

CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DE V_2O_5/TiO_2 OBTIDOS VIA SOL-GEL: COMPARAÇÃO ENTRE SECAGEM CONVENCIONAL E SUPERCRÍTICA

Cristiane B. Rodella e Luis A. O. Nunes

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos - SP

Margarida J. Saeki

Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", CP 473, 17001-970 Bauru - SP

Pedro M. Padilha e Ariovaldo O. Florentino*

Departamento de Química e Bioquímica, Instituto de Bioquímica, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", CP 510, 18618-000 Botucatu - SP

Recebido em 8/11/00; aceito em 6/9/01

TEXTURAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF V_2O_5/TiO_2 CATALYSTS OBTAINED BY THE SOL-GEL METHOD: COMPARISON BETWEEN CONVENTIONAL AND SUPERCRITICAL DRYING. This work describes a modified sol-gel method for the preparation of V_2O_5/TiO_2 catalysts. The samples have been characterized by N_2 adsorption at 77K, x-ray diffractometry (XRD) and Fourier Transform Infrared (FT-IR). The surface area increases with the vanadia loading from $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, for pure TiO_2 , to $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for 9wt.% of V_2O_5 . The rutile form is predominant for pure TiO_2 but became enriched with anatase phase when vanadia loading is increased. No crystalline V_2O_5 phase was observed in the catalysts diffractograms. Two species of surface vanadium observed by FT-IR spectroscopy a monomeric vanadyl and polymeric vanadates, the vanadyl/vanadate ratio remains practically constant.

Keywords: catalyst; vanadium and titanium oxide; sol-gel.

INTRODUÇÃO

Óxidos de vanádio, quando dispersos em suportes óxidos de metais de transição, constituem catalisadores ativos para uma vasta gama de reações de oxidação tais como, oxidação seletiva de hidrocarbonetos¹⁻⁵, oxidação de o-xileno e naftaleno para anidrido ftálico⁵, conversão de tolueno para benzaldeído e ácido benzóico⁶⁻⁹ e na oxidação de metano e álcoois alifáticos para seus aldeídos correspondentes¹.

O melhor desempenho catalítico do óxido de vanádio, quando suportado sobre óxido de titânio, em relação aos suportados sobre outros óxidos como SiO_2 e Al_2O_3 é atribuído uma forte e específica interação entre o vanádio e o suporte TiO_2 ¹⁰⁻¹⁷. Bond *et al.*¹³ consideram que a alta dispersão do vanádio na forma de uma monocamada de VOx sobre TiO_2 é a principal razão para o melhor desempenho do sistema V_2O_5/TiO_2 . Para estes autores, a semelhança entre a eletronegatividade do titânio e vanádio faz com que as ligações Ti-O e V-O tenham polaridades similares e permite que a monocamada de óxido de vanádio atue como se fosse uma extensão do retículo cristalino do TiO_2 . No caso da alumina, o V_2O_5 dissolve-se no suporte formando uma solução sólida, enquanto que no SiO_2 a energia de interação é tão baixa que induz a formação de microcristais de V_2O_5 resultando na má dispersão. O TiO_2 na forma anatásio apresenta um comportamento entre estes dois extremos, alumina e sílica, enquanto que o TiO_2 rutilo se comporta como o SiO_2 . Além disso, Vejux. *et al.*¹⁸ atribuíram o bom desempenho catalítico do mesmo sistema a um ajuste cristalográfico dos planos (001) e (010) do TiO_2 anatásio com o plano (010) do V_2O_5 que leva à exposição preferencial do plano cristalográfico (010) do V_2O_5 .

Embora vários estudos tenham mostrado que atividade catalítica da vanadia suportada sobre TiO_2 anatásio é superior quando suportada sobre TiO_2 rutilo, outros autores mostraram que não existe diferença de atividade entre as duas formas, frente à reação de oxidação de o-xileno em condições moderadas de temperatura^{10,19}. Outros autores^{20,21} mostraram ainda que o V_2O_5 suportado em rutilo apresenta um desempenho superior ao anatásio para a reação de oxidação de buteno a ácido acético e de butadieno para anidrido malêico. Ambos os estudos confirmam que a boa dispersão é fundamental para o bom desempenho catalítico.

A natureza cristalográfica do suporte e o método de preparação são os principais fatores que levam à formação de vanádio em vários estados de oxidação, III, IV e V, sendo o par redox V^{4+}/V^{5+} o responsável pelos processos de oxidação que ocorrem na superfície do catalisador^{10,21}.

Grandes esforços têm sido destinados para desenvolver métodos de preparação que maximizem a dispersão da fase ativa e promovam o par redox V^{4+}/V^{5+} . A força ou debilidade da interação do vanádio com o TiO_2 depende fortemente do método de preparação. Centi *et al.*¹⁰ obtiveram TiO_2 na forma rutilo, sem passar pela formação da fase anatásio, a partir de um hidrogel obtido a pH 1,5 e calcinado a baixas temperaturas (400 °C). De acordo com os autores, a precipitação nestas condições de pH conduz a um gel oxo-hidratado de titânio e vanádio. Uma vez que a espécie V-Ti-O é formada diretamente durante a transformação do gel, este método parece ser adequado para sintetizar catalisadores com vanádio ligado ao TiO_2 na fase rutilo.

O método sol-gel apresenta-se como uma importante alternativa para aumentar a dispersão partindo-se de uma mistura homogênea dos precursores líquidos. Ao mesmo tempo em que maximiza a interação entre a fase ativa e o suporte, permite modificar as propriedades do conjunto fase ativa/suporte²²⁻²⁴ através de um melhor controle da

* e-mail: arif@ibb.unesp.br

morfologia, homogeneidade e das propriedades texturais e estruturais. Outra vantagem reside na possibilidade de aumentar os valores de área superficial e porosidade fazendo-se a secagem dos géis em condições supercríticas (método aerogel)^{25,26}. Nesse tipo de secagem elimina-se a interface líquido-vapor no gel que causa o colapso da textura porosa, comum nos processos convencionais de secagem²².

Por outro lado, os resultados apresentados na literatura^{10, 21} levam a crer que o suporte misto anatásio-rutilo é necessário para se obter o vanádio disperso em dois estados de oxidação diferentes. Provavelmente, existe, também, a necessidade de uma proximidade adequada entre as espécies de vanádio para que ocorra uma promoção da atividade catalítica. Estudos preliminares, realizados em nosso laboratório^{27, 28} permitiram obter um suporte misto anatásio/rutilo através do método sol-gel com ajuste de pH e aplicação de ultra-som.

Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo preparar, pelo processo sol-gel, catalisadores de vanádio suportados sobre titânia, visando maximizar suas propriedades físico-químicas necessárias à catálise de oxidação, através da obtenção de um suporte misto de anatásio/rutilo e da maximização da razão V^{4+}/V^{5+} .

EXPERIMENTAL

Uma série de amostras do sistema V_2O_5/TiO_2 com diferentes teores de V_2O_5 (0 a 9% em massa) foi sintetizada a partir de duas soluções, A e B, conforme o fluxograma mostrado na Figura 1. Na solução A, a quantidade desejada de NH_4VO_3 , marca Fluka, foi dissolvida em ácido nítrico, marca Merck (pH \approx 1). Após a solubilização, a solução A foi adicionada à solução B, composta de tetraisopropilortotitanato ($C_{12}H_{28}O_4TiO$), marca Merck, diluída em álcool isopropílico, marca Merck, na razão molar 0,25. A razão molar água/alcoóido de titânio foi fixada em 10. A mistura foi mantida sob forte agitação com aplicação de ultra-som (Sonicator modelo W 385) a uma potência de 75 Watts por 1,5 min. Em seguida, o material foi mantido em repouso por 24 h em atmosfera de álcool isopropílico. Posteriormente, o material foi submetido à secagem por dois métodos: i - secagem convencional, realizada à pressão ambiente, em uma

estufa a 110 °C por 2 h e calcinado a 450 °C por 16 h. O produto final desta via foi chamado xerogel; ii - secagem supercrítica com CO_2 em uma autoclave operando a 85 atm e 250 °C. O material permaneceu nestas condições por 2 h. Após este período o sistema foi relaxado mantendo-se um fluxo de CO_2 de 6,0 L/h por 1 h. Em seguida o material foi mantido a 110 °C por 2 h e calcinado a 450 °C por 16 h obtendo-se assim o aerogel.

O material na forma de pó foi caracterizado por adsorção de N_2 a 77 K em um equipamento marca Micromeritics, modelo AccuSorb 2100E e difratometria de raios-X, usando um difratômetro automático Rigaku Rotaflex RU 200B com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) monocromada com um filtro de níquel. Estudos no infravermelho foram realizados com um espectrofotômetro, FTIR, marca Nicolet, modelo Magna 850 com câmara fotoacústica MTEC, modelo 300, sob fluxo de He. O material passou previamente por um tratamento térmico a 300 °C sob vácuo durante 24 h para eliminação de impurezas e água adsorvida. A utilização do sistema de detecção fotoacústica foi necessária para evitar a interferência da água adsorvida nos modos vibracionais dos grupos superficiais de vanádio. Essa cela permite que o material seja colocado na forma de pó e possibilita um fluxo constante de gás inerte seco durante a realização das análises diminuindo a adsorção de água. Os espectros do TiO_2 , xerogel e aerogel foram tomados como linhas de base e subtraídos dos espectros do material que continha vanádio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção de N_2 a 77 K para os catalisadores de vanádio/titânio, xerogel e aerogel, respectivamente. Para os xerogéis os perfis das isotermas são todos do tipo II com histerese tipo H 2, na classificação IUPAC²⁹, característica de sólidos com meso (2-50 Å) e macroporos (>50 Å) com formato irregular tipo fenda ou garrafa. A adsorção observada para pequenos valores de pressão relativa ($P/P_0 \approx 0,10$) indica a existência de microporos no material. A capacidade de adsorção (volume máximo de gás adsorvido pelo material quando $P/P_0 \approx 1$) aumenta significativamente com o aumento do teor de vanádio, variando de $64 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, para o TiO_2 puro, até $110 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para amostras com 9% em V_2O_5 . Os aerogéis também apresentam isotermas do tipo II, porém com histerese do tipo H 1, cujos poros são regulares de formato cilíndrico e/ou de poliedros com as extremidades abertas. A capacidade de adsorção é duas vezes superior ($300 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) nos aerogéis que nos xerogéis ($120 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$).

A distribuição do tamanho de poros foi obtida a partir das isotermas de adsorção, mais especificamente, do ramo de dessorção, onde a estabilidade termodinâmica é maior²⁹. Os cálculos para a determinação da distribuição na região de mesoporos foram feitos utilizando-se o método BJH²⁹. Uma distribuição de tamanho de poros monomodal foi observada para todos os xerogéis, Figura 3a. Observa-se também que o diâmetro médio de poros diminui com o aumento do teor de vanádio, variando de 70 Å, para amostras de TiO_2 puro, a 20 Å para amostras com 9% em V_2O_5 . Nos aerogéis, a distribuição de tamanho de poros, com exceção da amostra contendo 3%, se estende por todo o intervalo de mesoporos (Figura 3b). A amostra contendo 3% apresenta poros com raios entre 80 a 100 Å. Todos os aerogéis mostraram microporosidade.

A Tabela 1 mostra os valores de áreas específicas. Observa-se um aumento significativo dos valores de área com o teor de vanádio para os xerogéis e aerogéis em relação à titânia pura. Diferente do que ocorre com os materiais obtidos pelo método de impregnação, onde estes valores tendem a permanecer próximos ao do suporte empregado, para baixos teores de vanádio e a diminuírem com o aumento deste teor^{30, 31}. Esse aumento da área superficial em função do aumento do teor de vanádio, pode ser consequência da quebra das ligações Ti-O da matriz

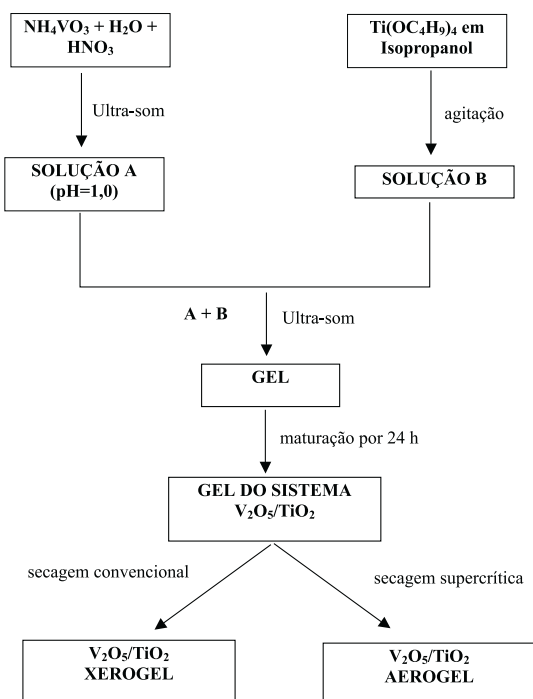


Figura 1. Esquema de preparação do sistema V_2O_5/TiO_2 .

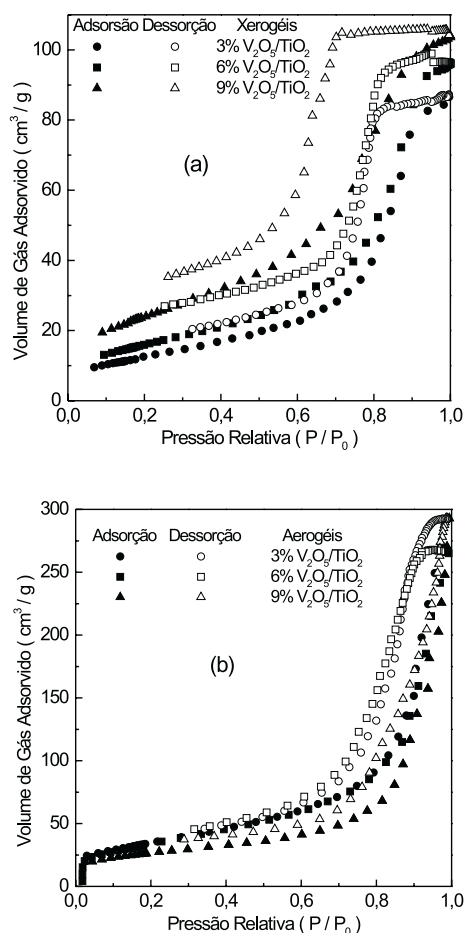


Figura 2. Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 (a) Xerogel e (b) aerogel

de titânia na presença de vanádio. A diferença de raio iônico entre V^{5+} (0,58 Å) e Ti^{4+} (0,68 Å) pode levar a um ajuste cristalográfico que promove um aumento na área específica. Os aerogéis apresentaram áreas específicas e porosidade mais elevadas, além de poros com morfologia regular com cilindros abertos nas extremidades. O colapso da textura porosa dos géis foi reduzido pela remoção dos solventes em condições supercríticas. Os valores de área encontrados são até três vezes superiores aos valores médios apresentados na literatura por pesquisadores que utilizaram métodos convencionais de impregnação na preparação dos catalisadores^{4, 5, 32-34}. Os valores de área publicados nestes trabalhos, em média de $40 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, foram obtidos para composições próximas de 3% em vanádio. Em composições próximas de 9% este valor caiu para $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A Figura 4 mostra resultados de XRD. Não foram observados picos associados ao V_2O_5 cristalino em nenhuma das amostras. Isto indica que a vanadia pode estar dispersa na superfície da titânia numa forma amorfa ou como cristalitos com dimensão inferior a 5 nm, sendo este o limite inferior de detecção de partículas cristalinas pela técnica³⁵. Este resultado indica que houve uma boa dispersão do vanádio na matriz de TiO_2 . Picos atribuídos às fases anatásio e rutilo foram observados em ambas as amostras, xerogéis e aerogéis. Foi observada a predominância da forma rutilo para o TiO_2 puro para a temperatura de calcinação de $450 \text{ }^\circ\text{C}$. A literatura cita que a forma rutilo é obtida a partir da transformação do TiO_2 anatásio que ocorre por volta de $750 \text{ }^\circ\text{C}$ e completa-se em $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{36, 37}. A predominância da fase rutilo para a titânia pura ocorre provavelmente devido ao decréscimo da temperatura de transição de anatásio-rutilo promovido pelas condições do

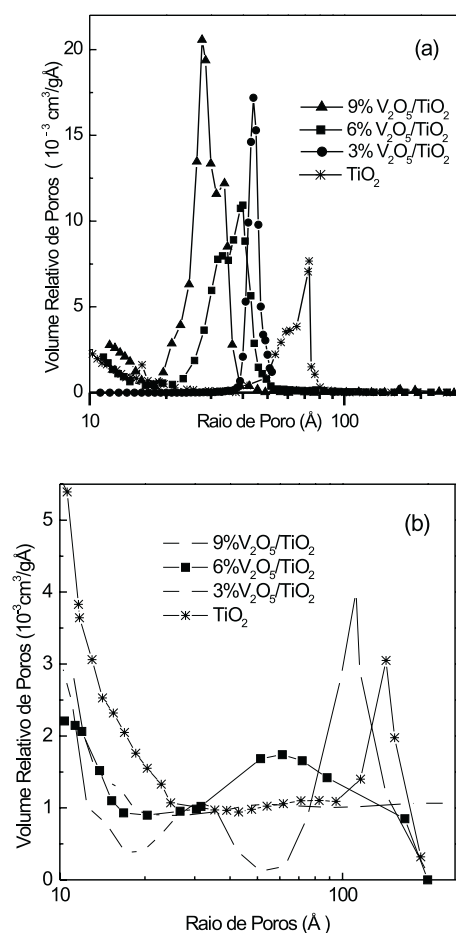


Figura 3. Distribuição de tamanho de poros dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 : (a) xerogel e (b) aerogel

Tabela 1. Área superficial dos catalisadores

Catalisador	Área Superficial (m^2/g)		
	Xerogel	Aerogel	Comercial
3% V_2O_5/TiO_2	45	120	-
6% V_2O_5/TiO_2	70	84	-
9% V_2O_5/TiO_2	87	97	-
V_2O_5	-	-	~2
TiO_2	24	37	10

método de preparação^{37, 38}. A hidrólise do alcóxido de titânio em pH ácido é mais rápida que o processo de condensação, ocasionando a produção de um gel rico em grupos hidroxilas. O tratamento térmico destas amostras promove uma rápida desidroxilação e com isto a formação de defeitos na estrutura do TiO_2 anatásio como vacâncias aniônicas (Vac^+O^{2-})³⁸. A alta concentração de defeitos contribui para o decréscimo da temperatura da transição anatásio-rutilo⁴³. López *et al.*³⁸ obteve resultado semelhante quando preparou TiO_2 a partir de um sol de titânio preparado em pH 3,0.

A Figura 4 mostra ainda que, para ambos os métodos de preparação (xerogel e aerogel), a intensidade do pico referente à fase anatásio aumenta com o aumento do teor de vanádio. Este fato pode ser atribuído a forte interação vanádio/titânio, a qual inibe a nucleação do rutilo. Efeito similar foi descrito por Jonson *et al.*³⁹ quando impurezas como sulfato e fosfato foram adicionadas ao material de síntese. Comparan-

do os difratogramas, Figuras 4(a) e 4(b), nota-se que na secagem supercrítica a estabilização da fase anatásio ocorre para menores teores de vanádio do que na secagem convencional. Nos aerogéis, com apenas 3% em massa de vanádio já se tem apenas a fase anatásio enquanto que nos xerogéis mesmo com 9% ainda tem-se um misto de anatásio e rutilo. Entretanto, no aerogel com 6% de óxido de vanádio as fases rutilo e bruquita foram detectadas indicando que nesta composição talvez nem todas as vacâncias aniônicas foram preenchidas.

Os espectros obtidos no infravermelho, Figura 5, apresentam basicamente duas bandas características de vanádio. Uma banda estreita por volta de 988 cm^{-1} que corresponde ao modo vibracional de $\text{V}=\text{O}$ monoméricos ligados à matriz de titânia e outra observada na região de 770 a 940 cm^{-1} que sugere a presença de grupos vanadatos poliméricos⁴⁰. O deslocamento da banda referente aos vanádilos monoméricos de 1025 - 1300 cm^{-1} para a região de 988 cm^{-1} indica que os materiais apresentam água adsorvida⁴¹⁻⁴⁵, a qual aumenta o

grau de desordem e afeta a vibração de estiramento das espécies $\text{V}=\text{O}$ ⁴⁵. Went *et al.*⁴⁴ estudou o efeito da adsorção de água e etanol no espectro Raman de sistemas $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ e verificou o deslocamento de aproximadamente 50 cm^{-1} para menores números de onda e a diminuição da intensidade da banda relativa aos grupos vanádilos monoméricos com a adsorção destas substâncias. A água e o etanol adsorvidos só interagiram com os grupos vanádilos e seu efeito no espectro Raman era revertido apenas após serem calcinados. Deste modo, o processo de secagem sob vácuo que realizamos antes das análises de infravermelho não foi suficiente para a remoção de toda água adsorvida. Os espectros correspondentes aos xerogéis, Figura 5a, não mostram modificações de intensidade ou alargamento das ban-

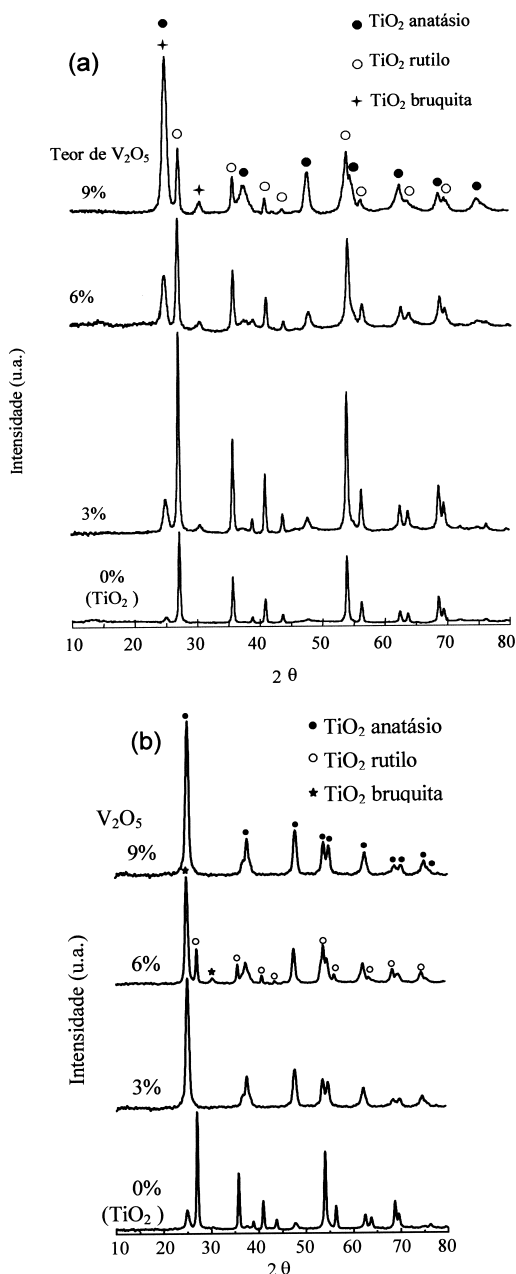


Figura 4. Difratogramas de raios-X em função do teor de vanádio: (a) xerogel e (b) aerogel

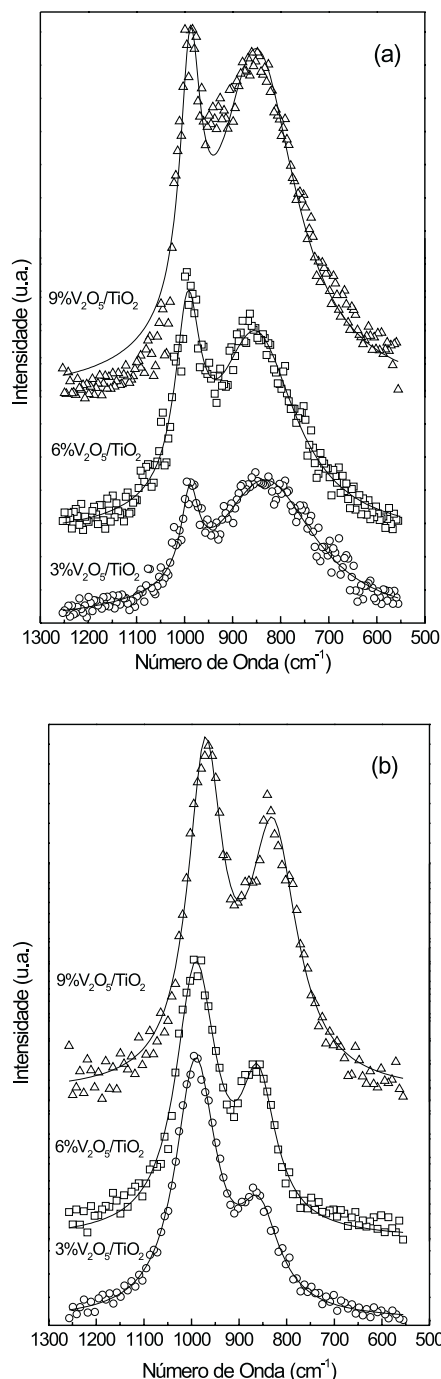


Figura 5. Espectros de infravermelho dos catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ para diferentes teores de vanádio: (a) xerogel e (b) aerogel

das referentes às espécies vanadilos e vanadatos com o aumento do teor de vanádio. A razão entre as intensidades destas duas bandas, vanadilo/vanadato, permanece próxima de um, mesmo para teores de 9% em vanádio. Isto significa que as duas espécies estão dispersas em quantidades equivalentes sobre o suporte e que a dispersão do V_2O_5 não se altera significativamente com o aumento de seu teor no material.

Nos aerogéis, Figura 5b, esta razão é próxima de 2 para a composição 3%, portanto o número de grupos vanadilos é superior aos vanadatos, porém esta razão diminui com o aumento do conteúdo de vanádio, ou seja, o aumento do teor de vanádio favorece a formação de vanadatos. Entretanto nas três composições dos aerogéis, a intensidade relativa entre as duas bandas mostra sempre um predomínio de grupos vanadilos monoméricos. As espécies vanadilos monoméricos são grupos $V=O$ isolados. Logo, a maior intensidade das bandas referentes a estes grupos caracteriza uma maior dispersão do vanádio sobre o suporte quando se aplica a secagem supercrítica. A redução do colapso da estrutura porosa permite um aumento de área específica e deste modo os grupos vanadilos monoméricos permaneceram suficientemente afastados para evitar a polimerização e a formação de grupos vanadatos poliméricos.

As características físico-químicas analisadas mostram a eficácia da utilização do método sol-gel na preparação de catalisadores destinados à catálise de oxidação. Isto fica claro quando se analisa o resultado das características texturais, onde se obteve áreas superficiais de até $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para xerogéis, resultado superior à média dos resultados da literatura para catalisadores obtidos via métodos cerâmicos convencionais^{4,32,40}. O processo de co-gelatinização dos óxidos permitiu uma maior interação vanádio-titânio, a qual foi favorável à ampliação da área superficial dos sólidos mesmo com o aumento do teor de vanádio. Outro aspecto interessante é a regularidade e o formato dos poros que contribuem na seletividade das reações químicas catalisadas por estes sistemas. No que concerne à dispersão do vanádio, os resultados não são menos importantes, haja visto que, mesmo para teores elevados de vanádio, uma boa dispersão foi observada. Ao contrário dos resultados apresentados na literatura para sistemas V_2O_5/TiO_2 obtidos por impregnação^{4,13,40}, em que a polimerização do vanádio se dá a partir de 2,5%, este método permite dispersar até 9% de vanádio sem que haja sinterização significativa do vanádio. Obviamente a maior dispersão conduz a um número maior de espécies V^{4+} e V^{5+} no catalisador implicando num aumento do número dos sítios ativos para as reações de oxidação. O método de secagem também contribuiu de forma significativa nas características físico-químicas dos materiais estudados. A utilização do método aerogel ampliou ainda mais as propriedades texturais dos sólidos através do aumento da área BET garantindo assim, uma melhor dispersão do vanádio no suporte na forma de um maior número de espécies vanadilos monoméricos.

CONCLUSÃO

A utilização do método sol-gel na preparação de sistemas V_2O_5/TiO_2 proporcionou a obtenção de sólidos com elevada área superficial, boa homogeneidade dos óxidos, partículas pequenas, a formação de uma rede cristalina de TiO_2 com o vanádio bastante disperso em sua superfície. Todos estes aspectos são de extrema importância à atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores.

O método de secagem também contribuiu de forma significativa nas características físico-químicas dos materiais estudados. A utilização do método aerogel ampliou ainda mais as propriedades texturais dos sólidos e garantiu uma melhor dispersão do vanádio. Nos xerogéis, apesar das características texturais não serem maximizadas, obteve-se uma boa dispersão do vanádio, sendo esta mantida nas três composições estudadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, FUNDUNESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Zamararav, K.I.; *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 357.
- Kantcheva, M. M.; Hadjiivanov, K. I.; Klissurski, D. G.; *J. Catal.* **1992**, *134*, 299.
- Mori, K.; Miyamoto, A.; Murakami, Y.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2741.
- Nobbenhuis, M. G.; Hug, P.; Mallat, T.; Baiker, A.; *Appl. Catal., A* **1984**, *108*, 163.
- Dias, C. R.; Portela, M. F.; Bond, G. C.; *J. Catal.* **1995**, *157*, 344.
- Matralis, H. K.; Papadopoulou, Ch.; Kordulis Ch.; A. A. Elquezabal; Corberam, V. C.; *Appl. Catal., A* **1995**, *126*, 365.
- Casagrand, L.; Lietti, L.; Nova, I.; Forzatti, P.; Baiber, A.; *Appl. Catal., B* **1999**, *22*, 63.
- Burcham, L. J.; Wachs, I. E.; *Catal. Today* **1999**, *49*, 467.
- Narayana, K. V.; Venkot Rao V. V.; Kanta Rao, P.; *Appl. Catal., A* **1997**, *150*, 269.
- Centi, G.; Giamello, E.; Pinelli, D.; Trifirò, F.; *J. Catal.* **1991**, *130*, 220.
- Chary, K. V. R.; Kishan, G.; Bhaskar, T.; Sivaraj, C.; *J. Phys. Chem., B* **1998**, *102*, 6792.
- Saleh, R. Y.; Wachs, I. E.; Chan, S. S.; Chersich, C. C.; *J. Catal.* **1986**, *98*, 102.
- Bond, G. C.; *Appl. Catal., A* **1997**, *157*, 91.
- Sohn, J. R.; Cho, S. G.; Pal, Y. I.; Hayashi, S.; *J. Catal.* **1996**, *159*, 170.
- Sanati, M.; Andersson, A.; Wallenberg, L. R.; Rebenstorf, B.; *Appl. Catal., A* **1993**, *106*, 51.
- Reddy, B. M.; Ganash, I.; Padmanabha Reddy, E.; *J. Phys. Chem., B* **1997**, *101*, 1769.
- Wachs, I. E.; Briand, L. E.; Jehng, J-M; Burcham, L.; Gao, X.; *Catal. Today* **2000**, *57*, 323.
- Vejuh, A.; Courtine, P.; *J. Solid State Chem.* **1978**, *23*, 93.
- Bond, G. C.; Sarkany, J.; Parfitt, G. D.; *J. Catal.* **1979**, *57*, 476.
- Bosch, H. J.; Janssen, F. J. G.; van den Kerkhof, F. M. G.; Oldengiel, J.; van Ommens, J. G.; Ross, J. R. H.; *Appl. Catal., A* **1986**, *25*, 239.
- Mongkhonsi, T.; Kershenbaum, L.; *Appl. Catal., A* **1998**, *170*, 33.
- Pajonk, G. M.; *Appl. Catal., A* **1991**, *72*, 217.
- Gavrilov, V. Yu.; Zenkovets, G. A.; *Kinet. Catal.* **1993**, *34*, 32.
- Rodella, C. B.; Nascente, P. A.P.; Franco, R. W. A.; Magon, C. J.; Mastelaro, V. R.; Florentino, A. O.; *Phys. Status Solidi A* **2001**, *187*, 161.
- Reiche, M. A.; Ortelli, E.; Baiker, A.; *Appl. Catal., B* **1999**, *23*, 187.
- Zegaoui, N.; Hoang-Van, C.; Karroua, M.; *Appl. Catal., B* **1996**, *9*, 211.
- Francisco, M. S. P.; Nascente, P. A.; Mastelaro, V. R. and Florentino, A. O.; *J. Vac. Sci. Technol., A* **2001**, *19*, 1150.
- Rodella, C.B.; Nascente, P.A.P.; Mastelaro, V.R.; Zucchi, M.R.; Franco, R.W.A.; Magon, C. J.; Donoso, J. P.; Florentino, A.O.; *J. Vac. Sci. Technol., A* **2001**, *19*, 1158.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press: London, 1982.
- Went, G. T.; Leu, L. J.; Bell, A. T.; *J. Catal.* **1992**, *134*, 479.
- Amidris, M. D.; Wachs, I. E.; Deo, G.; Jehng, J-M; Kim, D. S.; *J. Catal.* **1996**, *161*, 247.
- Andersson, A.; *J. Catal.* **1982**, *76*, 144.
- Hausinger, H.; Schmelz, H.; Knözinger, H.; *Appl. Catal., A* **1988**, *39*, 267.
- Cavani, F.; Centi, G.; Foresti, E.; Trifirò, F.; Busca, G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 237.
- Chary, K. V. R.; Kishan, G.; Bhaskar, T.; Sivaraj, C.; *J. Phys. Chem., B* **1998**, *102*, 6792.
- Fierro, J. L. G. Em *Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts – Part A: Methods of Surface Analysis*; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1990.
- Bin Xia, Y.; Huang, H.; Xie, Y.; *Mater. Sci. Eng., B* **1999**, *57*, 150.
- López, T.; Gómez, R.; Pecci, G.; Reyes, P.; Bokhimi, X.; Novaro, O.; *Mater. Lett.* **1999**, *40*, 59.
- Jonson, B.; Rebenstorf, B.; Larsson, R.; Lars, S.; Andersson, T.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3547.
- Dall'Acqua, L.; Baricco, M.; Berti, F.; Lietti, L.; Giamello, E.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1441.
- Cristiani, C.; Forzatti, P.; Busca, G.; *J. Catal.* **1989**, *116*, 586.
- Lietti, L.; Forzatti, P.; Ramis, G.; Busca, G.; *Appl. Catal., B* **1993**, *3*, 13.
- Alemann, L. J.; Liett, L.; Ferlazzo, N.; Forzatti, P.; Busca, G.; Giamello, E.; Bregani, F.; *J. Catal.* **1995**, *155*, 117.
- Went, G. T.; Oyama, S. T.; Bell, A.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4240.
- Wang, L.; Hall, W. K.; *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5831.