mais aprofundado através da análise estrutural envolvendo a distribuição dos sítios de vanádio.

A Figura 53 apresenta os espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-ITQ-18(B). Esses espectros são os mesmos da Figura 20 e, como ocorrido para os materiais [V,Al]-ITQ-6, aqui são apresentados de uma forma individual para melhor visualização. Diferentemente ao observado para os materiais [V,Al]-ITQ-6(B), os sólidos [V,Al]-ITQ-18(B) apresentam maior predomínio da banda correspondente às espécies mais distorcidas (220 nm), ou seja, essa banda corresponde aos sítios menos ativos no processo redox. Assim, a presença em maior proporção dessas espécies para as estruturas ITQ-18 pode ser responsável pelos piores desempenhos catalíticos em relação à reação de oxidação.

Dos espectros de UV-Vis apresentados na Figura 53, a amostra (9,3080), que apresenta majoritariamente sítios mais distorcidos de vanádio, mas ainda observa-se a presença da banda em 220 nm que está com baixa intensidade. Essa amostra apresenta baixa velocidade de formação a acetaldeído e é contrário ao discutido até o momento, onde se esperaria um dos maiores valores de velocidade de formação ao produto de oxidação, em virtude da presença majoritária dos sítios de vanádio que foram atribuídos às espécies mais ativas no processo redox. Esse comportamento possivelmente se deve ao baixo teor de vanádio presente na estrutura e ao elevado conteúdo de Al, que pode acarretar em elevado caráter ácido e, por isso, a predominância de produtos de desidratação frente ao de oxidação.

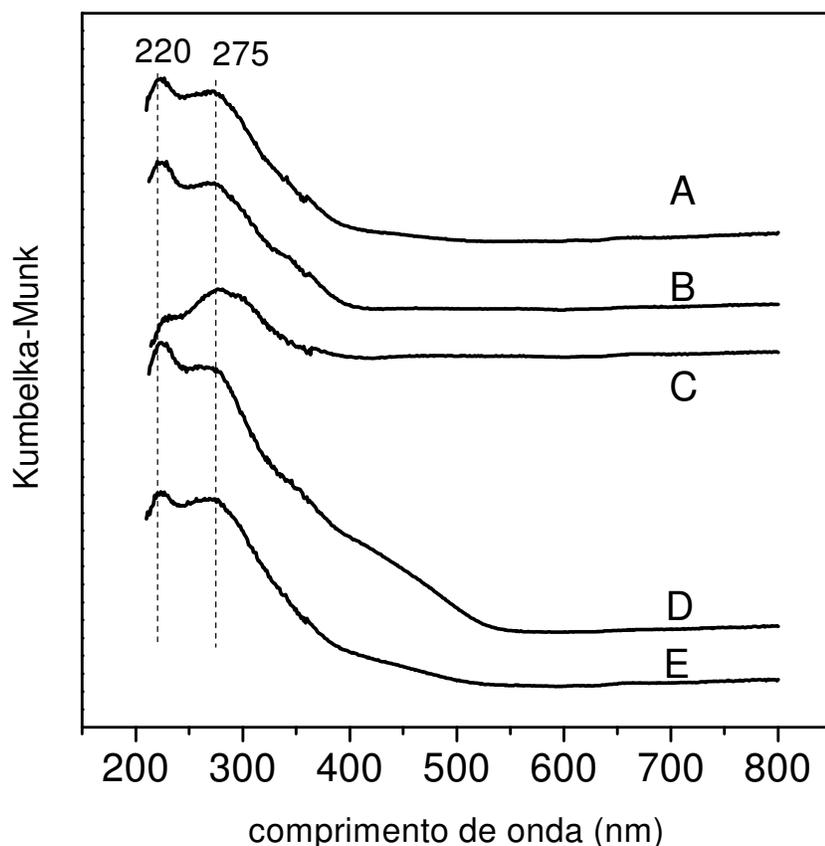


Figura 53: Espectros de UV-Vis das amostras [V,Al]-ITQ-18(B). (A) (Si/Al=16,Si/V=1486), (B) (Si/Al=8,Si/V=614), (C) (Si/Al=9,Si/V=3080), (D) (Si/Al=8,Si/V=253) e (E) (Si/Al=9,Si/V=672).

Sendo assim, com base nos resultados dos testes catalíticos para a reação do etanol, observa-se que o sítio de vanádio e a acidez parecem ter influência na distribuição final dos produtos. Os materiais [V,Al]-ITQ-6(B) parecem ter características ácidas e redox mais equivalentes, mesmo prevalecendo os produtos de desidratação. Por outro lado, a amostra [V,Al]-ITQ-6(A) apresenta comportamento inverso: é formado majoritariamente acetaldeído e isso se deve a presença de espécies extra rede de vanádio que dominam o processo. Já os materiais [V,Al]-ITQ-18(B), apresentam maior formação de produtos de desidratação frente ao de oxidação quando comparado com o ITQ-6. Dois fatores

podem contribuir com esse comportamento: a acidez além da maior presença de espécies de vanádio com maior grau de distorção, que são aquelas que não são interessantes em reações de oxidação, pois não são redutíveis. Nesse caso, essa espécie de vanádio favorece a formação de éter etílico e, conseqüentemente, diminui a seletividade a acetaldeído. Sendo assim, a distribuição dos produtos dessa reação são aqueles derivados predominantemente dos sítios ácidos, convergindo com os resultados obtidos através da reação de desidratação da xilose, onde as maiores seletividades foram observadas para os materiais [V,Al]-ITQ-18(B), mostrando o maior caráter ácido desse grupo de material.

Capítulo 5

Conclusões

A síntese e esfoliação dos precursores lamelares [V,Al]-Nu-6(1) e [V,Al]-PREFER nas diversas razões molares Si/Al e Si/V foram realizadas com sucesso. Os materiais esfoliados [V,Al]-ITQ-18 e [V,Al]-ITQ-6, foram obtidos a partir dos tratamentos nos meios ácido e básico e apresentam área superficial externa superior aos zeólitos tridimensionais, obtidos a partir da calcinação dos sólidos lamelares.

As amostras esfoliadas apresentam diferentes ambientes de vanádio em função do tratamento aplicado. Os sólidos derivados a partir do tratamento em meio alcalino, [V,Al]-ITQ-18(B) e [V,Al]-ITQ-6(B), apresentam espécies de vanádio em tetracoordenação com a estrutura, enquanto que os materiais derivados da precipitação ácida, além de apresentarem as entidades de vanádio em tetracoordenação verifica-se também a presença de sítios de vanádio octaédricos que estão depositadas fora da rede e que são facilmente trocados ionicamente com íons sódio ou amônio.

Com relação ao ambiente local dos átomos de Al, observa-se que após a esfoliação, ocorre o surgimento e/ou intensificação do sinal em 0 ppm, atribuído à presença do alumínio octaédrico, que pode estar localizado fora da estrutura. Porém, é possível que esse sinal seja decorrente dos sítios de Al tetraédricos que se tornaram octaédricos após a coordenação com moléculas de água, lembrando que nos materiais esfoliados os sítios estruturais estão mais acessíveis na superfície do sólido.

A questão do acesso em materiais esfoliados em comparação com os zeólitos foi analisada pelos resultados da reação de desidratação da xilose: os materiais esfoliados foram mais eficientes do que os respectivos zeólitos Nu-6(2) e ferrierita, mostrando que de fato, as estruturas esfoliadas apresentam sítios ácidos mais acessíveis a grandes moléculas.

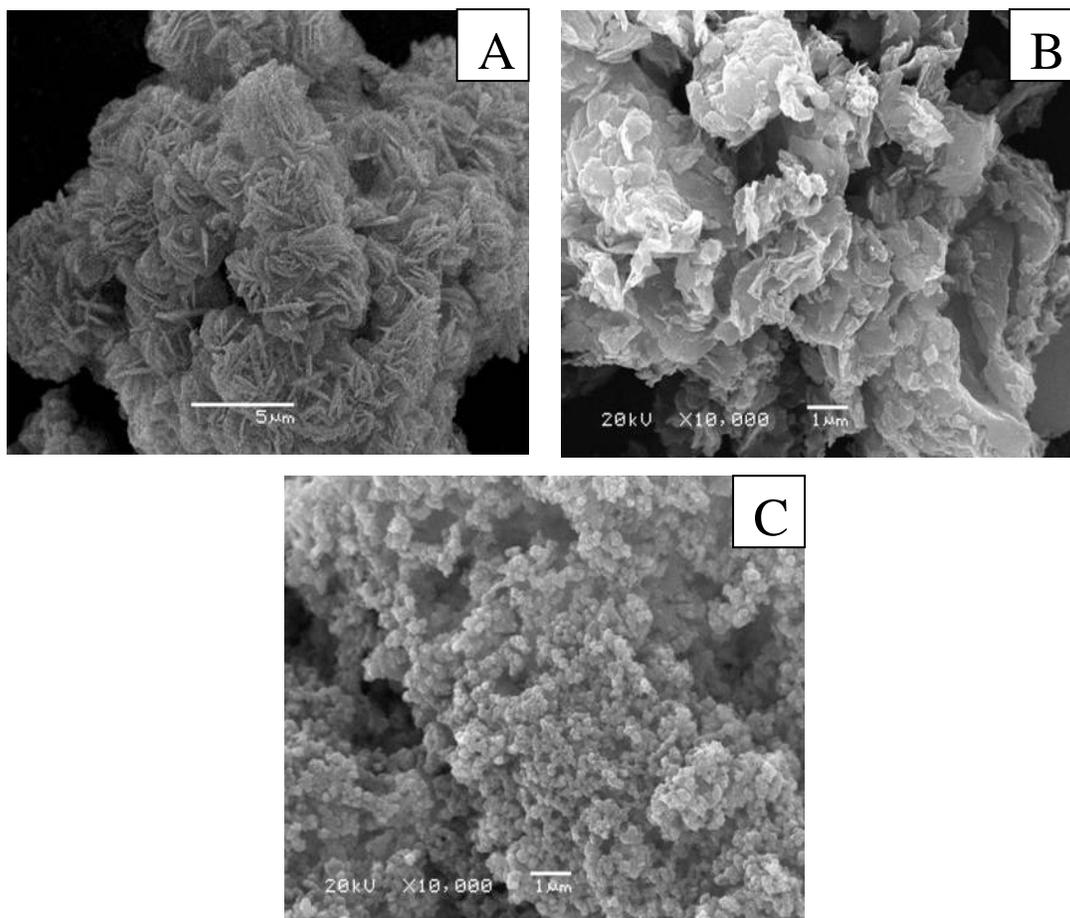
A sondagem dos sítios ácidos e redox foi feita através da reação de oxidação e desidratação da molécula de etanol. Em linhas gerais, os produtos de desidratação (etileno + éter etílico) foram obtidos majoritariamente e mostram a maior atividade dos sítios ácidos. Os catalisadores [V,Al]-ITQ-6(B) apresentaram comportamento interessante em relação ao produto de oxidação, o acetaldeído. Não é a quantidade de vanádio que governa formação do produto, mas sim o tipo de sítio de vanádio presente na estrutura, que são àquelas com menor grau de distorção.

Por outro lado, os sólidos [V,Al]-ITQ-18(B) mesmo apresentando maior teor de vanádio, apresentaram menor seletividade ao acetaldeído quando comparados com os catalisadores [V,Al]-ITQ-6(B). Isso se deve a acidez desses materiais além presença da ligação Si-O-V que, eventualmente, está em maior proporção nos sólidos [V,Al]-ITQ-18(B), que é responsável pela formação de éter etílico, se refletindo em uma diminuição na seletividade de acetaldeído. Além disso, para esse conjunto de amostras, os sítios de vanádio com menor grau de distorção estão em menor concentração em relação às espécies mais distorcidas, o que corrobora os resultados obtidos no que diz respeito a menor atividade desses sólidos para o produto de oxidação.

Capítulo 6

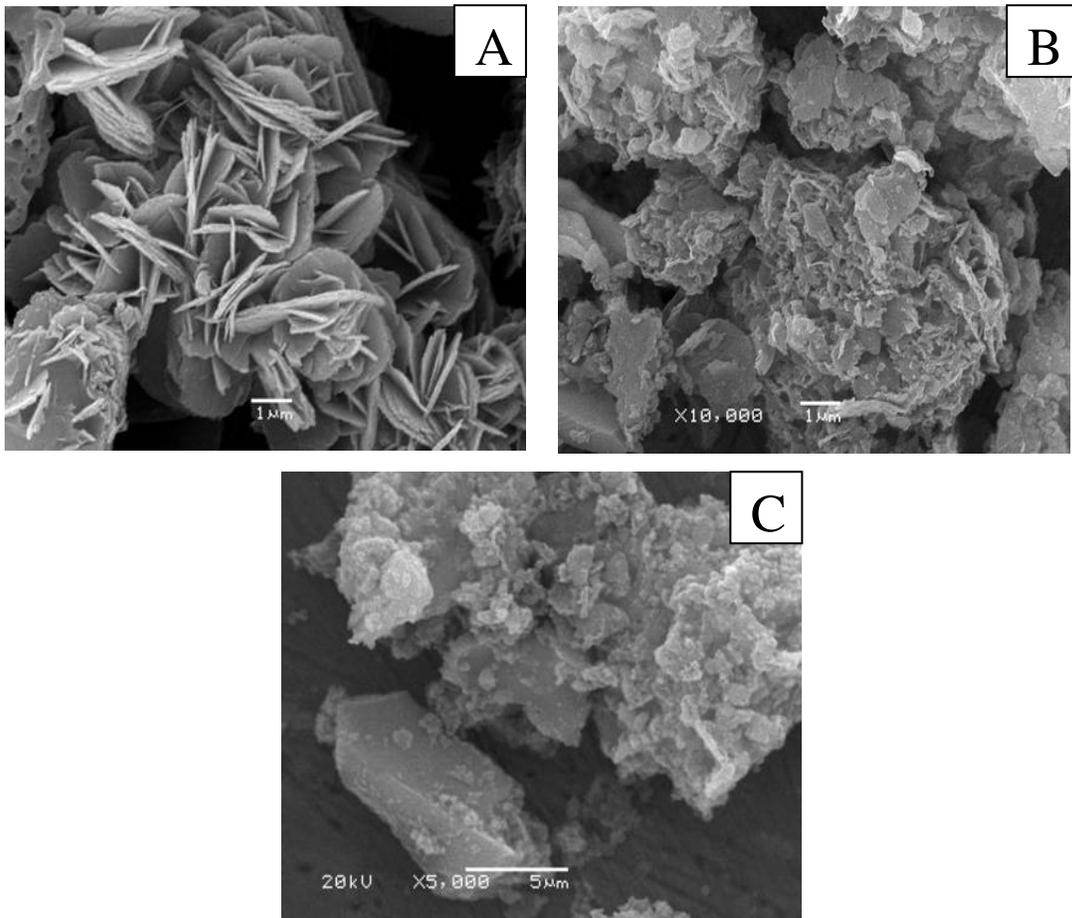
Anexos

Anexo I



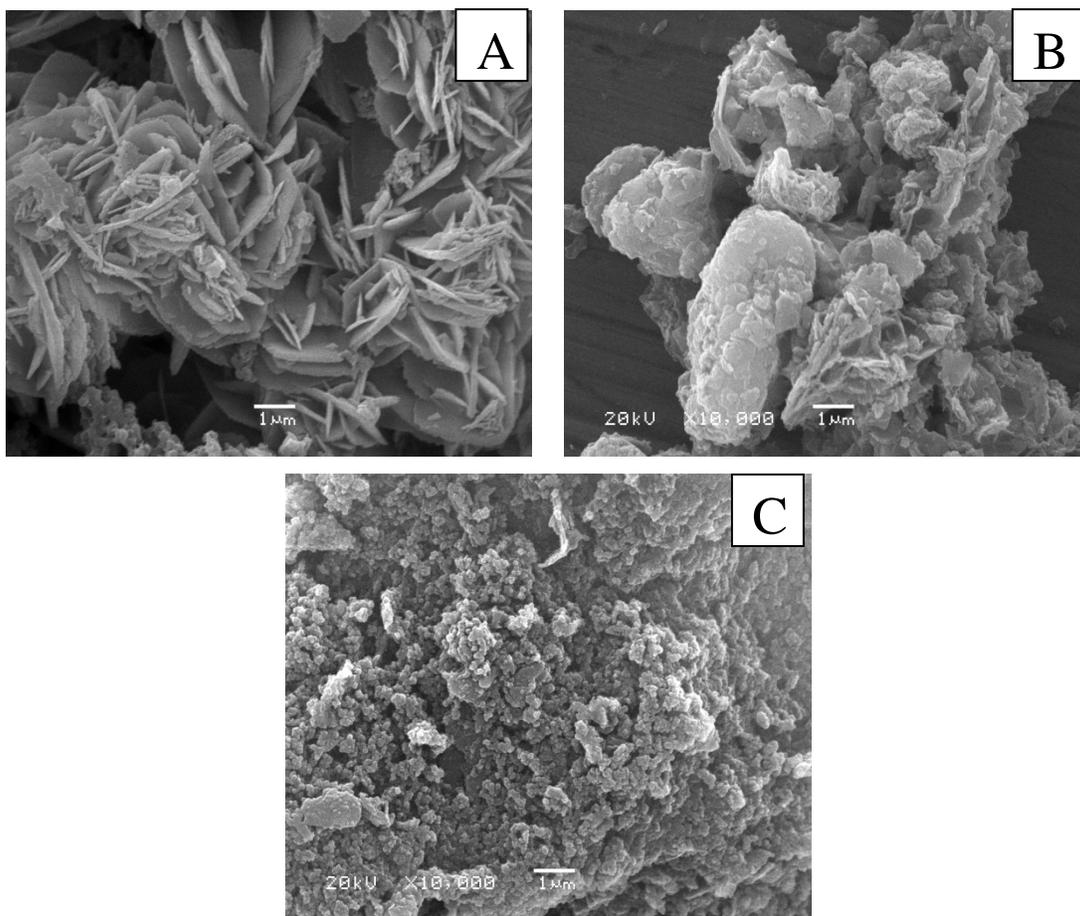
Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) com razão de gel Si/Al=19;Si/V=119: (A) precursor lamelar, [V,Al]-Nu-6(1), (B) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-18(B) e (C) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A) .

Anexo II



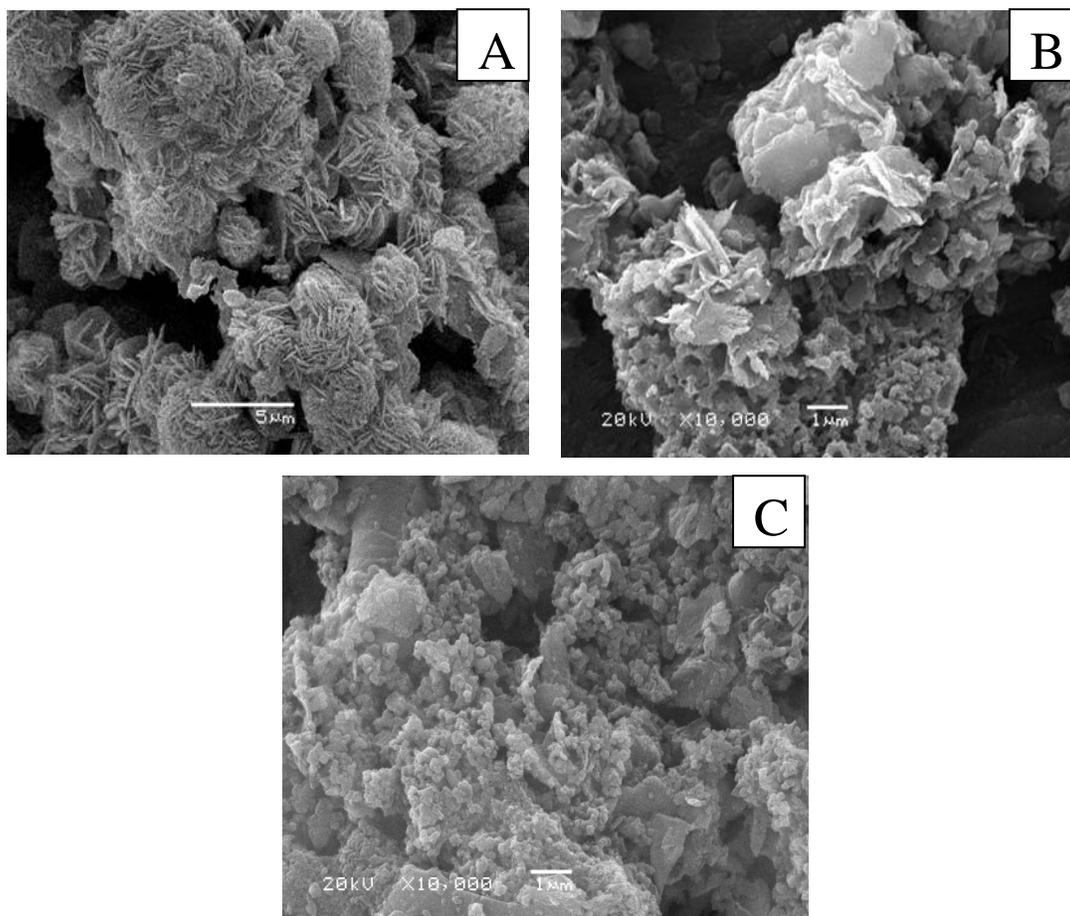
Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) com razão de gel Si/Al=19;Si/V=215: (A) precursor lamelar, [V,Al]-Nu-6(1), (B) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-18(B) e (C) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A) .

Anexo III



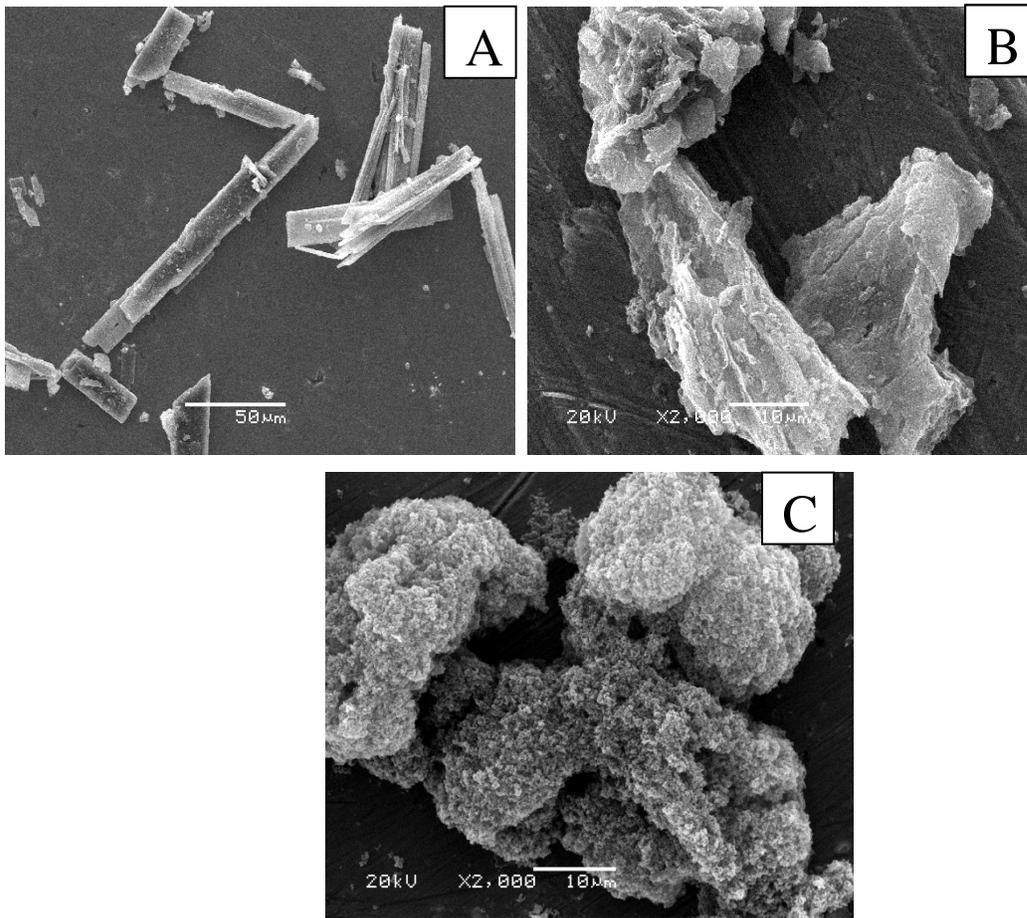
Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) com razão de gel Si/Al=19;Si/V=46: (A) precursor lamelar, [V,Al]-Nu-6(1), (B) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-18(B) e (C) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A) .

Anexo IV



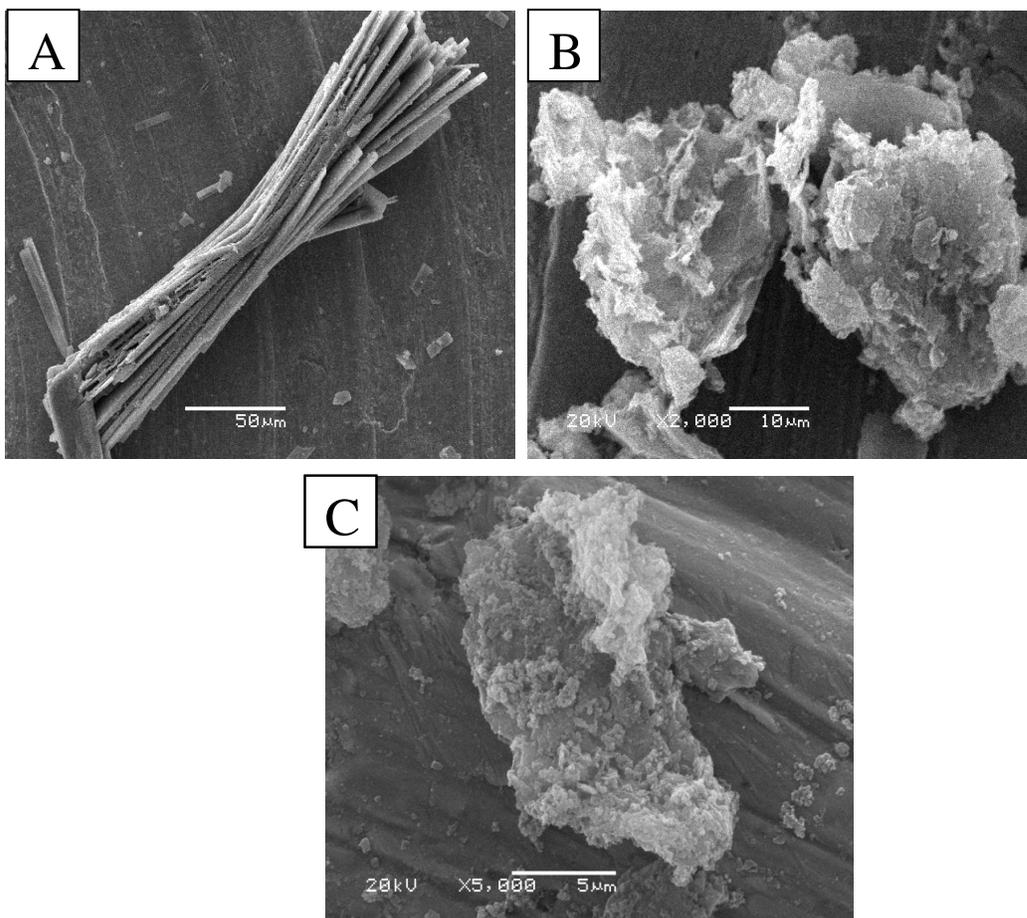
Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-Nu-6(1) com razão de gel Si/Al=13;Si/V=109: (A) precursor lamelar, [V,Al]-Nu-6(1) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-18(B) e (C) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-18(A) .

Anexo V



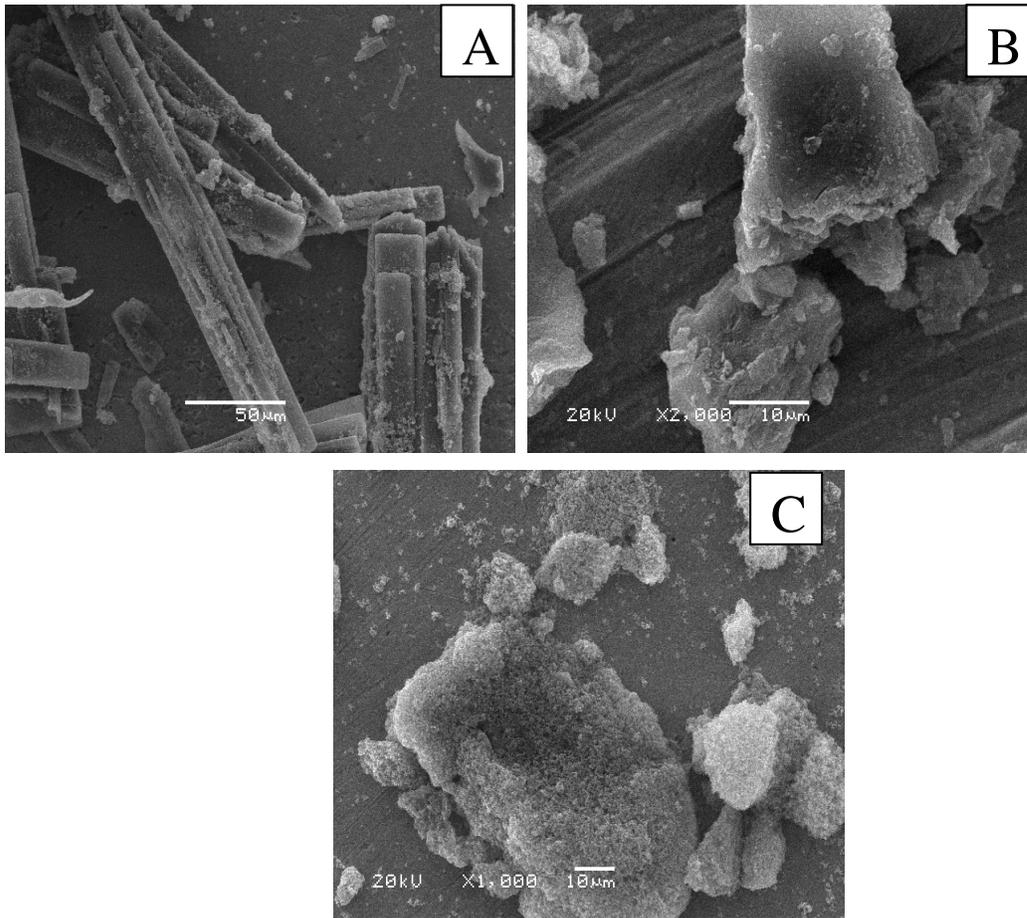
Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-PREFER com razão de gel (Si/Al=117,Si/V=260): (A) precursor lamelar, [V,Al]-PREFER, (B) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-6(B) e (C) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-6(A) .

Anexo VI



Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-PREFER com razão de gel (Si/Al=168,Si/V=217): (A) precursor lamelar, [V,Al]-PREFER, (B) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-6(B) e (C) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-6(A) .

Anexo VII



Micrografias das diferentes etapas de esfoliação do precursor lamelar [V,Al]-PREFER com razão de gel (Si/Al=259,Si/V=328): (A) precursor lamelar, [V,Al]-PREFER, (B) após tratamento em ultra-som e calcinação, [V,Al]-ITQ-6(B) e (C) após ultra-som e adição de ácido calcinado, [V,Al]-ITQ-6(A) .

Referências:

- ¹ Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 896.
- ² C. S. Cundy; P.A. Cox, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- ³ A. Corma, *J. Catal.*, **2003**, *216*, 298.
- ⁴ M. A. Camblor, P. A. Barrett, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *J. Phys.Chem. B*, **1998**, *102*, 4147.
- ⁵ C. S. Cundy, P. A. Cox, ; *Microporous Mesoporous Mater*, **2005**, *82*, 1.
- ⁶ A. Corma, G. Sastre, A. Cantin, M. J. Diaz-Cabanäs, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 545.
- ⁷ T. T. Trinh, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 23099.
- ⁸ A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature*, **1998**, *396*, 353.
- ⁹ J. Pariente-Perez, R. Garcia, I. Días, C. Álvarez-Marquez, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2283.
- ¹⁰ A. Corma, H. Garcia, J. Miralles, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *43* 161.
- ¹¹ R. D. Partridge, M. K. Rubin, M. E. Leonowicz, S. L. Lawton, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *23*, 109.
- ¹² A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, *J. Catal.* **2001**, *200*, 259.
- ¹³ P. Frontera, F. Testa, R. Aiello, J. B. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *158 (A)*, 271.
- ¹⁴ L. Schreyeck, P. Caullet, J. C. Mougénel, J. L. Guth, B. Marler, *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 259.
- ¹⁵ B. Solsona, J. M. L. Nieto, U. Díaz, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *94*, 339.
- ¹⁶ P. Concepción, C. López, A. Martínez, V. F. Puentes, *J. Catal.* **2004**, *228*, 321.
- ¹⁷ A. Corma, U. Díaz, E. M. Domine, V. Fornés, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2804.
- ¹⁸ A. Zukal, I. Dominguez, J. Mayerova, J. Cejka, *Langmuir*, **2009**, *25*, 10314.
- ¹⁹ I. Domínguez, V. Fornés, M. J. Sabater, *J. Catal.* **2004**, *228*, 99.
- ²⁰ A. Corma, M. Iglesias, J. A. Rincón F. Sánchez, *J. Catal.* **2004**, *224*, 170.
- ²¹ A. Corma, V. E. Fornés, U. Díaz, *Chem. Commun.* **2001**, 2642.
- ²² S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornés, M. Brunelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4933.
- ²³ Superti, G.B., Tese de Doutorado, Instituto de Química – Unicamp, 2010.
- ²⁴ S. Narayanan, K. Deshpande, *Appl. Catal. A*, **2000**, *199*, 1.
- ²⁵ S. Mintova, V. Valchev, T. Onfroy, C. Marichal, H. Knözinger, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 237.
- ²⁶ B. Onida, L. Borello, B. Bonelli, F. Geobaldo, E. Garrone, *J. Catal.* **2003**, *214*, 191.
- ²⁷ W. Adam, A. Corma, H. García, O. Weichold, *J. Catal.* **2000**, *196*, 339.
- ²⁸ A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. L. Jordá, M. Domine, F. Rey, *Chem. Commun.* **1999**, 779.
- ²⁹ S. Shylesh, A. P. Singh, *J. Catal.* **2004**, *228*, 333.

- ³⁰ M. Trejda, A. Wojtaszek, A. Floch, R. Wojcieszak, E. M. Gaigneaux, M. Ziolek, *Catal. Today* **2010**, *158*, 170.
- ³¹ F. Gao, Y. Zhang, H. Wan, Y. Kong, X. Wu, L. Dong, B. Li, Y. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *110*, 508.
- ³² B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, *78*, 25.
- ³³ S. Dzwigaj *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2003**, *7*, 461.
- ³⁴ A. Sadoc, S. Messaoudi, E. Furet, R. Gautier, E. Le Fur, L. le Pollès, J-Y. Pivan, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4835.
- ³⁵ A. Albuquerque, L. Marchese, L. Lisi, H. O. Pastore, *J. Catal.* **2006**, *241*, 367.
- ³⁶ M. Anpo, H. Hidaka, O. Kitao, H. Yamashita, S. G. Zhang, M. Matsuoka, S. Higashimoto, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 329.
- ³⁷ F. Farzaneh, E. Zamanifar, C. D. Williams, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *218*, 203.
- ³⁸ S. Shylesh, A. P. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *94*, 124.
- ³⁹ Y-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W-L. Feng, W-L Dai, S-R Yan, H-Y. He, K-N. Fan, *J. Catal.* **2004**, *224*, 417.
- ⁴⁰ P. Selvam, S.E. Dapurkar, *J. Catal.* **2005**, *229*, 65.
- ⁴¹ P. Selvam, S.E. Dapurkar, *Appl. Catal. A* **2004**, *276*, 257.
- ⁴² G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Catal.* **2008**, *253*, 74.
- ⁴³ T. Tsoncheva, L. Ivanova, R. Dimitrova, J. Rosenholm, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *312*, 342.
- ⁴⁴ M. Anpo, M. Matsuoka, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *3*, 225.
- ⁴⁵ D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2209.
- ⁴⁶ S. Zamani, V. Meynen, A-M Hanu, M. Mertens, E. Popovici, S. Van Doorslaer, P. Cool, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5823.
- ⁴⁷ N. Steinfeldt, D. Müller, H. Berndt, *Appl. Catal. A* **2004**, *272*, 201.
- ⁴⁸ R. Cousin, E. Abi-Aad, S. Capelle, D. Courcot, J-F Lamonier, A. Aboukais, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 6188.
- ⁴⁹ R. Hajjar, Y. Millot, P. P. Man, M. Che, S. Dzwigaj, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20167.
- ⁵⁰ I. L. Moudrakovski, A. Sayari, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. F. Preston, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10895.
- ⁵¹ F. Tielens, M. Trejda, M. Ziolek, S. Dzwigaj, *Catal. Today* **2008**, *139*, 221.
- ⁵² F. Tielens, M. Calatayud, S. Dzwigaj, M. Che, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 137.
- ⁵³ F. Tielens, S. Dzwigaj, *Catal. Today* **2010**, *152*, 66.
- ⁵⁴ F. Tielens, S. Dzwigaj, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *501*, 59.
- ⁵⁵ S. Dzwigaj, M. Matsuoka, M. Anpo, M. Che, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6012.
- ⁵⁶ S. Dzwigaj, M. Matsuoka, M. Anpo, M. Che, *Res. Chem. Intermed.* **2003**, *29*, 665.
- ⁵⁷ E-M. El-Malki, P. Massiani, M. Che, *Res. Chem. Intermed.* **2007**, *33*, 749.
- ⁵⁸ C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, V. Zima, *Appl. Catal. A* **2005**, *289*, 197.
- ⁵⁹ A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 838.
- ⁶⁰ J. Zhang, J. Zhuang, L. Lin, S. Liu, Z. Zhang, *Biomass Bioenergy* **2010**, *in press*. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.07.028.

- ⁶¹ J. Lessard, J-F, Morin, J-F Wehrung, D. Magnin, E. Chornet, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 1231.
- ⁶² A. S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A. A. Valente, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 2946.
- ⁶³ A. S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, A. A. Valente, *Catal. Lett* **2007**, *114*, 151.
- ⁶⁴ J. B. Binder, J. J Blank, A. V. Cefali, R. T. Raines, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1268.
- ⁶⁵ S. Lina, M. Pillinger, A. A. Valente, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2144.
- ⁶⁶ A. S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, A. A. Valente, *J. Catal.* **2006**, *244*, 230.
- ⁶⁷ A. S. Dias, S. Lima, P. Brandão, M. Pillinger, J. Rocha, A. A. Valente, *Catal. Lett* **2006**, *108*, 179.
- ⁶⁸ C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Ind. Crops Prod.* **1998**, *7*, 95.
- ⁶⁹ A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, *Appl. Catal. A* **2005**, *285*, 126.
- ⁷⁰ R. O'Neil, M. N. Ahmad, L. Vanoye, F. Aiouache, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4300.
- ⁷¹ S. Lima, A. Fernandes, M. M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A. A. Valente, *Catal. Lett.* **2010**, *135*, 41.
- ⁷² A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, *J. Catal.* **2005**, *229*, 414.
- ⁷³ <http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.html>, consultado em (15/09/2011)
- ⁷⁴ A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari, *Energy Fuels* **2005**, *19*, 2098.
- ⁷⁵ M. C. Greca, C. Moraes, M. R. Morelli, A. M. Segadães, *Appl. Catal. A* **1999**, *179*, 87.
- ⁷⁶ B. Jorgensen, S. B. Kristersen, A. J. Kunov-Kruse, R. Fehrmann, C. H. Christensen, A. Riisager, *Top. Catal.*, **2009**, *52*, 253.
- ⁷⁷ H. Idriss, E. G. Seebauer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *152*, 201.
- ⁷⁸ T. Takei, N. Iguchi, M. Haruta, *Catal. Surv. Asia* **2011**, *15*, 80.
- ⁷⁹ A. Yee, S. J. Morrison, H. Idriss, *J. Catal.* **1999**, *186*, 279.
- ⁸⁰ Z. Li, X. An, P. Ren, W. Huang, K. Xie, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, *18*, 379.
- ⁸¹ N. E. Quaranta, J. Soria, V. C. Corberán, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **1997**, *171*, 1.
- ⁸² E. Santacesaria, A. Sorrentino, R. Tesser, M. D. Serio, A. Ruggiero, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *204-205*, 617.
- ⁸³ J. M. Miller, L. J. Lakshmi, *J. Catal.* **1999**, *184*, 68.
- ⁸⁴ H. Nair, J. E. Gatt, J. T. Miller, C. D. Baertsch, *J. Catal.* **2011**, *184*, 68.
- ⁸⁵ S. Kannan, T. sen, S. Sivasanker, *J. Catal.* **1997**, *170*, 304.
- ⁸⁶ B. Kilos, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 2830.
- ⁸⁷ F. F. Madeira, N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Maury, N. Cadran, *Appl. Catal. A* **2009**, *367*, 39.
- ⁸⁸ I. Takahara, M. Saito, M. Inaba, K. Murata, *Catal. Lett* **2005**, *105*, 249.
- ⁸⁹ Y. Han, C. Lu, D. Xu, Y. Zhang, Y. Hu, H. huang, *Appl. Catal. A* **2011**, *396*, 8.
- ⁹⁰ J. Bedia, R. Barrionuevo, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, *Appl. Catal. B* **2011**, *103*, 302.
- ⁹¹ D. Varisli, T. Dogu, G. Dogu, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5349.
- ⁹² H. Chiang, A. Bhan, *J. Catal.* **2010**, *271*, 251.

- ⁹³ T. Kito-Borsa, S. W. Cowley, *Prep. Pap.-Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **2004**, 49,856.
- ⁹⁴ R. A. Zotov, V. V. Molchanov, A. M. Volodin, A. F. Bedilo, *J. Catal.* **2011**, 278, 71.
- ⁹⁵ H-L Zubowa, M. Schneider, E. Schreier, R. Eckelt, M. Richter, R. Fricke, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 109, 317.
- ⁹⁶ M. Kollár, R.M. Mihályi, G. Pál-Borbély, J. Valyon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, 99, 37.
- ⁹⁷ S. Inagaki, K. Kamino, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal., A*, **2007**, 318,22.
- ⁹⁸ A. Topaçlı, S. Akyuz, *Spectrochim. Acta*, **1995**, 51, 633.
- ⁹⁹ S. Akyuz, T. Akyuz, J. E. D. Davies, *J. Mol. Struct.*, **1995**, 349, 61.
- ¹⁰⁰ S. Bayari, A. Topaçlı, B. Salih, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 482, 165.
- ¹⁰¹ Mascarenhas, A.J.S., Tese de Doutorado, Instituto de Química – Unicamp, 2004.
- ¹⁰² E. Monsivais-Gámes, F. Ruiz, J. R. Martinez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2007**, 43, 65.
- ¹⁰³ A. E. Ahmed, F. Adam, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 103, 284.
- ¹⁰⁴ B. Zebib, J-F Lambert, J. Blanchard, M. Breysse, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 34.
- ¹⁰⁵ F. Franco, L. A. Pérez-Maqueda, J. L. Pérez-Rodríguez, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 274, 107.
- ¹⁰⁶ S. Yariv, I. Lapides, *J. Mater. Synth. Process.* **2000**, 8, 223.
- ¹⁰⁷ R. Dimitrova, Y. Neinska, M. Mihályi, G. Pal-Borbély, M. Spassova, *Appl. Catal A*, **2004**, 266, 123.
- ¹⁰⁸ P. Frontera, F. Testa, R. Aiello, S. Candamano, J. B. Nagy, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, 106, 107.
- ¹⁰⁹ A. Corma, U. Diaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martínez-Triguero, E. J. Creyghtony, *J. Catal.*, **2000**, 191, 218.
- ¹¹⁰ D. M. A. Deng, R. Fu, X. Han, X. Bao, *J. Phys. Chem. B.* **2001**, 105, 1770.
- ¹¹¹ M. Afeworki, G. Cao, D. L. Dorset, K. G. Strohmaier, G. J. Kennedy, *Microporous Mesoporous Mater.*, 103, **2007**, 216.
- ¹¹² M. K. de Pietre, F. A. Bonk, C. Rettori, F. A. Garcia, H. O. Pastore, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, 145, 108.
- ¹¹³ B. R. Jermy, D-R. Cho, K. V. Bineesh, S-Y, K. D-W. Park, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, 115, 281.
- ¹¹⁴ S. Dzwigaj, M. Matsuoka, M. Anpo, M. Che, *Catal. Lett.*, **2001**, 72, 211.
- ¹¹⁵ O. Durupthy, M. Jaber, N Steunou, J. Maquet, G. T. Chandrappa, J. Livage, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6395
- ¹¹⁶ J. R. Sohn, J.S. Han, J. S. Lim, *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, 91, 558.
- ¹¹⁷ S. Sivasanker, T. Sen, V. Ramaswamy, S. Ganapathy, P.R. Rajamohaman, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 3809.
- ¹¹⁸ A. Albuquerque, L. Marchese, H. O. Pastore, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, 155, 45.
- ¹¹⁹ Albuquerque, A., Tese de Doutorado, Instituto de Química – Unicamp, 2006.
- ¹²⁰ S. Gontier, A. Tuel, *Microporous Mater.*, **1995**, 5, 161.
- ¹²¹ Z. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinowski, L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, **2005**, 100, 19595.

- ¹²² E-M. Malki, P. Massiani, M. Che, *Res. Chem. Intermed.*, **2007**, *33*, 749.
- ¹²³ A. Adamski, P. Zapata, P. Jakubus, Z. Sojka, *J. Alloys Compd.*, **2007**, *442*, 302.
- ¹²⁴ C. Oliva, S. Cappelli, I. Rossetti, N. Ballarini, F. Cavani, L. Forni, *Chem. Eng. J.*, **2009**, *154*, 131.
- ¹²⁵ I. Rossetti, L. Fabbrini, N. Ballarini, C. Oliva, F. Cavani, A. Cericolab, B. Bonelli, M. Piumetti, E. Garrone, H. Dyrbeck, E.A. Blekkan, L. Forni, *J. Catal.*, **2008**, *256*, 45.
- ¹²⁶ S. S. Shevade, B. S. Rao, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2459.
- ¹²⁷ R.M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3ª edição, **1979**.
- ¹²⁸ T. J. Kim, W. S. Ahn, S. B. Hong, *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 35.
- ¹²⁹ H. S. Fogler, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 3ª Edição, **2002**.
- ¹³⁰ A. K. Banerjee, A. R. K. Sarma, P. K. Mukherjee, D. Nath, N. Singh, H. Mahapatra, D. S. Majumdar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *113*, 241.