

# CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDOS MISTOS V-Mg-Al NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL.

F. A. de SIPOLLI<sup>1</sup> e G. G. CORTEZ<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Escola de Engenharia de Lorena - USP, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: cortez@dequi.eel.usp.br

**RESUMO** – Precursores do tipo hidrotalcita oligovanadato pilarizada foram sintetizados pelo método de coprecipitação sob pH variável, a partir da mistura das soluções de nitrato de magnésio, nitrato de alumínio, hidróxido de sódio e vanadato de sódio. Os ânions intercalados foram  $V_2O_7^{4-}$  e  $HV_2O_7^{3-}$ . Os compostos foram calcinados a 450 e 650 °C, resultando nos óxidos mistos V-Mg-Al. Estes óxidos são promissores na catálise heterogênea por apresentarem área específica elevada, propriedades básicas e ácidas, estabilidade térmica e mistura homogênea dos óxidos. Os compostos foram caracterizados por TG/DTG, DRX e volumetria de nitrogênio, e as propriedades ácidas e/ou básicas foram avaliadas na reação de decomposição do isopropanol. As análises de DRX dos precursores mostraram a formação de compostos tipo hidrotalcita. Para os catalisadores, houve a formação de MgO,  $V_3O_7$ ,  $MgAl_2O_4$ , entre outros óxidos. Concluiu-se que a introdução de óxidos de vanádio na estrutura dos HDLs aumentou significativamente a atividade dos catalisadores, avaliada pela decomposição do isopropanol.

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda crescente de propeno torna necessário o uso de processos alternativos que complementem os tradicionais. A reação de desidrogenação oxidativa do propano (DOP) é uma alternativa atrativa para a produção de propeno, pois é exotérmica e inicia-se em temperaturas relativamente baixas (Blanco, Carrazán, Rives, 2008, Cortez, Fierro, Bañares, 2003). Dentre os catalisadores estudados, os baseados em vanádio suportados são os mais ativos nesta reação.

A hidrotalcita é uma argila aniônica natural composta por ânions carbonato intercalado entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Ela também é chamada de “hidróxido duplo lamelar” (HDL) (Crepaldi, Pavan, Valim, 2000). Este composto apresenta a seguinte fórmula geral:  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m}.nH_2O$ , onde:  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  são cátions metálicos di e trivalentes;  $A^{m-}$  é um ânion intercalado com carga  $m-$ ;  $x$  é a razão entre os cátions di e trivalentes e  $n$  é o número de moléculas de água intercaladas. Algumas das propriedades mais interessantes dos óxidos obtidos pela calcinação dos HDLs são: área superficial elevada; propriedades básicas e formação de misturas homogêneas de óxidos, estáveis em tratamentos térmicos, e a capacidade de troca aniônica, que torna possível a intercalação de outros ânions na estrutura dos HDLs. Estas propriedades tornam este tipo de material favorável para a aplicação em catálise heterogênea (Cavani, Trifirò, Vaccari).

Bhattacharyya et al. (1995) descreveram a preparação e caracterização de hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas para introduzir uma função de oxidação em argilas. A intercalação de ânions estruturais contendo ânions metálicos em um estado de oxidação elevado (decavanadato) modifica as propriedades catalíticas dos HDLs, devido ao desenvolvimento de sítios ácidos e redox e, em alguns casos, microporosidade interlamelar.

Uma das reações típicas para investigar as propriedades ácidas e/ou básicas dos óxidos mistos é a reação de decomposição do isopropanol (Gervasini, Fenyvesi, Auroux, 1997), a qual conduz às reações de desidratação, formando propeno e éter diisopropílico, e desidrogenação, com formação de acetonas. Os sítios ácidos fortes são responsáveis pela formação de olefinas, enquanto que sítios básicos fortes levam à formação de acetona. Os sítios ácidos e básicos desbalanceados conduzem à formação de ambos os produtos de desidratação. Este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores baseados em hidrotalcitas oligovanadatos pilarizadas, para serem utilizados na reação de DOP, e avaliar a influência de dois tipos de ânion interlamelar ( $V_2O_7^{4-}$  e  $HV_2O_7^{3-}$ ) na reação de decomposição do isopropanol.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese dos catalisadores

Os precursores do tipo hidrotalcita oligovanadato pilarizada foram sintetizados pelo método de coprecipitação a pH variável, segundo o método descrito na literatura (Blasco, Nieto, 1997).

O primeiro composto,  $Mg_5Al_2(OH)_{14}(V_2O_7)_{0,5} \cdot 5H_2O$ , foi sintetizado através da adição em gotas de uma solução de 200 mL contendo 0,2 mol de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 0,1 mol de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  a uma segunda solução de 275 mL contendo 0,1 mol de  $NaVO_3$  e 0,7 mol de  $NaOH$  em pellets, até a obtenção de pH igual a 10, mantendo a agitação constante por uma hora. A mistura gelatinosa foi aquecida a 80°C por 15 h, depois de a adição ter sido completada. O material resfriado a temperatura ambiente foi, então, filtrado, lavado repetidamente com água deionizada e desgaseificada e submetido à secagem em estufa durante 12 h a uma temperatura de 70°C. O segundo precursor,  $Mg_4Al_2(OH)_{12}(HV_2O_7)_{0,67} \cdot xH_2O$ , foi preparado de forma semelhante ao descrito anteriormente, porém com a quantidade de hidróxido de sódio igual a 0,6 mol e com pH de coprecipitação igual a 8,8. Os compostos obtidos foram calcinados a 450 e 650°C por 5 h, obtendo-se assim os catalisadores de óxidos mistos V-Mg-Al. Os precursores foram designados por HDL-MgAl(X), onde X representa o ânion interlamelar. E os catalisadores, como  $MgAl(X)Y$ , onde Y representa a temperatura de calcinação.

### 2.2 Caracterização físico-química dos catalisadores

As medidas de áreas superficiais, volume de poros e distribuição de volume de poros das amostras dos óxidos mistos foram realizadas em um equipamento da marca BEL, modelo BELSORP-mini II, empregando-se a técnica de adsorção-dessorção física de nitrogênio a -196 °C. Previamente, as amostras foram tratadas *in situ* sob aquecimento a temperatura de 300°C por 3 horas para retirar a água e os gases adsorvidos na superfície e nos poros do sólido.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas empregando-se o método do pó, utilizando-se um equipamento da marca Seisert, modelo Isodebyefley 1001 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) e filtro de Ni. O tubo de raios X foi operado a potência de 40 kV e 30 mA. Os difratogramas de raios X foram obtidos aplicando-se um passo de  $2\theta = 0,05^\circ$  (1 passo por segundo) com  $2\theta$  variando de 5 a  $80^\circ$ . As fases cristalinas foram identificadas com auxílio da biblioteca do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Os precursores do tipo hidrotalcita foram analisados por termogravimetria (TG/DTG), utilizando-se uma termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-50, com razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , em fluxo de nitrogênio, no intervalo de temperatura de 25 a  $900^\circ\text{C}$ .

As propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (vidro borosilicato) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. Utilizou-se 150mg do catalisador. A ativação do catalisador foi feita a  $450^\circ\text{C}$  por 3 h em fluxo de oxigênio. O reator foi alimentado com isopropanol (99,7%, Merck) e injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, à vazão de  $0,05 \text{ cm}^3/\text{min}$  e diluído em He na vazão de  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa, no qual se utilizou um cromatógrafo do tipo Varian CG-3350, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT) e dotado de uma coluna empacotada Carbowax 20M, com rampa de aquecimento entre 30 e  $150^\circ\text{C}$ . Utilizou-se hélio como gás de arraste na coluna. A tubulação do sistema catalítico foi aquecida por uma resistência elétrica para evitar a condensação do reagente e dos produtos da reação. A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 190 a  $310^\circ\text{C}$  e um fator tempo de residência ( $W/F_{A0}$ ) igual a  $2,4 \text{ g.h/mol}$ . A taxa específica de formação dos produtos (TEP) foi calculada a partir das equações abaixo:

$$TEP = \frac{S_P \times TRE}{S_{BET}} \quad (1)$$

$$TER = \frac{X_A \times F_{A0}}{W \times S_{BET}} \quad (2)$$

$$X_A (\%) = \left( \frac{n_R}{n_{R_0}} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$S_P (\%) = \left( \frac{n_R}{n_{R_0}} \right) \times \left( \frac{N_{CP}}{N_{CR}} \right) \times 100 \quad (4)$$

onde TER é a taxa específica de reação;  $X_A$  é a conversão do isopropanol;  $S_P$  a seletividade dos produtos;  $n_R$  é o número de mols do isopropanol consumido;  $n_{R_0}$  é o número de mols de isopropanol na alimentação e  $N_{CP}$  e  $N_{CR}$  são os números de átomos de carbono presentes nos produtos formados e no isopropanol, respectivamente.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análises de TG/DTG foram realizadas com o objetivo de verificar as etapas de degradação térmica dos catalisadores obtidos pela calcinação dos precursores. As curvas TG/DTG para o HDL-MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e HDL-MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) estão representadas na Figura 1 e 2, respectivamente.

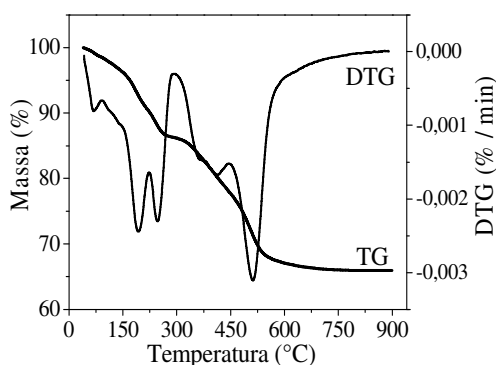


Figura 1 – Curvas TG/DTG para o HDL-MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

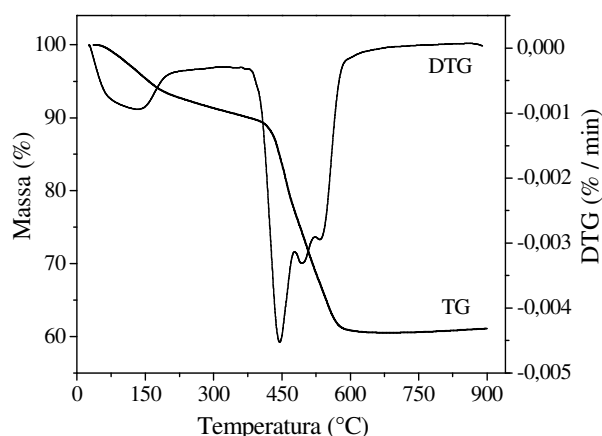


Figura 2 – Curvas TG/DTG para o HDL-MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Pela análise das curvas TG/DTG, foram observadas três etapas de decomposição térmica para o composto HDL-MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Em uma primeira etapa (até 200°C), ocorreu perda de massa de 8,06%, correspondente à perda de água interlamelar e da água adsorvida na superfície. Entre 200 e 522°C, houve perda de massa de 21,78%, pela qual ocorre a desidroxilação, formando um oxi-hidróxido duplo. Em uma faixa de temperatura de 522 até 800 °C ocorreu uma perda de massa de 4,24%, devido às transformações dos oxovanadatos interlamelares e decomposição do restante das hidroxilas, formando óxidos mistos V-Mg-Al, com colapso da estrutura lamelar (Frost et al, 2005). Por outro lado, o LDH-MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) apresentou em torno de 9% de perda de massa a mais do que a perda teórica, isto sugere que esta amostra apresentou uma composição química diferente da composição prevista. Esta perda de 9% pode estar relacionada a uma quantidade maior de moléculas de água presentes na amostra, ou ainda à presença de moléculas de CO<sub>2</sub>, pois, durante a reação de síntese, os LDHs podem absorver CO<sub>2</sub> ao entrar em contato com o ar atmosférico (Crepaldi, Valim, 1998).

As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas de raios X dos precursores e catalisadores obtidos pela calcinação. Com base nos valores das posições angulares (2θ) dos picos de difração, identificados pela Ficha JCPDS (13) n° 22-700, pode-se observar a presença de fases cristalinas tipo hidrotalcita (Figura 3). Os três primeiros picos da fase hidrotalcita (ou HDL) correspondem aos planos de difração (003), (006) e (012), respectivamente. Eles são provenientes da difração sobre as camadas de hidróxidos da hidrotalcita (Zheludkevich, Poznyak, Rodrigues, 2010). O primeiro plano é utilizado para calcular o espaçamento basal dos HDLs.

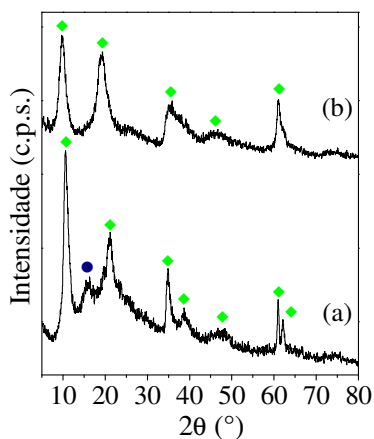


Figura 3 - Difratoformas de raios X dos  
 precursores: (a) HDL-MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e (b)  
 HDL-MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). (◆) hidrotalcita; (●)  
 pico não identificado.

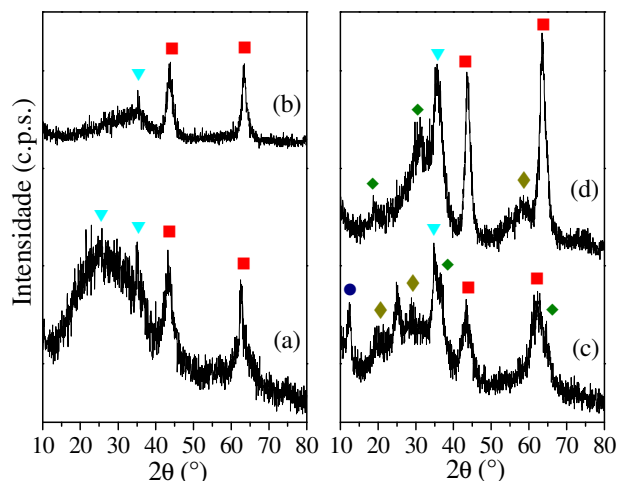


Figura 4 - Difratoformas de raios X dos  
 catalisadores: (a) MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)450, (b)  
 MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)650, (c) MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)450 e (d)  
 MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)650. (■) MgO; (▲) V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>; (◆) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  
 (◆) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (●) pico não identificado.

Para o HDL-MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), Figura 3a, o espaçamento basal encontrado foi igual a 8,33 Å e para o HDL-MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), Figura 3b, foi 9,07 Å. Para a hidrotalcita natural, este valor é 7,69 Å (Carja, Delahay, 2004). O aumento do espaçamento basal dos precursores em relação à hidrotalcita natural indica que houve a intercalação dos íons vanadatos na estrutura dos compostos sintetizados. Após a calcinação dos precursores, pode observar-se o colapso da estrutura lamelar, com a formação de óxidos mistos com estruturas quase amorfas, identificados pelos difratogramas de raios X dos catalisadores (Figura 4). Com o aumento da temperatura de calcinação, os picos dos difratogramas se tornaram mais estreitos e intensos, indicando que ocorreu um rearranjo da estrutura dos materiais (Mitik-Dineva, 1998). O composto MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)450 (Figura 4a) apresentou dois picos em 2θ = 43,42 e 62,65°, que são atribuídos ao periclásio (MgO). A Ficha JCPDS do MgO (n° 4-829) apresenta valores um pouco distintos dos resultados experimentais (2θ = 42,95 e 62,36°), indicando que na presença de alumínio um defeito ocorre na estrutura do periclásio, formando uma solução sólida comumente chamada de magnésia-alumina (Blanco, Carrazán, Rives, 2008). Para este mesmo composto, também foram observados dois picos em 2θ = 25,05 e 35,08°, os quais, segundo a Ficha n° 27-940, pertencem ao óxido de vanádio V<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (composto estequiométrico intermediário entre VO<sub>2</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). O MgAl(V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)650 (Figura 4b) também apresentou picos referentes às fases de MgO e de V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Assim como o MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)450 (Figura 4c), que além destes, apresentou picos da fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - espinélio (Ficha n° 21-1152) e um pico que não foi identificado. Enquanto que o MgAl(HV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)650 (Figura 4d), obteve picos de MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, VO<sub>2</sub> (Ficha n° 31-1439) e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ficha n° 9-387).

Pela Tabela 1, podem ser analisados os resultados de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) e volume de poros ( $V_p$ ) dos catalisadores, obtidos pelos métodos BET (Brunauer, Emmett e Teller) e BJH (Barret, Joyer e Halenda), respectivamente.

Tabela 1 - Valores obtidos de área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) e volume específico de poros ( $V_p$ ) dos catalisadores.

Catalisadores	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
MgAl( $\text{V}_2\text{O}_7$ )450	98	0,49
MgAl( $\text{V}_2\text{O}_7$ )650	101	0,51
MgAl( $\text{HV}_2\text{O}_7$ )450	24	0,09
MgAl( $\text{HV}_2\text{O}_7$ )650	35	0,17

Os catalisadores MgAl( $\text{V}_2\text{O}_7$ )450 e MgAl( $\text{V}_2\text{O}_7$ )650 apresentaram valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  constantes, em média  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. O composto MgAl( $\text{HV}_2\text{O}_7$ )650 obteve valores de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  ligeiramente superiores em relação ao MgAl( $\text{HV}_2\text{O}_7$ )450, conforme mostrados na Tabela 1. Os catalisadores MgAl( $\text{V}_2\text{O}_7$ )Y obtiveram maiores resultados de  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  do que os MgAl( $\text{HV}_2\text{O}_7$ )Y.

Com a finalidade de se obter um parâmetro para a avaliação da influência do vanádio na reação de decomposição do isopropanol, foi realizado um teste catalítico para o catalisador sem vanádio, MgAl( $\text{NO}_3$ )450. Esta amostra obteve uma conversão de isopropanol em torno de 2,35%, para a temperatura de  $280^\circ\text{C}$ . Para os catalisadores com vanádio, a conversão nesta temperatura foi significativamente maior, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Conversão do isopropanol ( $X_A$ ), taxa específica de reação (TER) e taxa específica de formação dos produtos (TEP) referentes à temperatura de  $280^\circ\text{C}$ , para cada catalisador.

Catalisadores	$X_A$ (%)	TER ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ min}$ )	TEP ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	
			Propeno	Éter diisopropílico
MgAl( $\text{V}_2\text{O}_7$ )450	9,09	4,06	3,62	2,57
MgAl( $\text{V}_2\text{O}_7$ )650	7,58	3,29	2,81	0,49
MgAl( $\text{HV}_2\text{O}_7$ )450	12,92	23,54	16,95	6,59
MgAl( $\text{HV}_2\text{O}_7$ )650	6,24	8,20	6,75	1,34

Os produtos de desidratação do isopropanol são formados a partir de três mecanismos de eliminação ( $E_i$ ):  $E_1$ ,  $E_{1B}$  e  $E_2$ . A formação de propeno pode ocorrer pelo mecanismo  $E_1$ , através de sítios ácidos fortes de Lewis ou Brønsted. Este produto pode ser formado também pelo mecanismo  $E_{1B}$ , o qual necessita de forças de sítios ácidos e básicos desbalanceadas, ou seja, sítios básicos fortes e sítios ácidos fracos de Lewis. E principalmente pelo mecanismo  $E_2$ , através de sítios ácidos e básicos, ambos de força média ou alta, produzindo concomitantemente éter diisopropílico. Pelo mecanismo  $E_{1B}$  também ocorre a reação de desidrogenação do isopropanol, formando acetona, através

de sítios básicos fortes e tendo carbânions como intermediários (Gervasini, Fenyvesi, Auroux, 1997). Observou-se a formação de propeno e éter diisopropílico sobre sítios ácidos e básicos fortes e apenas traços de acetona sobre sítios básicos. A maior atividade quanto à formação de produtos de desidratação (propeno e éter) em relação ao produto de desidrogenação (acetona) pode ser explicada não somente pela força, mas também pela densidade dos sítios ácidos e/ou básicos, principalmente pelos sítios ácidos, gerados pelo V e Al (Youssef, Khalil, Girgis, 1992). Embora áreas superficiais elevadas sejam favoráveis à atividade catalítica, os catalisadores com maior  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$  (Tabela 1), intercalados com o ânion  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ , foram os que apresentaram menor atividade (Tabela 2).

Pelos difratogramas de raios X (Figura 3), verifica-se a presença das fases de MgO e  $\text{V}_3\text{O}_7$  nestes compostos. Enquanto que os catalisadores com menor  $S_{\text{BET}}$  e  $V_p$ , intercalados com o ânion  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ , foram os mais ativos. Estes apresentaram a formação de MgO,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e diferentes espécies de óxidos de vanádio, os quais provavelmente favoreceram a atividade catalítica. Segundo a literatura (Youssef, Khalil, Girgis, 1992), nenhuma relação regular tem sido observada entre a decomposição do isopropanol e a extensão da área específica da superfície, assim como em relação ao volume total de poros dos catalisadores. A acidez é a propriedade mais importante dos óxidos estequiométricos, tais como MgO e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , em relação à atividade catalítica, sendo esta proporcional ao aumento da acidez da superfície do catalisador. Deste modo, considerou-se que esta propriedade teve mais influência na decomposição do isopropanol do que a área superficial do catalisador.

## 4. CONCLUSÕES

Os dois precursores sintetizados pelo método de coprecipitação apresentaram a formação de compostos do tipo hidrotalcita. Após a calcinação, formaram-se catalisadores de óxidos mistos V-Mg-Al, conforme as análises de DRX e TG/DTG.

Os catalisadores contendo o ânion  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$  no domínio interlamelar apresentaram menor área específica e volume de poros, porém foram os mais ativos na decomposição do isopropanol, em relação aos compostos contendo o ânion  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ .

Fazendo uma comparação entre os resultados de conversão dos compostos contendo vanádio e do composto sem vanádio, conclui-se que a introdução de óxidos de vanádio na estrutura dos HDLs teve uma influência significativa na reação de decomposição do isopropanol, quanto à produção de propileno.

## 5. AGRADECIMENTOS

A CAPES, pela bolsa outorgada a Flávia de A. Cipolli e aos professores da EEL-USP, Paulo Suzuki e Maria Lúcia C. P. da Silva, pelas análises de DRX e TG/DTG, respectivamente.

## 6. REFERÊNCIAS

- BHATTACHARYYA, A.; HALL, D. B.; BARNES, T. J. Novel oligovanadate-pillared hydrotalcites. *Applied Clay Science*, v.10, p.57-67, 1995.
- BLANCO, S.; CARRAZÁN, S. R. G.; RIVES, V. Oxidative dehydrogenation of propane on Mg-V-Al mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 342, p. 93-98, 2008.
- BLASCO, T.; NIETO, J. M. Oxidative dehydrogenation of short chain alkanes on supported vanadium oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v 157, p. 117-142, 1997.
- CARJA, G.; DELAHAY, G. Mesoporous mixed oxides derived from pillared oxovanadates layered double hydroxides as new catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 59-66, 2004.
- CAVANI, F.; TRIFIRO', F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, v. 11, p. 173-301, 1991.
- CORTEZ, G.G.; FIERRO, J.L.G.; BAÑARES, M.A., Role of potassium on the structure and activity of alumina-supported vanadium oxide catalysts for propane oxidative dehydrogenation. *Catalysis Today*, v. 78, p. 219-228, 2003.
- CREPALDI, E. L.; PAVAN, P. C.; VALIM, J. B. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of layered double hydroxides. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 11, n. 1, p. 64-70, 2000.
- FROST, R. L; MUSUMECI, A. W.; BOSTROM, T.; ADEBAJO, M. O.; WEIER, M. L.; MARTENS, W. Thermal decomposition of hydrotalcite with chromate, molybdate or sulphate in the interlayer. *Thermochimica Acta*, v. 429, p. 179-187, 2005.
- GERVASINI, A.; FENYVESI, J.; AUROUX, A. Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition. *Catalysis Letters*, v. 43, p. 219-228, 1997.
- MITIK-DINEVA, N.; WANG, J.; TRUONG, V. K.; STODDART, P.; MALHERBE, F.; CRAWFORD, R. J. Hydrotalcite-like compounds as precursors for mixed oxides catalysts in the oxydehydrogenation of ethylbenzene. *Applied Clay Science*, v. 13, p. 381-399, 1998.
- YOUSSEF, A. M.; KHALIL, L. B.; GIRGIS, B. S. Decomposition of isopropanol on magnesium oxide/silica in relation to texture, acidity and chemical composition. *Applied Catalysis A: General*, v. 81, p. 1-13, 1992.
- ZHELUDKEVICH, M. L.; POZNYAK, L. M.; RODRIGUES, D. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. **Corrosion Science**, v. 52, p. 602-611, 2010.