

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS MISTOS V/Mn-Co-Al A PARTIR DE PRECURSORES TIPO HIDROTALCITA E AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ISOPROPANOL

G.U. DOS SANTOS¹, S. OKAMOTO² e G.G. CORTEZ¹

¹ Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química

² Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
E-mail para contato: cortez@dequi.eel.usp.br; gabiuchona@gmail.com; sayuri@lcp.inpe.br

RESUMO – Os catalisadores à base de vanádio têm recebido muita atenção nos últimos anos devida a sua elevada atividade e seletividade em reações de grande importância industrial, tais como a transformação de hidrocarbonetos em produtos químicos de comprovada aplicação industrial. Embora o comportamento catalítico destes catalisadores seja bem conhecido pelos pesquisadores, muito se tem discutido sobre a natureza de seus sítios ativos, sua interação com o suporte e com as espécies químicas a serem catalisadas. Em vista disso, foi utilizado em nosso trabalho a reação de decomposição do isopropanol para a investigação de caráter ácido e básico de sistema VOx/Mn-Co-Al. Neste contexto, o principal objetivo deste estudo foi avaliar a influência da presença do vanádio sobre um óxido misto Mn-Co-Al cujo precursor seja uma hidrotalcita preparada com diferentes concentrações de manganês, cobalto e alumínio. Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como área superficial, redução à temperatura programada e difratometria de raios X. A atividade catalítica e as propriedades ácidas e/ou básicas dos catalisadores foram avaliadas através da reação de decomposição do isopropanol.

1. INTRODUÇÃO

A hidrotalcita é a argila aniônica natural mais conhecida e é composta por ânions carbonato intercalados entre lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Esses compostos são os precursores mais promissores de catalisadores multicomponentes para muitas reações catalíticas de interesse industrial. Alguns relatos na literatura mostram que derivados de óxidos de materiais do tipo hidrotalcitas têm qualidades interessantes para a área de catálise, como, por exemplo, uma boa distribuição dos metais no sólido (Corrêa *et al.*, 2016).

Estes óxidos mistos são potencialmente utilizados como catalisadores por apresentarem uma elevada área específica, estabilidade térmica e distribuição homogênea dos cátions inseridos na estrutura (Carja *et al.*, 2003).

A cada dia vem crescendo o interesse pelos estudos de catalisadores de óxidos mistos em busca de melhores rendimentos e seletividades. Alguns dos óxidos como óxidos de nióbio, vanádio e alumínio vêm sendo estudados buscando melhor desempenho catalítico. Catalisadores de vanádio suportado, por exemplo, vêm sendo utilizados em um grande número de reações de oxidação seletiva (Paulino *et al.*, 2007).

Algumas características são importantes quando se leva em conta o óxido suporte utilizado, tais como elevada área superficial, estabilidade térmica sob determinadas condições reacionais e propriedades físico-químicas necessárias para uma alta atividade das espécies ativas durante a reação (Cherian *et al.*, 2003). Por conta desses aspectos, o objetivo do trabalho foi preparar catalisadores do tipo $\text{VO}_x/\text{Mn-Co-Al}$, caracterizá-los a partir das técnicas de difratometria de raios X (DRX), volumetria de N_2 e redução à temperatura programada (TPR) e avaliar suas propriedades ácidas e/ou básicas pela reação de decomposição do isopropanol. O suporte, à base de manganês, cobalto e alumínio, foi escolhido levando em consideração alguns estudos realizados, como por exemplo, sua excelente atividade na oxidação de CO e hidrocarbonetos (Sim *et al.*, 2014).

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese dos catalisadores

Em um reator batelada de 1L de capacidade, sob aquecimento com banho termostático a 40°C e agitação, foi adicionado 150 mL de Na_2CO_3 (1M). Com o auxílio de duas bombas peristálticas, adicionaram-se 200 mL de solução contendo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5M) e 250 mL de NaOH (1M), mantendo o pH em 10 durante toda a reação. O produto permaneceu sob envelhecimento sob agitação a 40°C por 16 horas, após o qual foi lavado e filtrado a vácuo, até a água de lavagem atingir pH 7. O produto foi seco a 110°C por 24 horas, triturado e selecionado granulometricamente em peneira com malha de abertura 0,150 mm. O material foi calcinado em uma mufla à temperatura de 450°C por 5 horas. Foram sintetizados três tipos de precursores: 1Mn1Co38Al, 1,5Mn0,5Co38Al e 0,5Mn1,5Co38Al.

Os suportes foram impregnados com vanádio a partir de duas séries. A primeira série, impregnada com uma monocamada de 8 átomos de vanádio/ nm^2 , foi realizada através da mistura da solução de NH_4VO_3 , aquecida a 70°C, e o suporte na forma de pó em um rotoevaporador a vácuo. Após essa etapa, o pó residual foi seco a 110°C por 24h na estufa, e depois calcinado a 450°C por 5h na mufla, obtendo-se assim o catalisador identificado como 1V/MnCoAl. A segunda série, impregnada com meia monocamada de 4 átomos de vanádio/ nm^2 , foi obtida pela mesma rota citada, obtendo-se o catalisador 0,5V/MnCoAl.

2.1. Caracterização físico-química

As análises de difração de raios X foram realizadas a partir do método do pó para identificação de estruturas e fases cristalinas presentes (Chenari *et al.*, 2016). A fonte utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ em um intervalo de varredura de 2θ , variando de 5 a 80°, a uma velocidade angular do goniômetro de 0,02°/s, em um difratômetro X'Pert PRO da PANalytical. As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa graph analyzer criado pelo INPE de Cachoeira Paulista.

As medidas de áreas específicas, volume de poros (método BET) e distribuição de volume de poros (método BJH) foram determinadas a partir das isotermas de adsorção-desorção de N₂ a -196°C, utilizando-se um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1000. As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob vácuo e aquecimento a 100°C, por 2 h.

As análises de redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores suportados foram realizadas em um equipamento Quantachrome, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmica. As amostras (0,04 g) foram secas *in situ* a 110 °C por 1h sob fluxo de hélio. Em seguida, os sólidos foram resfriados à temperatura ambiente e reduzidos até 900 °C (10 °C/min) com uma mistura de 5% H₂/N₂ (30 mL/min).

Os catalisadores foram avaliados na reação de decomposição do isopropanol, empregando-se um reator de leito fixo (borosilicato) com fluxo contínuo dos reagentes sob pressão atmosférica. O isopropanol (99,7%) foi injetado na tubulação de alimentação de gases afluentes do reator com auxílio de uma bomba Thermo Separation Products, modelo Spectra P100, na vazão de 0,02 mLmin⁻¹ e diluído em He (37 mLmin⁻¹). Os gases efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo da marca Varian, modelo 3380, equipado com um DCT, utilizando uma coluna empacotada com fase 20%CW-20M (80/100 mesh) com 4 m de comprimento, 2 mm DI, 1/8" DN. A reação foi avaliada no intervalo de temperatura de 240°C e 320°C, em reator tubular de leito fixo contendo 150 mg do material catalítico e um fator de tempo de residência (W/F_{A0}) igual a 9,5 g.h/mol_{Iso}p. A conversão do isopropanol foi calculada a partir do balanço da quantidade de carbono, assumindo como sendo constante o balanço de carbono presente na saída do reator e no fluxo de alimentação do isopropanol. A partir disso, a conversão do reagente (X_{Iso}p), a atividade do catalisador (r), a velocidade de formação (VFP_i) e o rendimento dos produtos (R_i) foram calculados pelas seguintes equações:

$$X_{\text{isop}} (\%) = (1 - n_s / n_e) * 100 \quad (1)$$

$$r = (F_{\text{isop}(e)} * X_{\text{isop}}) / (M * 100) \quad (2)$$

$$VFP_i = (S_i * r) / 100 \quad (3)$$

$$\text{onde } S_i (\%) = (n_i / \sum_{i=1}^n n_i) * 100$$

$$R_i (\%) = X_{\text{isop}} * S_i \quad (4)$$

onde n_e e n_s são, respectivamente, o número de mol de isopropanol na entrada e saída do reator, F_{isop(e)} é o fluxo de isopropanol na entrada do reator, M é a massa do catalisador, S_i é a seletividade do produto i e n_i é a quantidade de matéria do produto i no efluente do reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 mostra os valores obtidos de área superficial específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) para os suportes de Mn-Co-Al e para os catalisadores à base de vanádio.

Tabela 1 – Valores de área específica (S_{BET}), volume de poros (V_P) e diâmetro médio de poros (D_P) dos catalisadores

Amostras	S_{BET}	V_P	D_P
1Mn1Co38Al	252	0,55	3,0
0,5Mn1,5Co38Al	367	0,61	2,2
1,5Mn0,5Co38Al	297	0,60	2,8
0,5V/1Mn1Co38Al	162	0,42	3,0
0,5V/0,5Mn1,5Co38Al	152	0,28	2,7
0,5V/1,5Mn0,5Co38Al	122	0,28	3,0
1V/1Mn1Co38Al	93	0,28	3,0
1V/0,5Mn1,5Co38Al	110	0,24	2,7
1V/1,5Mn0,5Co38Al	101	0,24	6,0

Pode-se observar que, em relação aos óxidos mistos calcinados, a variação nas proporções de Mn e Co levou a um aumento mais significativo na área superficial para o composto 0,5Mn1,5Co38Al. A introdução de vanádio no óxido misto também provocou alterações texturais na sua estrutura, o que pode ser observado pela variação no volume dos poros e a diminuição da área específica na série 0,5V/MnCoAl. Com o aumento de vanádio sobre o óxido misto, observou-se algumas alterações nas áreas específicas e volume de poros que podem estar relacionadas ao bloqueio dos poros devido ao aumento da concentração de vanádio durante o processo de impregnação do sal de vanádio na série 1V/MnCoAl.

As Figuras 1 e 2 apresentam a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros, respectivamente, dos catalisadores. Pela Figura 1, percebe-se que os catalisadores se enquadram na isoterma do tipo IV e possui histerese do tipo H2 (Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R., 1989). A curva inferior da isoterma de adsorção mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Este tipo de isoterma é característica de sólidos mesoporosos (2-50 nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar em que a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido.

Na Figura 2, encontra-se a curva de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores, construída a partir da derivação da curva de volume acumulado. O fenômeno de condensação capilar também pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa (Teixeira *et al.*, 2001). Podemos observar que a maior parte dos poros dos catalisadores apresenta diâmetro máximo entre 2,0-6,0 nm, caracterizando-os como materiais mesoporosos, como citado acima.

Figura 1 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos catalisadores

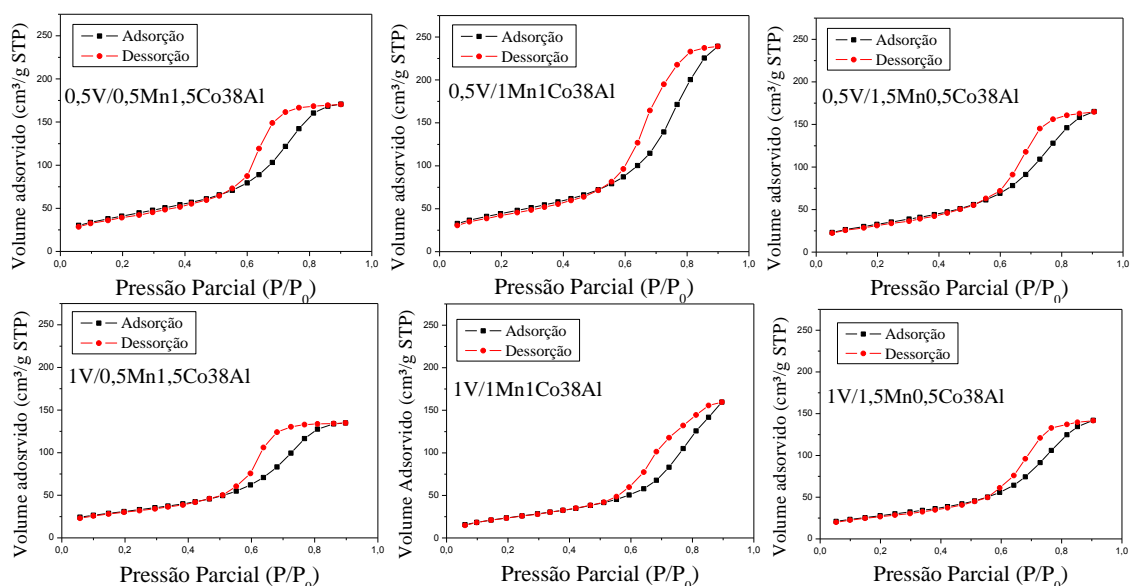
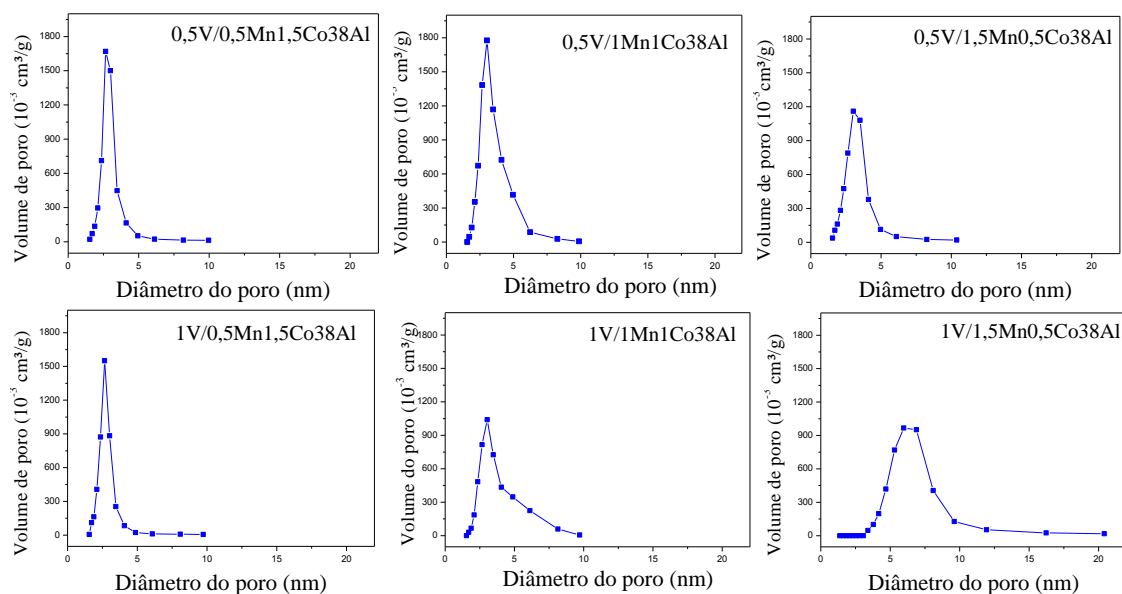
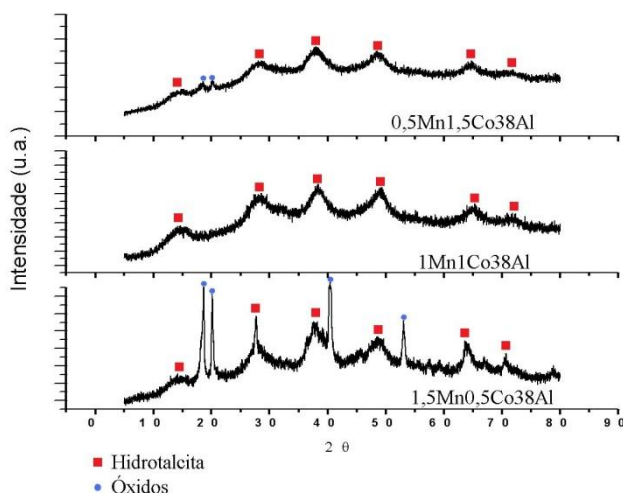


Figura 2 – Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores



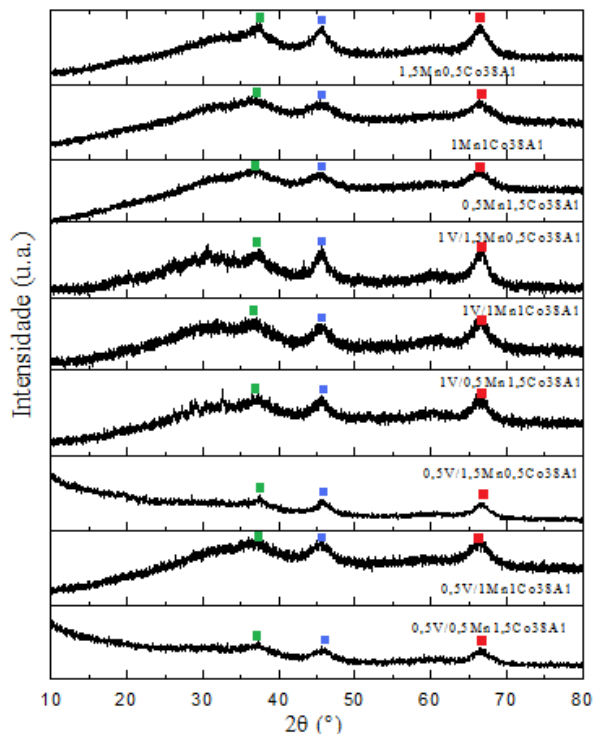
A Figura 3 representa a análise de difração de raios X (DRX) dos precursores secos MnCoAl a fim de se verificar a existência da fase hidrotalcita. Comparando-a com o difratograma encontrado na literatura (Li *et al.*, 2015), pôde-se observar a presença da fase hidrotalcita nos precursores.

Figura 3 – Difratoograma de raios X dos precursores



As análises de difratometria de raios X para os catalisadores sintetizados e calcinados estão representadas na Figura 4. Uma das maneiras de identificar o produto é comparar as fichas ICDD existentes com o difratograma obtido.

Figura 4 - DRX das amostras. Picos referentes ao Mn (■), ao Co (■) e ao Al (■).



A partir dessas análises de DRX, pôde-se perceber a formação de espinélio para todas as amostras. Isso ocorre devido à característica amorfa do material, observada pelo alargamento dos picos e causada pela presença do cobalto na estrutura (Castaño *et al.*, 2013). Como se pode observar nos DRX, as amostras que contém maior quantidade de manganês na estrutura

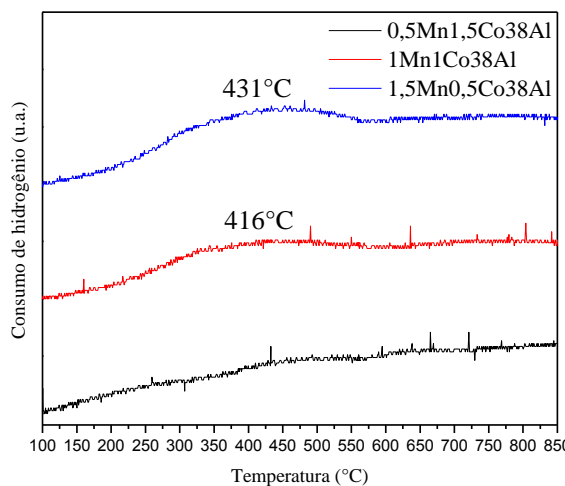
apresentaram picos melhores definidos (Castaño *et al.*, 2013). No pico correspondente a 2θ em torno de 37° está presente a fase de espinélio contendo manganês na sua estrutura, tanto na sua fase de óxido (MnAl_2O_4) quanto na presença do vanádio, $\text{Mn}_4\text{V}_2\text{O}_9$ (ICDD 00-001-1302 e 00-031-0848). O pico para 2θ igual a 45° corresponde à fase de espinélio contendo cobalto na estrutura, onde aparece CoAl_2O_4 e $\text{Co}(\text{VO}_3)_2$ (ICDD 00-003-0896 e 00-051-0024). Para 2θ em torno de 66° , encontram-se os picos referentes aos compostos que possuem Al na sua estrutura, como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e AlV_2O_4 (ICDD 01-070-2038 e 00-025-0025). Percebe-se que os espinélios formados se apresentaram a partir de uma mistura dos elementos existentes na composição e não como óxidos puros de cada elemento.

Segundo um trabalho publicado por Nieto *et al.* (1995), as hidrotalcitas são estáveis quando submetidas a temperatura de calcinação de até a 400°C e acima de 500°C , estes se transformam em óxidos de Al que rehidrata pela impregnação com a solução aquosa, regenerando a sua estrutura. Contudo, analisando os DRX dos catalisadores impregnados, pôde-se afirmar que isso ocorreu de forma bem sutil.

Pelos resultados de DRX dos catalisadores, verificou-se a presença dos óxidos de vanádio na estrutura, porém não com sua forma pura (V_2O_5), mas sim interagida com os elementos presentes nos seus suportes.

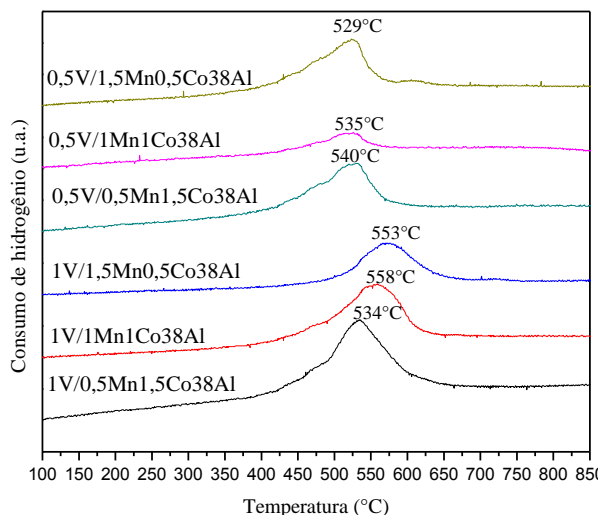
As análises de RTP dos suportes e dos catalisadores estão representadas pelas Figuras 5 e 6, respectivamente.

Figura 5 - RTP dos suportes.



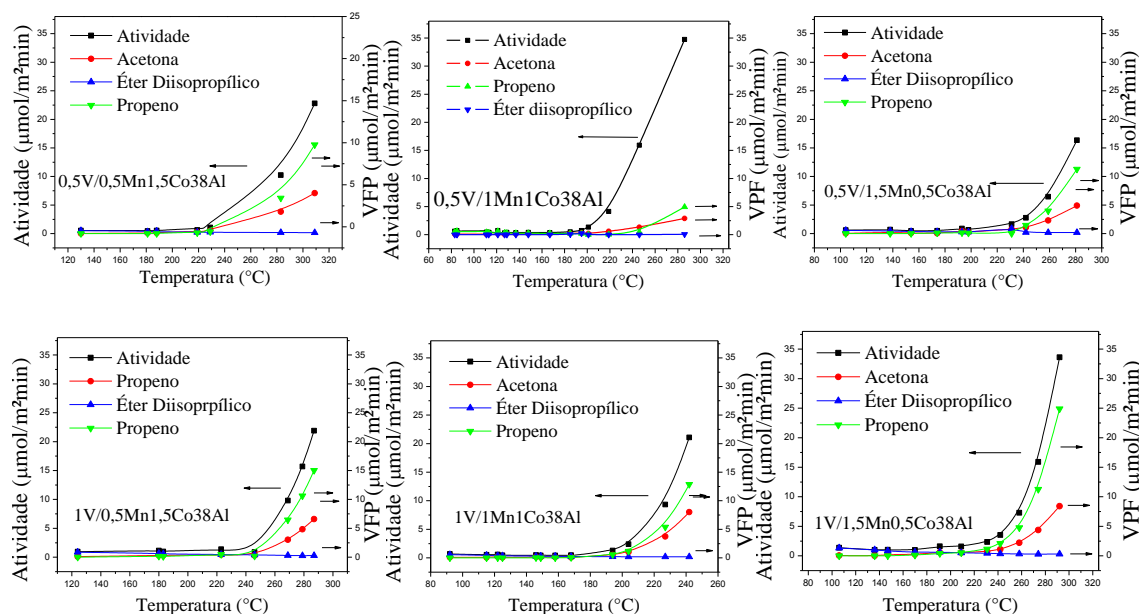
Pelos resultados de RTP dos suportes, verifica-se que para baixa concentração de manganês, não houve o aparecimento de nenhum pico de redução. À medida que foi aumentando a quantidade de Mn na estrutura, podemos observar o aparecimento de um ombro crescente na faixa de temperatura desde 416°C para o suporte $1\text{Mn}1\text{Co}38\text{Al}$ e 431°C para $1,5\text{Mn}0,5\text{Co}38\text{Al}$. Tanto os óxidos de Mn e como o de Co, se reduzem a uma temperatura em torno de 450°C , sendo que o Mn reduz do estado Mn_3O_4 para MnO ; e o Co, do Co_3O_4 para CoO (Lamonier *et al.*, 2007). A difícil visualização se deve a superposição dos ombros de redução dos compostos.

Figura 6 - RTP dos catalisadores.



Os catalisadores de vanádio suportado sobre os óxidos mistos MnCoAl exibiram um único pico entre 529 e 560°C e ele é correspondente à redução de V_2O_5 a V_6O_{13} . Geralmente, V_2O_5 mássico apresenta picos de redução em temperaturas iguais a 655, 686 e 807°C (Arfaoui *et al.*, 2016) e a ausência desses picos, neste caso, resulta de uma alta dispersão do vanádio sobre o óxido misto MnCoAl. Pode-se observar também que, em uma das séries, aumentando-se a proporção de Mn no precursor, a temperatura de redução diminui.

Figura 7 – Testes catalíticos das espécies V/MnCoAl



Nos resultados de avaliação catalítica na decomposição do isopropanol, o óxido misto MnCoAl, com diferentes composições de Mn e Co, mostrou-se praticamente inativo na formação dos produtos a altas temperaturas. A partir disso, foram realizados os testes

catalíticos dos catalisadores impregnados com vanádio representados pela Figura 7. Verifica-se uma atividade catalítica bem elevada devido à presença do vanádio na estrutura e observa-se que a formação dos produtos se inicia entre temperaturas de 210 e 240°C. A decomposição do isopropanol por meio de sítios básicos se procede através de uma reação de eliminação produzindo acetona. Em meios ácidos, o isopropanol se desidrata formando propeno e éter-isopropílico (7). Sabendo que a reação de decomposição do isopropanol forma produtos de desidrogenação (acetona) e desidratação (propeno e éter diisopropílico), devido aos sítios de diferentes naturezas (básico e ácido, respectivamente), pode-se afirmar que os catalisadores apresentam sítios ácidos e básicos, evidenciado pela formação do propeno e acetona como produtos finais. Fixando a avaliação na temperatura de 280°C, pode-se concluir que, para a série 0,5V, o catalisador obtido pela impregnação sobre o 1,5Mn0,5Co38Al apresentou melhor atividade para conversão do isopropanol para acetona e para propeno. Já para a série 1V, todos os catalisadores apresentaram resultados satisfatórios e semelhantes em relação a conversão para propeno e acetona. Nenhum dos catalisadores produziu éter diisopropílico.

4. CONCLUSÃO

Os três precursores sintetizados pelo método da coprecipitação apresentaram a formação de composto do tipo hidrotalcita. Entretanto, mesmo após a calcinação e a formação de espinélio na estrutura, pôde-se observar, posteriormente, a formação de catalisadores de óxidos mistos de V/MnCoAl, comprovado pelas análises de DRX. Com a análise de RTP, concluiu-se que o houve uma dispersão característica do vanádio sobre o óxido misto MnCoAl. A partir da avaliação catalítica, foi possível observar também que a impregnação com vanádio gerou um aumento na atividade catalítica e a produção de propeno e acetona se deve às propriedades redox do vanádio na superfície do óxido misto. Dentre os catalisadores das séries 0,5V e 1V, pode-se concluir que o catalisador 1V/1,5Mn0,5Co38Al foi o mais efetivo, pois observa-se que, para uma mesma temperatura, em torno de 280°C, ele foi o qual apresentou a maior conversão para propeno.

5. AGRADECIMENTOS

Ao LABCP-INPE de Cachoeira Paulista/SP e à FAPESP (2015/19391-5).

6. REFERÊNCIAS

ARFAOUI, J.; GHORBEL, A.; PETITTO, C.; DELAHAY, G. Novel Vanadium supported onto mixed Molybdenum-Titanium Pillared Clay catalysts for the low temperature SCR-NO by NH₃. *Chemical Engineering Journal*, 2017.

CARJA, G.; NAKAMURA, R.; AINDA, T.; NIYAMA, H. Mg–V–Al mixed oxides with mesoporous properties using layered double hydroxides as precursors: catalytic behavior for the process of ethylbenzene dehydrogenation to styrene under a carbon dioxide flow. *Journal of Catalysis*, v. 218, p. 104-110, 2003.

CASTAÑO, M.H.; MOLINA, R.; MORENO, S. Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 370, p. 167-174, 2013.

CHENARI, H.M.; SÁNCHEZ-BAJO, F. Microstructural study of SnO₂-based nanoparticles by X-ray diffractometry. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 49, p. 15-19, 2016.

CHERIAN, M.; RAO, M.S.; DEO, G. Niobium oxide as support material for the oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Today*, v. 78, p. 397-409, 2003.

CORRÊA, C.L.O.; LICEA, Y.E.; PALACIO, L.A.; ZOTIN, F.M.Z.. Effect of composition and thermal treatment in catalysts derived from Cu-Al hydrotalcites-like compounds in the NO reduction by CO, *Catalysis Today*, 2016.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, p.92-98, 1989;

LI, W.; WU, P.; ZHU, Y.; HUANG, Z.; LU, Y.; LI, Y.; DANG, Z.; ZHU, N. Catalytic degradation of bisphenol A by CoMnAl mixed metal oxides catalyzed peroxymonosulfate: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, v.279, p. 93-102, 2015.

NIETO, J.M.L.; DEJOZ, A.; VAZQUEZ, M.I. Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite. *Applied Catalysis A: General*, v. 132, p. 41-59, 1995

PAULINO P.N.; ZACHARIAS M.A.; MONTEIRO W.R.; RODRIGUES J.A.J.; CORTEZ G.G. Propriedades catalíticas de catalisadores à base de óxido de vanádio suportado em alumina-nióbio In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14; 2007; Porto de Galinhas, -PE, Brasil. Anais p.110.

SIM, J.S.; GONG, M.J., CHANG, K.S. Preliminary performance studies of Al-Co-Mn mixed oxide and Ag-doping for the purpose of PGM-free DOC. *Applied Catalysis A: General*, v.480, p. 120-127, 2014.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A S.; Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808-818, 2001.

WU, M.; ZHAN, W.; GUO, Y.; WANG, Y.; GUO, Y.; GONG, X.; WANG, L.; LU, G. Solvent-free selective oxidation of cyclohexane with molecular oxygen over manganese oxides: Effect of the calcinations temperature. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, p. 184-192, 2016.