

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDO NÍTRICO SOBRE  
CATALISADORES DE Pd SUPORTADO EM MORDENITA**

CARLOS EDUARDO SERAPIÃO VALÉRIO

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ione Maluf Baibich  
Orientadora

Porto Alegre, setembro de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARLOS EDUARDO SERAPIÃO VALÉRIO

**DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDO NÍTRICO SOBRE  
CATALISADORES DE Pd SUPORTADO EM MORDENITA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ione Maluf Baibich  
Orientadora

Porto Alegre, setembro de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2008 e setembro de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Ione Maluf Baibich. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

---

Profa. Dra. Silvana Inês Wolke  
IQ/UFRGS

---

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti  
IQ/UFRGS

---

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos  
IQ/UFRGS

---

Profa. Dra. Ione Maluf Baibich  
IQ/UFRGS

---

Carlos Eduardo Serapião Valério  
Mestrando

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelas oportunidades que recebi desde o nascimento até o presente momento, tanto no aspecto profissional quanto no pessoal, e pelas maravilhosas pessoas que foram colocadas ao meu lado nesta caminhada da vida;

À minha família, em especial nas figuras de Mayara Medaglia, minha esposa, Jussara Serapião, minha mãe, e Cláudia Serapião, minha tia e segunda mãe, pelo amor, pelo porto seguro, pelos ensinamentos de vida e pela força advinda da nossa união;

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ione Baibich, minha orientadora de mestrado, pela oportunidade profissional e pelos valiosos ensinamentos e valores transmitidos ao longo do trabalho realizado;

Aos demais professores do Instituto de Química da UFRGS, pelos ensinamentos transmitidos a mim ao longo de meu mestrado, seja em aula, seja na cooperação durante a realização de meus trabalhos experimentais;

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sibele Pergher, pela fundamental colaboração no desenvolvimento do projeto;

Aos colegas de laboratório K-108, destacando-se as graduandas de química industrial Camila Oliveira e Fernanda Vaclavik, que atuaram como bolsistas de iniciação científica no projeto ora apresentado, pela cooperação profissional e pelo companheirismo;

Ao Instituto de Química da UFRGS, por abrir suas portas para a minha qualificação profissional;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro ao projeto, em especial na forma da bolsa de mestrado recebida por mim;

À COPESUL, pelo suporte financeiro ao projeto.

# SUMÁRIO

|   |     |
|---|-----|
| DECLARAÇÃO DE AUTORIA.....  | I   |
| AGRADECIMENTOS.....   | II  |
| SUMÁRIO.....  | III |
| LISTA DE FIGURAS.....   | IV  |
| LISTA DE TABELAS.....   | V   |
| ABREVIATURAS.....   | VI  |
| RESUMO.....   | VII |
| ABSTRACT.....   | VII |
| 1. INTRODUÇÃO.....  | 1   |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....   | 2   |
| 2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....  | 2   |
| 2.2. ÓXIDOS DE NITROGÊNIO.....  | 6   |
| 2.2.1. Óxido Nítrico.....   | 6   |
| 2.2.2. Óxido Nitroso.....   | 7   |
| 2.2.3. Dióxido de Nitrogênio.....   | 7   |
| 2.3. ZEÓLITAS.....  | 8   |
| 2.3.1. Mordenita.....   | 12  |
| 2.4. CATALISADORES BASEADOS EM ZEÓLITAS.....  | 13  |
| 2.5. MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO DO ÓXIDO NÍTRICO.....  | 14  |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL.....  | 18  |
| 3.1. SUPORTES.....  | 18  |
| 3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....  | 18  |
| 3.3. CARACTERIZAÇÃO.....  | 18  |
| 3.3.1. Difração de Raios-X.....   | 19  |
| 3.3.2. Análise elementar por ICP-OES.....   | 19  |
| 3.3.3. Área Específica.....   | 19  |
| 3.3.4. Redução a temperatura programada.....  | 19  |
| 3.4. TESTES CATALÍTICOS.....  | 20  |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 21  |
| 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....  | 21  |
| 4.1.1. Materiais de Suporte.....  | 21  |
| 4.1.2. Catalisadores de Pd suportado em Mordenita Sódica.....   | 22  |
| 4.1.3. Catalisador de Pd suportado em Mordenita Protônica.....  | 25  |
| 4.1.4. Catalisador de Pd suportado em Alumina.....  | 28  |
| 4.2. REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO NO.....  | 28  |
| 4.2.1. Comparação entre os catalisadores Pd <sub>0,2</sub> /MOR, Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,6</sub> /MOR.....       | 28  |
| 4.2.2. Avaliação do desempenho catalítico na faixa de 573 K a 773 K.....  | 31  |
| 4.2.3. Comparação entre os catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 32  |
| 4.2.4. Comparação entre os catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR.....                             | 34  |
| 5. CONCLUSÕES.....  | 37  |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 38  |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1.</b> Unidades estruturais básicas das zeólitas.....  | 9  |
| <b>Figura 2.</b> Distribuição de densidades de rede cristalina de algumas estruturas.....  | 10 |
| <b>Figura 3.</b> Estrutura da zeólita mordenita ao longo do eixo <i>c</i> .....  | 13 |
| <b>Figura 4.</b> Esquema reacional da remoção catalítica seletiva de NO e fuligem sob atmosfera de O <sub>2</sub> .....  | 16 |
| <b>Figura 5.</b> Modelo reacional de um catalisador de armazenamento-redução.....  | 17 |
| <b>Figura 6.</b> Difratoograma da mordenita comercial CBV 10A.....   | 21 |
| <b>Figura 7.</b> Difratoogramas dos catalisadores Pd <sub>0,2</sub> /MOR, Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,6</sub> /MOR.....   | 23 |
| <b>Figura 8.</b> Redução a Temperatura Programada do catalisador Pd <sub>0,4</sub> /MOR.....   | 25 |
| <b>Figura 9.</b> Difratoogramas do catalisador Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR fresco e após uso.....   | 26 |
| <b>Figura 10.</b> Redução a Temperatura Programada do catalisador Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR.....  | 28 |
| <b>Figura 11.</b> Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a 673 K para os catalisadores Pd <sub>0,2</sub> /MOR, Pd <sub>0,4</sub> /MOR, Pd <sub>0,6</sub> /MOR, Pd <sub>0,8</sub> /MOR e Pd <sub>1,9</sub> /MOR.....                    | 29 |
| <b>Figura 12.</b> Formação de N <sub>2</sub> O na reação de decomposição catalítica do NO a 673 K para os catalisadores Pd <sub>0,2</sub> /MOR, Pd <sub>0,4</sub> /MOR, Pd <sub>0,6</sub> /MOR, Pd <sub>0,8</sub> /MOR e Pd <sub>1,9</sub> /MOR..... | 30 |
| <b>Figura 13.</b> Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a diferentes temperaturas para o catalisador Pd <sub>0,4</sub> /MOR.....  | 31 |
| <b>Figura 14.</b> Formação de N <sub>2</sub> O na reação de decomposição catalítica do NO a diferentes temperaturas para o catalisador Pd <sub>0,4</sub> /MOR.....   | 32 |
| <b>Figura 15.</b> Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a 673 K para os catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....  | 33 |
| <b>Figura 16.</b> Formação de N <sub>2</sub> O na reação de decomposição catalítica do NO a 673 K para os catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,4</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 33 |
| <b>Figura 17.</b> Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a 673 K para os catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR.....  | 35 |
| <b>Figura 18.</b> Formação de N <sub>2</sub> O na reação de decomposição catalítica de NO a 673 K para os catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR.....   | 35 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela I.</b> Limites máximos de gases poluentes emitidos por veículos automotores leves no Brasil (PROCONVE L6)..                               | 5  |
| <b>Tabela II.</b> Códigos de algumas estruturas zeolíticas reconhecidas pela IZA, com o respectivo ano de reconhecimento                            | 9  |
| <b>Tabela III.</b> Operadores de simetria do grupo espacial Cmc <sub>m</sub> .....  | 13 |
| <b>Tabela IV.</b> Comparação entre os valores de $2\theta$ tabelados e os obtidos para a mordenita.....   | 22 |
| <b>Tabela V.</b> Teores em massa de Si, Al e Na na mordenita CBV 10A.....   | 22 |
| <b>Tabela VI.</b> Teores em massa de Pd, Si, Al e Na nos catalisadores Pd <sub>0,2</sub> /MOR, Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,6</sub> /MOR..... | 23 |
| <b>Tabela VII.</b> Cristalinidade dos catalisadores Pd <sub>0,2</sub> /MOR, Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,6</sub> /MOR.....                    | 24 |
| <b>Tabela VIII.</b> Áreas específicas dos catalisadores Pd <sub>0,2</sub> /MOR, Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,6</sub> /MOR.....                | 24 |
| <b>Tabela IX.</b> Teores em massa de Pd, Si, Al e Na no catalisador Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR.....   | 26 |
| <b>Tabela X.</b> Cristalinidade dos catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR fresco e após uso.....   | 27 |
| <b>Tabela XI.</b> Picos de redução dos catalisadores Pd <sub>0,4</sub> /MOR e Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR e suas áreas.....                            | 27 |

## ABREVIATURAS

- BET – Brunauer, Emmett e Teller
- CEC – Comissão das Comunidades Européias
- C<sub>f</sub> – Carbono sob forma de fuligem
- CHO – Aldeídos totais
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- DRIFTS – Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
- EPA – Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana
- ICP-OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
- ITQ – Instituto de Tecnología Química
- IZA – International Zeolite Association
- MP – Material particulado
- MOR – Zeólita Mordenita
- NMHC – Hidrocarbonetos poluentes, exceto metano
- NO<sub>x</sub> – Óxidos de Nitrogênio
- PAN – Nitrato de peroxiacila
- Pd<sub>x</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Paládio (x% em massa) suportado em γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Pd<sub>x</sub>/MOR – Paládio (x% em massa) suportado na forma sódica da zeólita mordenita
- Pd<sub>x</sub>/H-MOR – Paládio (x% em massa) suportado na forma protônica da zeólita mordenita
- PROCONVE – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
- PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
- THC – Hidrocarbonetos totais
- TPR – Temperature Programmed Reduction
- TWC – Three Way Catalyst
- UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- URI – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
- X<sub>ads</sub> – Elemento ou substância adsorvida



## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados catalisadores de paládio a diferentes teores em massa (0,2%, 0,4% e 0,6%) suportado na zeólita mordenita na sua forma sódica e a 0,4% Pd na mordenita na forma protônica e em alumina. Os catalisadores foram utilizados na reação de decomposição catalítica do óxido nítrico. O paládio foi incorporado por troca iônica a partir de solução de Pd(NO)<sub>3</sub> nas zeólitas, e por impregnação na alumina. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, análise química elementar, área específica por adsorção de N<sub>2</sub> e Redução a Temperatura Programada. Todos os catalisadores mostraram-se ativos na reação de decomposição do NO. Os catalisadores sintetizados foram comparados com os catalisadores de paládio a 0,8% e 1,9% em massa suportado em mordenita estudados por da Silveira *et al.* Os melhores resultados de atividade e seletividade foram obtidos com o catalisador com 0,4% de paládio em massa suportado na forma sódica da mordenita, que apresentou conversão máxima de NO por aproximadamente 165 minutos e formação de menos de 10 ppm de N<sub>2</sub>O.

## ABSTRACT

In this work palladium catalysts with 0.2%, 0.4% and 0.6% mass content supported on sodium-form mordenite and 0.4% on alumina and proton-form mordenite were synthesized and characterized aiming to their application on the nitric oxide decomposition reaction. Palladium was incorporated by ionic exchange from a Pd(NO)<sub>3</sub> solution on zeolite, and impregnation on alumina. The catalysts were characterized by X Ray diffraction, elementary chemical analysis, specific area from N<sub>2</sub> adsorption and Temperature Programmed Reduction. All synthesized catalysts exhibited activity on the NO decomposition reaction. The synthesized catalysts were compared to Pd 0.8% and 1.9% mass content catalysts on mordenite synthesized by da Silveira *et al.* The best activity and selectivity results were achieved with the 0.4% (w/w) palladium catalyst supported on sodium mordenite, who presented NO maximum conversion for 165 minutes and generated less than 10 ppm of N<sub>2</sub>O.

# 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial mundial, que adquiriu grande evidência a partir do século XVIII, trouxe muitas vantagens à humanidade, ampliando as possibilidades de uso de matérias primas e otimizando processos de produção. No entanto, este processo aumentou exponencialmente a quantidade de poluentes na atmosfera, dentre os quais destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO: óxido nítrico; N<sub>2</sub>O: óxido nitroso; NO<sub>2</sub>: dióxido de nitrogênio). Na atmosfera, os óxidos de nitrogênio contribuem para o aumento do efeito estufa, a formação da chuva ácida, a destruição da camada de ozônio e provocam problemas respiratórios. Em especial a partir do século XX, a população mundial e as autoridades passaram a mostrar preocupação crescente no que diz respeito ao meio ambiente e à qualidade do ar. Esta preocupação deu origem a leis e diretrizes que buscam limitar as quantidades emitidas destes e de outros gases a partir de suas fontes antropogênicas (motores a combustão e caldeiras e fornos industriais), e estas resoluções têm sido cada vez mais rigorosas neste sentido.

Tendo em vista a necessidade de desenvolver mecanismos de controle das emissões gasosas, pesquisadores têm elaborado métodos variados, dentre os quais se destacam os que empregam catalisadores. A função de um catalisador é viabilizar a ocorrência de uma reação em condições reacionais mais brandas do que aquelas que seriam necessárias se não houvesse a sua presença. Dentre os catalisadores desenvolvidos com vistas à decomposição do óxido nítrico, destacam-se aqueles compostos por metais de transição, em especial Pt, Rh e Pd, suportados em zeólitas. As zeólitas têm sido empregadas para este fim graças a propriedades como possibilidade de troca iônica e de hospedar outros materiais, capacidade de adsorção, seletividade de tamanho e atividade catalítica.

Em vista deste cenário, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver catalisadores de Pd suportado em diferentes proporções na forma sódica da zeólita mordenita ativos para a reação de decomposição do óxido nítrico e seletivos na formação de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> que possam substituir sem prejuízo catalisadores baseados em outros materiais mais caros, como a Pt. Além disso, foi testada a zeólita mordenita na fase protônica com 0,4 % de paládio e comparada com o catalisador suportado na forma sódica na mesma proporção de paládio. Os catalisadores foram sintetizados e avaliados no Laboratório de Catálise K-108 do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e sua caracterização foi realizada em laboratórios da UFRGS e da URI-Erechim, conforme descrito detalhadamente na seção Parte Experimental.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria em quantidade, concentração e/ou características em desacordo com os níveis toxicológicos estabelecidos e que torne ou possa tornar o ar<sup>1</sup>:

- Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- Inconveniente ao bem estar público;
- Danoso aos materiais, à fauna e flora;
- Prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Os poluentes presentes no ar podem ser divididos em dois grupos distintos: poluentes primários (CO, NO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos e material particulado), emitidos de fontes identificáveis, e poluentes secundários (O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nitrato de peroxiacetila, etc), formados pela interação dos poluentes primários<sup>2</sup>.

As primeiras preocupações com a qualidade do ar apareceram ainda na era pré-cristã, em decorrência do uso do carvão como combustível<sup>3</sup>. No decorrer dos séculos, a poluição atmosférica foi se agravando, e no final do século XIII foram registrados os primeiros atos de controle de emissão de fumaça na Inglaterra<sup>4</sup>. No entanto, foi a partir das Revoluções Industriais e da formação de metrópoles e megalópoles que a questão agravou-se consideravelmente. Episódios de aumento do número médio de mortes em decorrência de poluição excessiva foram constatados primeiramente em algumas cidades da Europa e dos Estados Unidos: em 1930, no vale de Meuse, Bélgica, região com grande concentração de indústrias, condições meteorológicas desfavoráveis, como a ausência de ventos, impediram a dispersão dos poluentes, que permaneceram estacionados sobre a região e causaram um imediato aumento do número de doenças respiratórias e um excesso de mortes (60 mortes) até dois dias após o início do episódio<sup>5</sup>; em outubro de 1948, na cidade de Donora, Pensilvânia, os produtos da combustão das indústrias locais permaneceram sobre a cidade devido à ocorrência de inversões térmicas que impediram a dispersão destes poluentes, e no período de cinco dias foram observadas 20 mortes ao invés da média esperada de duas mortes em uma comunidade de 14000 pessoas<sup>6</sup>; em 1952, em Londres, em um dos mais clássicos e graves episódios acerca dos efeitos deletérios dos poluentes do ar, um episódio de inversão térmica

impediu a dispersão de poluentes, gerados então pelas indústrias e pelos aquecedores domiciliares que utilizavam carvão como combustível, e uma nuvem, composta principalmente por material particulado e enxofre (em concentrações até nove vezes maiores do que a média de ambos), permaneceu estacionada sobre a cidade por aproximadamente três dias, levando a um aumento de 4000 mortes em relação à média de óbitos em períodos semelhantes; em Nova York, durante quatro dias de novembro de 1966, a ocorrência de oito mortes e a forte pressão da mídia levaram o governo a decretar estado de emergência<sup>7</sup>.

Em face do surgimento deste novo e preocupante problema ambiental, fez-se necessário que os países passassem a estabelecer índices norteadores em relação à quantidade aceitável de gases poluentes emitidos por fontes veiculares e industriais. Estes índices têm sido indicados pelas legislações específicas pertinentes ao tema, que no decorrer dos anos tem se tornado cada vez mais exigentes.

Em 1955 foi promulgada a primeira lei norte-americana a respeito da poluição do ar, denominada Air Pollution Control Act of 1955. Na década de 60, os Estados Unidos estabeleceram padrões de qualidade do ar, especificando os seis poluentes atmosféricos que seriam controlados: partículas totais, dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), ozônio (O<sub>3</sub>) e chumbo (Pb). A fim de efetivar esse controle, criou-se em 1971 a Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA). Várias medidas de controle foram, então, implementadas, visando não só atingir as fontes de emissão móveis, como também as estacionárias<sup>8</sup>.

Na Europa, o desenvolvimento de ações controladoras foi bastante influenciado pelo episódio ocorrido em 1952 na cidade de Londres. O Parlamento Inglês, em 1956, atribuiu às autoridades locais o controle das áreas de maior risco da ocorrência de acúmulo de fumaça preta emitida pelas chaminés das residências, obrigando a troca do sistema à carvão por eletricidade, gás ou óleo diesel. Os “Clean Air Acts” de 1956 e 1968 também ampliaram os controles de emissão de poluentes atmosféricos industriais, regulamentando as emissões de óxidos de enxofre e fumaça preta<sup>9</sup>. Houve uma grande resistência por parte do setor industrial em cumprir as metas de adequação e diminuição da quantidade de emissão desses poluentes. A Comunidade Européia, já no início dos anos 70, demonstrou através de propostas e discussões de medidas de controle estar suficientemente convencida da existência de danos à saúde causados pelas altas concentrações de poluentes atmosféricos. Em 1976, uma comissão de países europeus (Comission of the European Communities-CEC), estabeleceu padrões de qualidade do ar para SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, material particulado e oxidantes fotoquímicos. Esses

padrões foram sendo aprimorados ao longo dos anos, subsidiando as legislações dos diversos países europeus de uma maneira uniforme<sup>10</sup>.

À medida que os países desenvolvidos foram aperfeiçoando formas de controle ambiental, várias indústrias passaram a migrar para países onde a legislação e o controle fossem mais amenos ou inexistentes. Entre as décadas de 60 e 70, inúmeros países periféricos economicamente, ávidos por novas fontes de recursos e desenvolvimento, receberam indústrias multinacionais de produtos de base, principalmente na área petroquímica. Muitas dessas indústrias tinham como sede países onde a legislação ambiental determinava que altos investimentos em tecnologia fossem efetivados, principalmente para a prevenção de possíveis acidentes ambientais. Contudo, outros episódios envolvendo o aumento das concentrações de poluentes atmosféricos continuaram a ocorrer, mas desta vez nos países em desenvolvimento. Bhopal, na Índia, ilustra um desses episódios, ocorrido na década de 80. Na noite de 3 de dezembro de 1984, um grande vazamento de metilisocianato proveniente da Union Carbide, indústria localizada próxima à cidade, causou a morte de pelo menos 1700 pessoas devido a intenso edema pulmonar causado pela reação exotérmica do metilisocianato com a água do tecido pulmonar. Além das mortes, milhares de pessoas ficaram com sequelas graves, com comprometimento irreversível da função pulmonar<sup>11</sup>.

No Brasil, o órgão governamental responsável pela elaboração de normas a este respeito é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), criado em 1981. Este órgão instituiu, em 1989, o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR<sup>12</sup>, que dispõe de diversos instrumentos de apoio e operacionalização. Um dos mais importantes, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE, foi instituído em 1986 com os objetivos de<sup>13</sup>:

- reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores visando o atendimento aos Padrões de Qualidade do Ar, especialmente nos centros urbanos;
- promover o desenvolvimento tecnológico nacional, tanto na engenharia automobilística, como também em métodos e equipamentos para ensaios e medições da emissão de poluentes;
- criar programas de inspeção e manutenção para veículos automotores em uso;
- promover a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores;
- estabelecer condições de avaliação dos resultados alcançados;

- promover a melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos, postos à disposição da frota nacional de veículos automotores, visando a redução de emissões poluidoras à atmosfera;

Já o estabelecimento de limites máximos de gases poluentes provenientes de fontes fixas foi realizado pela primeira vez pelo órgão em 1989. Os limites têm sido constantemente revisados, com base nas novas exigências ambientais e no desenvolvimento tecnológico alcançado. A Tabela I apresenta a mais recente deliberação acerca das quantidades máximas de poluentes aceitas na emissão de veículos automotores leves no Brasil, promulgadas pela Resolução nº 415 do CONAMA em 24 de setembro de 2009. Tais valores entrarão em vigor em janeiro de 2013 para veículos leves do ciclo Diesel, e em janeiro de 2014 e de 2015, respectivamente, para modelos novos e demais modelos de veículos leves do ciclo Otto.

**Tabela I:** Limites máximos de gases poluentes emitidos por veículos automotores leves no Brasil (PROCONVE L6)<sup>13a</sup>.

|                                      | CO<br>(g/km) | THC*<br>(g/km) | NMHC<br>(g/km) | NOx<br>(g/km)          | CHO<br>para<br>ciclo<br>Otto<br>(g/km) | MP<br>para<br>ciclo<br>Diesel<br>(g/km) | CO em<br>marcha lenta<br>para ciclo<br>Otto (% em<br>volume) |
|--------------------------------------|--------------|----------------|----------------|------------------------|--|---|--|
| Veículos de passageiros              | 1,30         | 0,30           | 0,05           | 0,08                   | 0,02                                   | 0,025                                   | 0,2  |
| Veículos comerciais (massa ≤ 1700kg) | 1,30         | 0,30           | 0,05           | 0,08                   | 0,02                                   | 0,030                                   | 0,2  |
| Veículos comerciais (massa > 1700kg) | 2,00         | 0,50           | 0,06           | 0,25<br>(ciclo Otto)   | 0,03                                   | 0,040                                   | 0,2  |
|                                      |              |                |                | 0,35<br>(ciclo Diesel) |  |   |  |

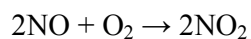
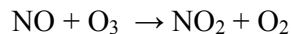
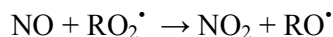
\* Somente para veículos a gás natural.

## 2.2. ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

Os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), podem ser formados naturalmente mediante transformações microbianas no solo<sup>14</sup> e por descargas elétricas na atmosfera<sup>2</sup>. As emissões de origem antropogênica ocorrem principalmente pela queima, a altas temperaturas, de combustíveis fósseis em instalações fixas, em veículos automotores e em aeronaves, sendo que mais de 95% destas emissões correspondem ao NO<sup>15</sup>.

### 2.2.1. Óxido Nítrico

O óxido nítrico é praticamente inofensivo à saúde humana, sendo inclusive fundamental em diversos processos biológicos como neurotransmissão e vasodilatação. No entanto, pode oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio, através de reação com oxigênio, com ozônio e até com radicais peróxidos presentes na atmosfera<sup>2</sup>:



A partir da degradação de compostos orgânicos voláteis introduzidos na troposfera pelas plantas, por fontes de combustão, estocagem e transporte de combustível, por emissões industriais, etc, ocorre a formação de radicais RO<sub>2</sub>• e HO<sub>2</sub>•, que reagem com o NO oxidando-o a NO<sub>2</sub>. Em face de sua interação com o O<sub>3</sub>, o NO também pode contribuir com a destruição da camada de ozônio. O O<sub>3</sub> na estratosfera atua como filtro solar, impedindo ou reduzindo a passagem da radiação ultravioleta do sol, prejudicial à saúde humana.

Apesar de o óxido nítrico ser termodinamicamente instável a temperatura ambiente ( $\Delta G_f^0 = -86 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>16</sup>, a alta energia de ativação requerida para a sua decomposição ( $63,8 - 86 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>17</sup> torna-o cineticamente estável. Por isso, torna-se necessário o uso de catalisadores para a promoção desta reação, de modo a reduzir a emissão antropogênica de NO.

O óxido nítrico interage com metais de transição de maneira semelhante ao CO, formando complexos metálicos. No entanto, o NO possui um elétron a mais, e portanto comporta-se como um doador de três elétrons.

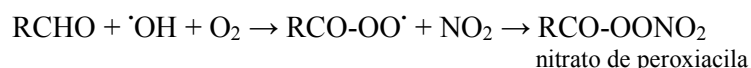
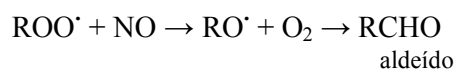
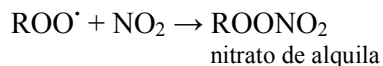
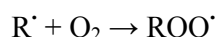
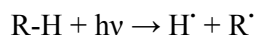
### 2.2.2. Óxido Nitroso

Mais abundante dos óxidos de nitrogênio na atmosfera, o óxido nitroso é estável, pouco reativo, possui baixa toxicidade e por isso não é considerado poluente. Em condições ambientais, é formado pela alga azul-verde e pela bactéria *Rhizobium*, ativa nos nódulos de leguminosas<sup>2</sup>. Em concentrações adequadas, o óxido nitroso, conhecido como gás hilariante, pode ser utilizado como anestésico. Outras utilidades deste óxido são como agente formador de espumas, propelente em aerossóis, agente oxidante em motores de aeronaves e de veículos adaptados para corrida<sup>18</sup>. O dano atmosférico proporcionado pelo N<sub>2</sub>O é decorrente de sua interação com o ozônio estratosférico, devido à sua capacidade de reagir com o oxigênio atômico e formar óxido nítrico de acordo com a seguinte reação:



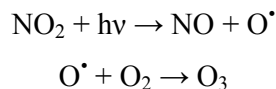
### 2.2.3. Dióxido de Nitrogênio

O dióxido de nitrogênio é o mais danoso dos óxidos de nitrogênio devido a sua alta toxicidade. Ele pode provocar lesões celulares e ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas, que podem dar origem, entre outras doenças, a degenerações celulares, edema pulmonar, hemorragias alveolares e insuficiência respiratória, podendo levar até mesmo à morte. Na atmosfera, o dióxido de nitrogênio pode reagir com radicais hidroxila provenientes, principalmente, da água e formar ácido nítrico, permitindo a formação de chuva ácida. Os óxidos de nitrogênio também participam na formação do “smog” fotoquímico, constituído por produtos resultantes da interação de compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio, entre eles aldeídos, nitratos de alquila, ozônio e nitrato de peroxiacila (PAN)<sup>19</sup>:





Embora o ozônio tenha uma função importante na estratosfera, na troposfera a sua presença em concentrações elevadas é prejudicial devido a seu alto poder oxidante. O ozônio é formado fotoquimicamente pela fotólise do NO<sub>2</sub>:



Através da reação com radicais hidroxila da atmosfera, o NO<sub>2</sub> pode também formar o ácido nítrico, um dos responsáveis pela chuva ácida:



### 2.3. ZEÓLITAS

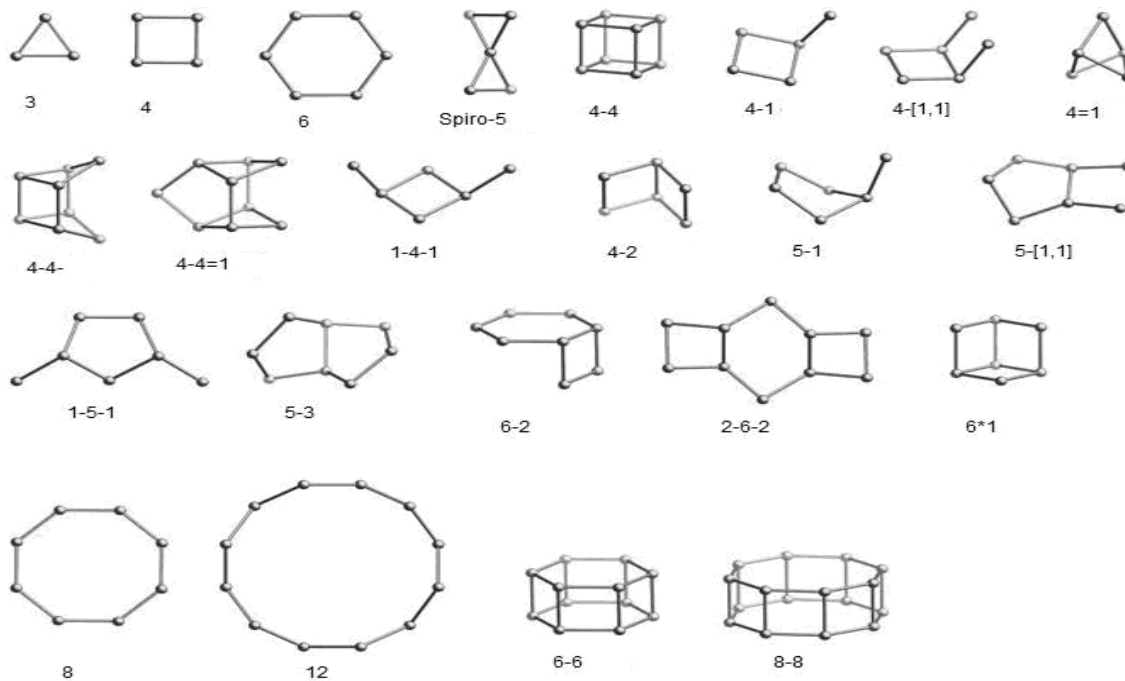
De acordo com Szostak<sup>20</sup> e Pergher<sup>20a</sup>, zeólitas são peneiras moleculares formadas por aluminossilicatos cristalinos nanoporosos<sup>21</sup> com estrutura baseada em extensas redes tridimensionais de íons oxigênio. Nos sítios tetraédricos formados pelo oxigênio podem estar situados íons Si<sup>4+</sup> ou Al<sup>3+</sup>. Os grupos AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> na estrutura determinam a carga, que é balanceada por cátions que ocupam posições fora da estrutura.

As zeólitas são usualmente classificadas de acordo com a estrutura cristalina, posto que a composição química em geral pode ser variável para uma mesma zeólita. A “International Zeolite Association” (IZA) desenvolveu um código de identificação composto por três letras para designar cada estrutura zeolítica conhecida (Tabela II). Atualmente a entidade reconhece um total de 194 diferentes estruturas<sup>22</sup>. Cada estrutura pode ser descrita por suas unidades estruturais secundárias, pela densidade da rede cristalina, por seu sistema de canais, por sua simetria cristalina e pela composição da célula unitária. Outra característica importante de uma zeólita, especialmente em relação a aplicações catalíticas, é a sua relação Si/Al, que segundo muitos estudiosos possui relação direta com a acidez.

**Tabela II:** Códigos de algumas estruturas zeolíticas reconhecidas pela IZA, com o respectivo ano de reconhecimento<sup>22</sup>.

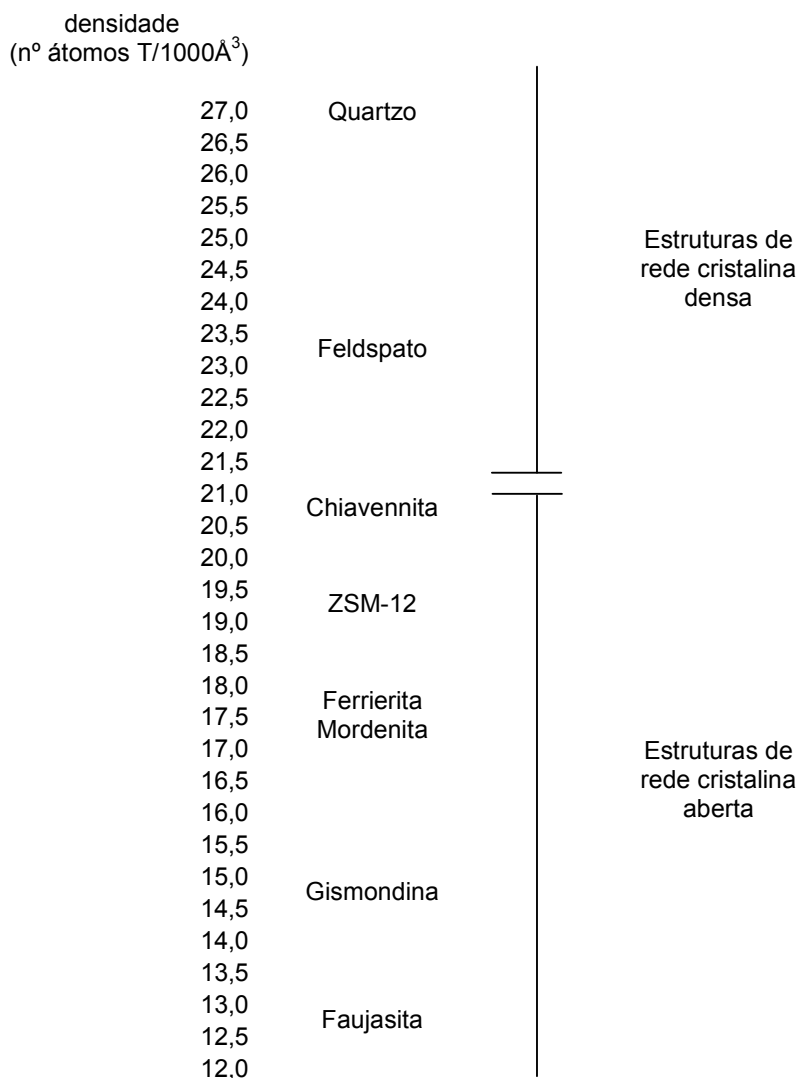
| Código     | Estrutura    | Ano de reconhecimento | Código     | Estrutura    | Ano de reconhecimento |
|------------|--------------|-----------------------|------------|--------------|-----------------------|
| <b>AFI</b> | AIPO-5       | 1987                  | <b>LTA</b> | Linde Tipo A | 1978                  |
| <b>AFR</b> | SAPO-40      | 1992                  | <b>LTF</b> | LZ-135       | 2009                  |
| <b>BEA</b> | Beta         | 1992                  | <b>MEL</b> | ZSM-11       | 1978                  |
| <b>CLO</b> | Cloverita    | 1992                  | <b>MOR</b> | Mordenita    | 1978                  |
| <b>FAR</b> | Farneseita   | 2006                  | <b>MWW</b> | MCM-22       | 1997                  |
| <b>FAU</b> | Faujasita    | 1978                  | <b>NAB</b> | Nabesita     | 2003                  |
| <b>FER</b> | Ferrierita   | 1978                  | <b>OFF</b> | Offretita    | 1978                  |
| <b>FRA</b> | Franzinita   | 2000                  | <b>SOD</b> | Sodalita     | 1978                  |
| <b>GIS</b> | Gismondina   | 1978                  | <b>SOF</b> | SU-15        | 2008                  |
| <b>GIU</b> | Giuseppetita | 2004                  | <b>UTL</b> | IM-12        | 2004                  |
| <b>IFR</b> | ITQ-4        | 1997                  | <b>VFI</b> | VPI-5        | 1992                  |

As unidades estruturais secundárias (SBU) são representadas pelo número de vértices da(s) forma(s) que a(s) compõe(m), sendo que cada vértice representa um sítio tetraédrico. A Figura 1 mostra diversas destas unidades. Em geral, as zeólitas possuem uma única unidade estrutural secundária.



**Figura 1:** Unidades estruturais básicas das zeólitas<sup>22</sup>.

A densidade da rede cristalina é determinada pelo número de átomos tetraédricos por  $1000\text{Å}^3$ . A densidade se relaciona de maneira inversa com o tamanho dos poros de uma zeólita, ou seja, quanto maior a densidade, menor o tamanho dos poros. A Figura 2 apresenta um comparativo entre os valores de densidade de algumas estruturas cristalinas.



**Figura 2:** Distribuição de densidades de rede cristalina de algumas estruturas<sup>23</sup>.

O arranjo da unidade estrutural na rede cristalina da zeólita resulta em poros e cavidades de várias dimensões. Em geral, os poros das zeólitas são classificados como pequenos (anéis de 6, 8 ou 9 membros), médios (anéis de 10 membros) ou grandes (anéis de 12 membros).

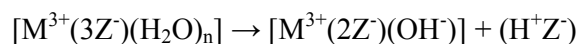
O tamanho de poros de uma zeólita influencia a distribuição de produtos e a conversão em aplicações catalíticas, posto que este quesito refere-se a impedimentos estéricos na relação

entre molécula estrangeira, sítios ativos e produtos. Além do tamanho dos poros, o tamanho e a forma da abertura dos poros também exerce papel fundamental em relação à seletividade da zeólita. Estas características são determinadas pela configuração relativa entre os átomos tetraédricos e os de oxigênio, pela razão Si/Al, pelo tamanho dos cátions de compensação, pela localização dos cátions de compensação e pela temperatura<sup>20</sup>.

O caráter ácido de zeólitas é um parâmetro importante na catálise, posto que um grande número de reações é catalisado pelo meio ácido. Um sólido ácido é capaz de converter uma molécula básica adsorvida em sua forma ácida conjugada. Para isso, o sítio ácido é capaz de transferir um próton para a molécula adsorvida (acidez de Broensted) ou de receber da molécula adsorvida um par de elétrons (acidez de Lewis). Ambos os tipos de acidez podem ser encontrados em zeólitas.

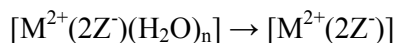
Para geração de sítios ácidos de Broensted nas zeólitas, deve-se formar na superfície grupos capazes de transferir um próton. Isto pode ser realizado através de diferentes métodos:

- a) Troca Iônica: neste procedimento, ocorre a troca do cátion de compensação da zeólita por íons  $H^+$ , por meio de contato com ácidos inorgânicos diluídos ou com íons amônio ou alquilamônio (neste último caso, faz-se necessária a realização de calcinação após a troca);
- b) Desidratação parcial: consiste na dissociação de moléculas de água sob influência de um forte campo eletrostático de um cátion multivalente, conforme a representação abaixo.



- c) Redução: pode-se realizar a redução de zeólitas contendo metais nobres de transição com o emprego de  $H_{2(g)}$ .

A geração de sítios ácidos de Lewis pode ser realizada preparando-se a forma iônica do metal pela desidratação total a altas temperaturas (acima de 773 K), conforme a equação abaixo. Na prática, este processo não é favorecido devido à relação inversamente proporcional entre estabilidade térmica e proximidade entre as cargas negativas. Em zeólitas com elevada razão Si/Al, a distância entre as cargas negativas é muito grande para permitir tal rearranjo, e em zeólitas com razão Si/Al próxima a 1, há proximidade entre centros negativamente carregados, mas a estabilidade térmica é baixa.



Os sítios ácidos de Lewis podem ser gerados também por autorredução e/ou redução de metais de transição sob atmosfera de CO<sub>(g)</sub>. Na autorredução ocorre a desidroxilação a altas temperaturas promovendo a formação de um sítio ácido de Lewis (AlO<sup>+</sup>) a partir de dois sítios ácidos de Broensted.

Barthomeuf<sup>24</sup>, considerando a alta concentração de sítios ácidos de Broensted em zeólitas relativos à presença de alumínio, propôs que coeficientes de acidez devem ser considerados para as zeólitas, de forma semelhante ao coeficiente de atividade que ocorre para soluções. A acidez efetiva (A<sub>E</sub>) proposta por ela é definida como

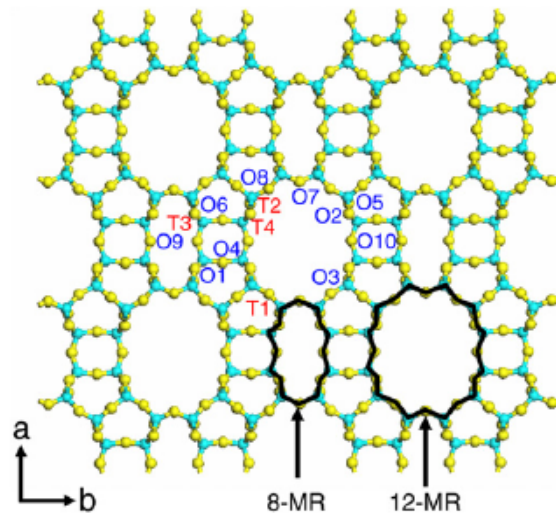
$$A_E = m \cdot \alpha_0$$

onde m é a fração atômica de alumínio ( $m = Al/(Al+Si)$ ) e  $\alpha_0$  é o coeficiente de eficiência. O coeficiente de eficiência não depende dos cátions presentes, da base usada na titulação, do indicador utilizado e nem da força da acidez. Ele varia unicamente em relação à concentração de Al e reflete a interação entre grupos AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Foi proposto que o valor  $\alpha_0 = 1$  refere-se à situação em que todos os átomos de alumínio estão suficientemente afastados de modo a não interagirem. A partir de um certo valor limite de m, que depende de cada estrutura zeolítica, o coeficiente de eficiência decresce, resultando em um decréscimo de A<sub>E</sub> com o aumento de m.

Diversos autores relatam o aumento da acidez de zeólitas com o aumento da razão Si/Al: Chakraborty e Viswanathan<sup>25</sup> e Corma *et al*<sup>26</sup>, em estudos de acidez com a MCM-41; Benito *et al*<sup>27</sup>, na conversão de metanol a gasolina usando a H-ZSM5; Zhang e Smirniotis<sup>28</sup>, na hidroisomerização e hidrocraqueamento de octano utilizando a mordenita e outras zeólitas.

### 2.3.1. Mordenita

A mordenita é uma das zeólitas mais ricas em silício<sup>23</sup>, possui composição ideal Na<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>Si<sub>40</sub>O<sub>96</sub>·nH<sub>2</sub>O e apresenta alta estabilidade química e térmica, sítios ácidos e grande capacidade de adsorção. A estrutura da mordenita (Figura 3) é porosa, com elevada área específica, e possui canais principais elípticos paralelos à direção [0 0 1], formados por anéis de 12 membros (6,5 x 7,0 Å) e de 8 membros (2,6 x 5,7 Å) conectados por canais secundários de 8 membros (3,4 x 4,8 Å) na direção [0 1 0]. Apresenta quatro tipos de sítios tetraédricos cristalográficos não equivalentes (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> e T<sub>4</sub>), onde T corresponde a átomos de Si e Al, e 10 diferentes sítios cristalográficos diferentes de oxigênio (O<sub>1</sub>-O<sub>10</sub>)<sup>29,30</sup>.



**Figura 3:** Estrutura da zeólita mordenita ao longo do eixo  $c$ . T<sub>1</sub>-T<sub>4</sub> e O<sub>1</sub>-O<sub>10</sub> indicam os sítios cristalográficos não equivalentes de Al/Si e O, respectivamente<sup>29</sup>.

A mordenita possui parâmetros de célula  $a = 18,256 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,534 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,542 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , o que caracteriza uma estrutura cristalina ortorrômbica. Sua estrutura enquadra-se no grupo espacial Cmc $m$  (Tabela III)<sup>31</sup> segundo a notação de Hermann-Mauguin, e a densidade de sua rede cristalina é de  $17 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$ .

**Tabela III:** Operadores de simetria do grupo espacial Cmc $m$ <sup>31</sup>.

| Operações dos Eixos |     |                   | Representação |
|---------------------|-----|-------------------|---------------|
| x                   | y   | z                 | —             |
| - x                 | y   | z                 | m             |
| x                   | - y | $\frac{1}{2} + z$ | c             |
| x                   | y   | $\frac{1}{2} - z$ | m             |

## 2.4. CATALISADORES BASEADOS EM ZEÓLITAS

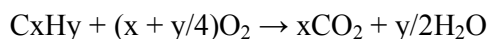
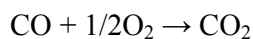
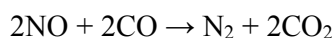
Graças às propriedades descritas, as zeólitas têm sido cada vez mais utilizadas em diversas aplicações, tanto catalíticas quanto não catalíticas, tais como remoção de amônia de soluções aquosas<sup>32</sup>, remoção de amônia, compostos orgânicos voláteis e odor em fazenda de criação de animais<sup>33</sup>, remoção de metais pesados do solo<sup>34</sup>, remoção de corantes de soluções

aquosas<sup>35,36</sup>, pervaporação<sup>37</sup>, recuperação de água contaminada com óleo<sup>38</sup>, fotodegradação de acetaldeído no ar<sup>39</sup>, decomposição do óxido nítrico, dentre muitas outras. Em estudos anteriores constatou-se que, dentre uma variada gama de suportes, as zeólitas apresentaram maior eficiência na redução do NO<sup>16,40-42</sup>. Observa-se na literatura que na maioria dos estudos realizados a zeólita é empregada em sua forma protônica<sup>16,31,36,43-47</sup> ao invés de sua forma sódica<sup>48-51</sup>.

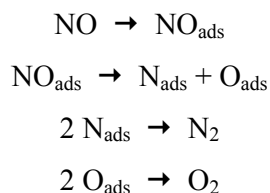
A presença de cátions de compensação fora da estrutura das zeólitas permite a troca iônica com outros cátions de forma a obter novos materiais. Especificamente a troca por Pd permite a obtenção de catalisadores aplicados em reações de acoplamento C-C, como as reações de Suzuki, de Heck e de Sonogashira<sup>52</sup>, na oxidação de compostos como metano<sup>53</sup> e tolueno<sup>54</sup>, na hidrogenação de compostos aromáticos<sup>55-57</sup>, em reações de isomerização<sup>58</sup>, e na decomposição de NO<sup>48-50,59</sup>, dentre outras.

## 2.5. MÉTODOS DE DEGRADAÇÃO DO ÓXIDO NÍTRICO

De maneira a prevenir a emissão dos óxidos de nitrogênio a partir da ação antropogênica, tem-se desenvolvido catalisadores para promover a decomposição destes gases em compostos não nocivos como N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. O primeiro relato de estudos relacionados com a decomposição de NO através de catalisadores data de 1958, com a publicação de um trabalho de Howard e Daniels<sup>60</sup> em que diversos materiais com possível ação catalítica foram mantidos em recipientes com óxido nítrico por um longo período de tempo. No entanto, foi somente na década de 1980 que houve o desenvolvimento e a consolidação de um catalisador eficaz em relação ao NO, o Catalisador de Três Vias (TWC). Este produto, que até hoje é a base dos catalisadores automotivos, empregava os metais Pt, Pd e Rh suportados em alumina, e possibilitava a eliminação simultânea de CO, NO e hidrocarbonetos não reagidos em motores a combustão de acordo com as seguintes reações<sup>16</sup>:



O desenvolvimento de catalisadores não apresentou resultados mais expressivos até o ano de 1986, quando foram publicados os estudos de Iwamoto *et al*<sup>61</sup> relativos a decomposição catalítica do NO por um catalisador Cu/ZSM-5. Este trabalho foi pioneiro no uso de zeólitas na decomposição de NO e apresentou valores elevados de conversão de NO e de formação de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A decomposição do NO sobre um catalisador se processa através do seguinte mecanismo simplificado<sup>2</sup>:



Em estudos semelhantes, da Silveira *et al*<sup>59</sup> relataram a melhor performance do catalisador Pd<sub>0,8</sub>/MOR, com 0,8% em massa, em relação ao Pd<sub>1,9</sub>/MOR, com 1,9% em massa, para a reação de decomposição catalítica de NO, a 673 K e sob atmosfera de 500 ppm NO/He com velocidade espacial de 15000 h<sup>-1</sup>. Dallago e Baibich<sup>62</sup> mostraram o efeito promotor da adição de W (0,7% em massa) e de Mo (1,0% em massa) a catalisadores Pd/MOR com 0,9% em massa do metal, sendo que o catalisador com Mo apresentou maiores atividade e seletividade na decomposição do NO. De Oliveira *et al*<sup>59</sup> compararam catalisadores Pd/MOR com 0,8% em massa do metal sintetizados com amostras de mordenita obtidas por três diferentes métodos, sendo uma comercial e duas sintéticas a partir de diferentes materiais de partida. Neste estudo, constatou-se que a conversão de NO foi similar para os três catalisadores, mas que aquele obtido através da mordenita comercial apresentou maior seletividade a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. O Pd, devido a seu baixo custo e alta capacidade de reduzir os óxidos de nitrogênio em presença de O<sub>2</sub>, vem sendo estudado como alternativa a metais de elevado custo como Rh e Pt<sup>43,48-50,63,64</sup>.

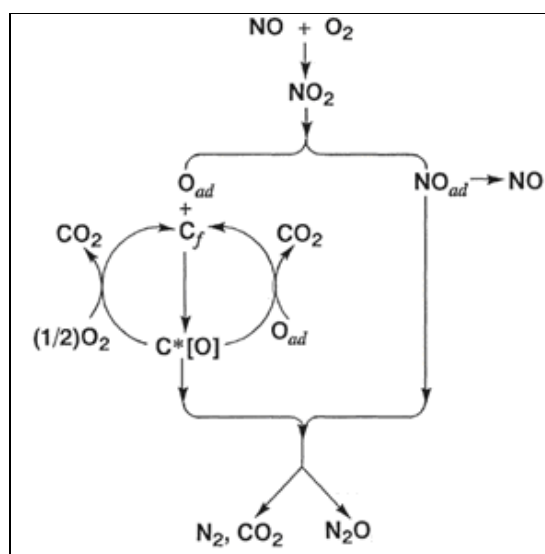
Também são pesquisados óxidos como catalisadores na decomposição catalítica do óxido nítrico. Em estudos como os de Ishihara *et al*<sup>65</sup>, com catalisadores baseados em LaMnO<sub>3</sub>, e Tsujimoto *et al*<sup>66</sup>, com óxidos de Y, Tb e Ba, foram observadas altas atividades mesmo na presença de H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, o que representa uma vantagem em relação às zeólitas, mas as temperaturas necessárias para a reação foram maiores e as áreas específicas dos catalisadores sintetizados apresentaram valores menores.

Há também uma classe de métodos de degradação do NO que faz uso de agentes redutores. Este processo é estudado tanto na presença quanto na ausência de O<sub>2</sub>. A literatura



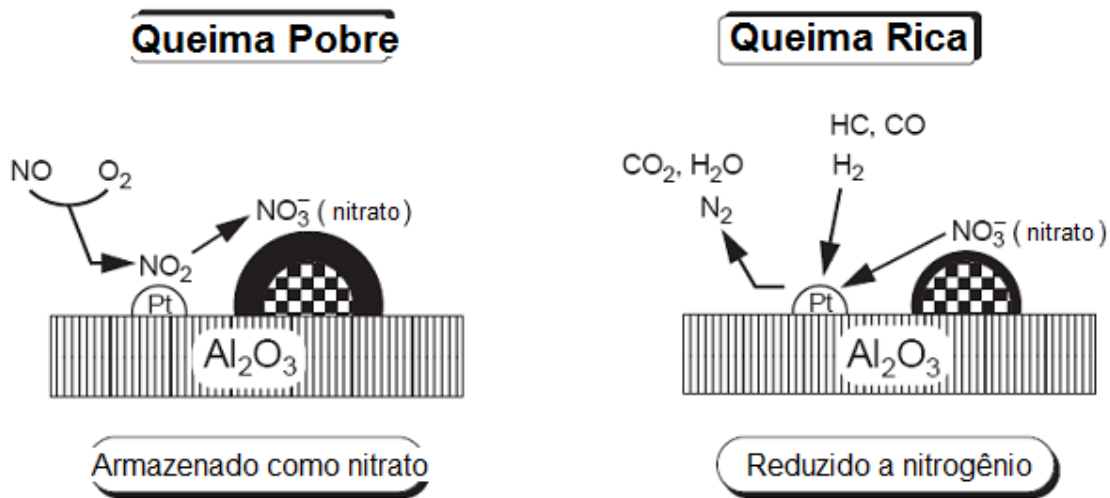
científica apresenta variados agentes redutores para este fim: o CO, que participa da atuação dos catalisadores TWC e que teve seu mecanismo de interação com o NO detalhado por Cho<sup>67,68</sup> e revisado por Zhdanov<sup>69</sup>, Cho<sup>70</sup> e Granger et al<sup>71</sup>; H<sub>2</sub>, que teve a cinética de sua reação com o óxido nítrico na presença de catalisadores de Pt, Pd e Rh suportados em alumina detalhadamente apresentada por Granger *et al*<sup>72</sup>; hidrocarbonetos, representando um grande número de substâncias como o metano<sup>73,74</sup>, octano<sup>75</sup> e propeno<sup>76,77</sup>; e NH<sub>3</sub>, cuja interação com o NO em um variado número de catalisadores metálicos suportados em zeólitas foi estudada por Rahkamaa-Tolonen *et al*<sup>78</sup>.

Além da decomposição catalítica do NO, existe uma vertente de pesquisa que investiga a degradação de NO e fuligem em atmosfera de O<sub>2</sub> sob catalisadores metálicos suportados<sup>79-85</sup>. Este método foi proposto por Yoshida *et al*<sup>79</sup> e o esquema reacional envolvido está apresentado na Figura 4.



**Figura 4:** Esquema reacional da remoção catalítica seletiva de NO e fuligem ( $\text{C}_f$ ) sob atmosfera de  $\text{O}_2$ <sup>80</sup>.

Outra classe de catalisadores utilizada na decomposição do NO são os catalisadores de armazenamento-redução. O método (Figura 5) baseia-se no armazenamento do NO na forma de nitrato em condições de queima pobre (excesso de oxigênio no meio reacional), e na sua posterior redução a  $\text{N}_2$  em atmosfera de queima rica (oxigênio em proporções estequiométricas em relação ao combustível). Matsumoto<sup>86</sup> desenvolveu e comercializou de forma pioneira o catalisador Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 5.** Modelo reacional de um catalisador de armazenamento-redução<sup>86</sup>.

A utilização de cada método depende das condições reacionais necessárias. Atualmente, os gases produzidos por motores a gasolina são degradados por catalisadores TWC; nos motores de queima pobre, realiza-se a Redução Catalítica Seletiva com hidrocarbonetos em catalisadores suportados em zeólitas; e em fontes estacionárias, utiliza-se a Redução Catalítica Seletiva com NH<sub>3</sub> e catalisadores óxidos.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. SUPORTES**

Os catalisadores foram preparados utilizando mordenita nas formas sódica e protônica e alumina como suporte. A alumina utilizada foi obtida da Condea Chemie (Argentina), e a mordenita na forma sódica foi fornecida pelo ITQ – Valência, Espanha. A forma protônica da mordenita foi obtida através de troca iônica entre 3 g de mordenita e uma solução de 200 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  por 16 h a 353 K, sob agitação magnética. Em seguida, a solução foi filtrada, e o sólido, após secagem em estufa a 373 K por 3 h, foi calcinado em mufla a 773 K por 3 h<sup>44-47,63</sup>.

#### **3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES**

As ativações das zeólitas e da alumina foram realizadas com fluxo de ar sintético a 723 K por 5 h passando por patamares de 1 h a 423 K e 573 K. Este procedimento visava a purificação do suporte em relação a resíduos oriundos de sua síntese e a compostos adsorvidos durante o seu armazenamento e a sua manipulação, como a  $\text{H}_2\text{O}$  presente no ar atmosférico.

A incorporação do paládio na mordenita foi realizada por troca iônica de 3 g de suporte com solução aquosa de nitrato de paládio sob agitação em banho de óleo a 323 K por 36 h. Os teores de paládio utilizados foram de 0,2%, 0,4% e 0,6% em massa. Em seguida, o catalisador foi filtrado e seco em estufa a 373 K por 24 h. Realizou-se a calcinação a 723 K sob fluxo de ar sintético por um período de 5 h, e posteriormente, na temperatura ambiente, aplicou-se fluxo de argônio por aproximadamente 30 min. Por fim procedeu-se a redução do catalisador deixando-o 3 h sob fluxo de  $\text{H}_2$  a 573 K<sup>48-50</sup>.

Na alumina, o paládio foi acrescentado por impregnação. O procedimento foi realizado com 3 g de suporte e solução aquosa de nitrato de paládio em rotavapor a 353 K por 2 h. Em seguida, o catalisador foi submetido aos mesmos procedimentos de secagem, calcinação e redução aplicados nos catalisadores suportados em mordenita.

#### **3.3. CARACTERIZAÇÃO**

### **3.3.1. Difração de raios X**

Por Difração de raios X foram analisados uma amostra de mordenita e de cada um dos catalisadores sintetizados. Esta técnica permite identificar tanto as formas cristalinas quanto o grau de pureza da amostra, através da difração de uma radiação incidente sobre o analito.

As análises foram realizadas no Instituto de Geociências da UFRGS em um difratômetro Siemens D5000 operando a 40 kV e 25 mA com radiação de uma fonte de Cu ( $k = 1,5403 \text{ \AA}$ ) em um intervalo de  $2^\circ < 2\theta < 65^\circ$ . Foram empregados um tamanho de passo de  $0,02^\circ$  e intervalos de tempo de 1 s. Os cálculos de cristalinidade foram realizados com base nos difratogramas da mordenita e dos catalisadores sintetizados, com base nos picos característicos da mordenita.

### **3.3.2. Análise elementar por ICP OES**

Os teores de paládio, alumínio, silício e sódio presentes nos catalisadores foram determinados por espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Nesta técnica, os átomos da amostra são excitados em decorrência das altas temperaturas do plasma, produzindo espectros melhor observáveis.

O aparelho utilizado foi um Perkin-Elmer Optima 2000DV. As amostras foram previamente digeridas em solução ácida (HCl e HNO<sub>3</sub>).

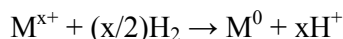
### **3.3.3. Área Específica**

As determinações de área específica foram realizadas através do método Brunauer, Emmett e Teller (BET) utilizando um AUTOSORB-1 Quantachrome (Nova-2200e) no Laboratório de Química Ambiental da URI-Campus Erechim. Antes da análise, cerca de 100 mg da amostra foram tratados a vácuo a uma temperatura de 573 K por 3 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N<sub>2</sub> líquido.

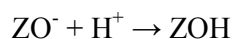
### **3.3.4. Redução a temperatura programada**

Esta técnica permite a avaliação da redutibilidade de metais suportados e os possíveis efeitos sinérgicos entre diferentes metais e/ou entre um metal e a estrutura zeolítica. O espectro obtido possibilita a verificação da(s) temperatura(s) onde ocorre(m) a(s)

redução(ões), subsidiando interpretações em relação ao grau de interação metal-metal, metal-suporte e metal-agente redutor, e também a análise quantitativa em relação à redução realizada. Para isto, considera-se que a redução do metal ocorre de acordo com a seguinte reação:



Admite-se ainda que o próton liberado forma hidroxilas em decorrência da interação com o oxigênio presente na estrutura zeolítica:



As análises de TPR foram desenvolvidas em um aparato convencional usando um detector de condutividade térmica no Instituto de Química da UFRGS. Antes da análise, cada amostra foi calcinada por 5 h na temperatura de 723 K, posteriormente mantida sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de argônio por 0,5 h a 423 K, e depois levada à temperatura de aproximadamente 243 K. Em seguida, a amostra foi aquecida a taxa de 10 K min<sup>-1</sup> até uma temperatura de 573 K sob um fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura 1,74% de H<sub>2</sub> em argônio.

### 3.4. TESTES CATALÍTICOS

As reações de decomposição de NO foram realizadas em um reator de quartzo de leito fixo acoplado a um forno de cerâmica e conectado em série com o aparelho de infravermelho (Bomem modelo MB100). Os dados obtidos foram plotados em dois gráficos em função do tempo, sendo um deles a conversão de NO e o outro a formação de N<sub>2</sub>O, utilizada como medida indireta da decomposição catalítica promovida. Para obter-se a conversão de NO a partir dos dados de IV, foi utilizado um método de tratamento dos valores de absorvância medidos para determinar a concentração de NO na entrada da célula de gás do IV, ou seja, na saída do reator<sup>86</sup>. Já a concentração de N<sub>2</sub>O foi determinada diretamente a partir dos valores de absorvância medidos no equipamento de IV devidamente calibrado.

Previamente à realização de cada reação, as amostras foram calcinadas por 5 h a 673 K com fluxo de 170,5 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético, e em seguida reduzidas por 2 h a 573 K com fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. As reações de decomposição de NO ocorreram a 673 K.

Foram monitoradas as intensidades das bandas de NO (1955-1790 cm<sup>-1</sup>), N<sub>2</sub>O (2266-2159 cm<sup>-1</sup>) e NO<sub>2</sub> (1658-1565 cm<sup>-1</sup>) a cada 5 min de reação por 5 h. A composição do gás NO utilizado foi de 500 ppm em He e sua velocidade espacial foi de 15000 h<sup>-1</sup>.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1. Materiais de Suporte

As sínteses dos catalisadores suportados em mordenita durante este trabalho foram realizadas a partir da mordenita comercial (CBV 10A). O difratograma da zeólita está representado na Figura 6. Os picos são comparados àqueles característicos da mordenita relatados na literatura ( $2\theta = 10,8^\circ; 20,6^\circ; 23,2^\circ; 26,6^\circ$  e  $27,3^\circ$ )<sup>48,88</sup>, conforme expresso na Tabela IV. A cristalinidade da mordenita comercial foi considerada como 100% para comparação com os catalisadores suportados.

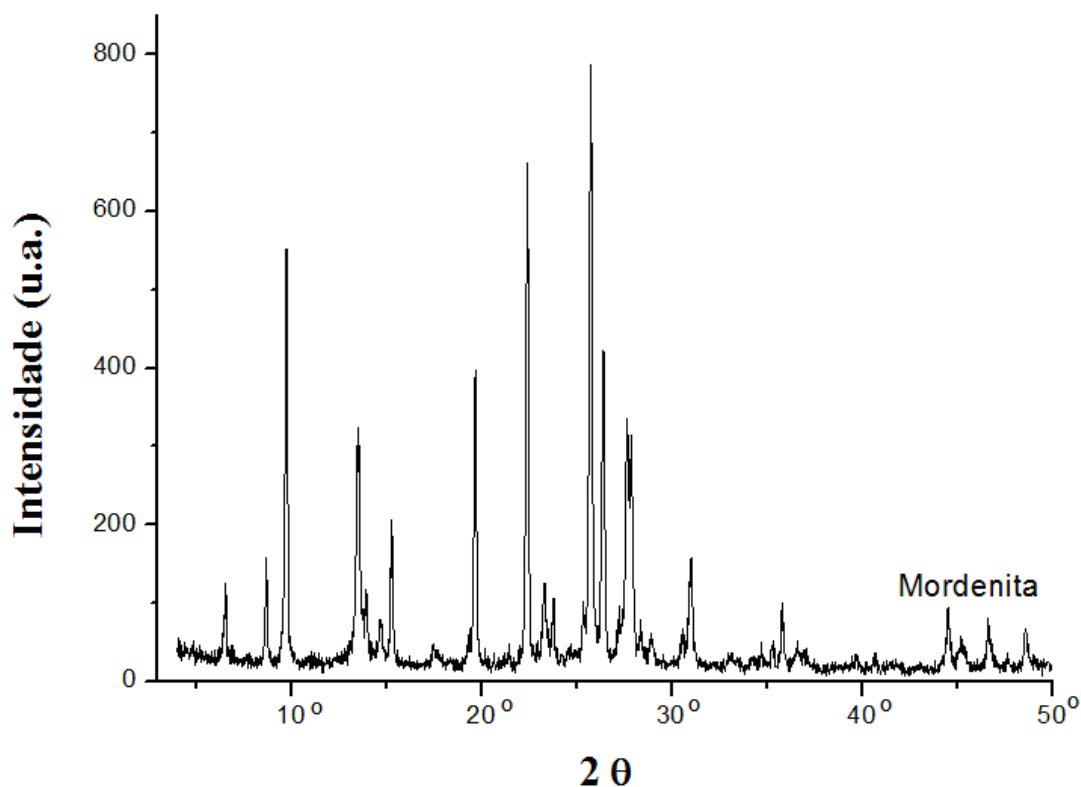


Figura 6: Difratograma da mordenita comercial CBV 10A.

**Tabela IV.** Comparação entre os valores de  $2\theta$  tabelados e os obtidos para a mordenita.

| 2 $\theta$ mordenita<br>tabelado <sup>48,88</sup> | 2 $\theta$ mordenita<br>Comercial |
|---|-----------------------------------|
| 10,8°   | 9,8°                              |
| 20,6°   | 19,7°                             |
| 23,2°   | 22,4°                             |
| 26,6°   | 25,7°                             |
| 27,3°   | 26,4°                             |

A área específica determinada para a mordenita foi de 358 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A análise elementar da zeólita indica os teores de Si, Al e Na relatados na Tabela V<sup>89</sup>.

**Tabela V.** Teores em massa de Si, Al e Na na mordenita CBV 10A.

| Elemento | Teor (%) |
|----------|----------|
| Si       | 50,68    |
| Al       | 7,10     |
| Na       | 4,77     |

Com base nestes teores, pode-se determinar a razão Si/Al, que neste caso é de aproximadamente 7. Esta razão será utilizada ao longo do trabalho como um indicativo da acidez de Lewis na comparação entre os materiais utilizados.

A alumina utilizada neste trabalho apresentava forma de partículas esféricas e área específica de 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>90</sup>

#### 4.1.2. Catalisadores de Pd suportado em Mordenita Sódica

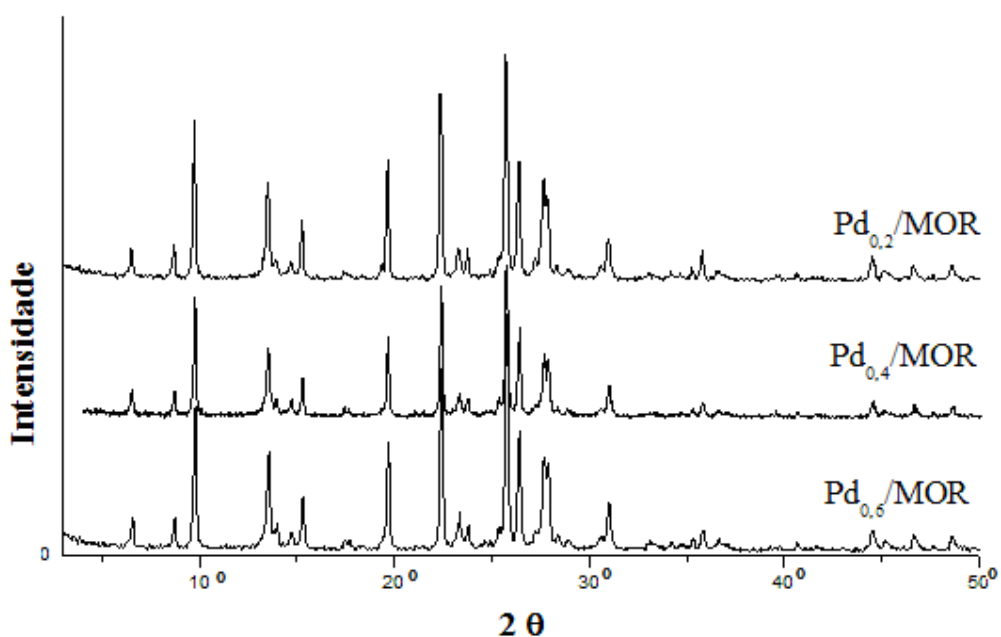
Utilizando-se a partir mordenita comercial em sua forma sódica como suporte, foram sintetizados três catalisadores de Pd nos teores 0,2%, 0,4% e 0,6% em massa, denominados

Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,6</sub>/MOR, respectivamente. Os teores de paládio, silício, alumínio e sódio dos três catalisadores estão apresentados na Tabela VI.

**Tabela VI.** Teores em massa de Pd, Si, Al e Na nos catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,6</sub>/MOR.

| Elemento | Pd <sub>0,2</sub> /MOR | Pd <sub>0,4</sub> /MOR | Pd <sub>0,6</sub> /MOR |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Pd (%)   | 0,25                   | 0,37                   | 0,55                   |
| Si (%)   | --                     | 29,47                  | --                     |
| Al (%)   | 3,90                   | 5,03                   | 3,72                   |
| Na (%)   | --                     | 0,19                   | --                     |

Através dos difratogramas de raios X (Figura 7), pode-se calcular a cristalinidade dos catalisadores em relação à mordenita comercial. Para tanto, em relação a cada catalisador, foi calculada a média das razões entre as áreas dos picos do catalisador e da mordenita comercial, para cada um dos cinco picos característicos da zeólita, e os resultados estão expressos na Tabela VII. Os resultados evidenciam valores de cristalinidade dos catalisadores superiores aos da mordenita. Somando-se estes resultados à ausência de elevação da linha de base na região  $2\theta = 10^\circ - 30^\circ$  e de aumento de ruído, admite-se que houve incremento da cristalinidade do suporte com a incorporação do Pd nos três catalisadores, e que, portanto, o processo não causou desestruturação do suporte.



**Figura 7:** Difratogramas dos catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,6</sub>/MOR.



**Tabela VII.** Cristalinidade dos catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,6</sub>/MOR.

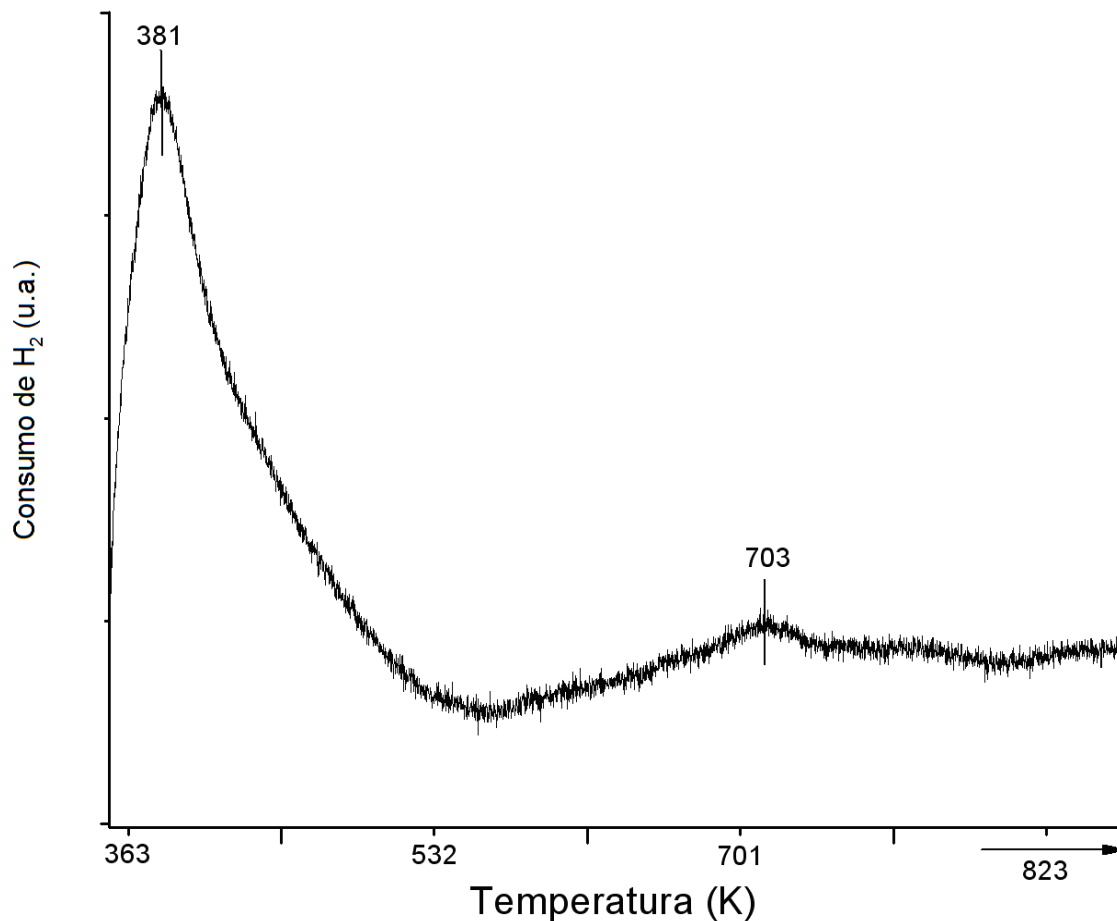
| Catalisador            | Cristalinidade (%) |
|------------------------|--------------------|
| Pd <sub>0,2</sub> /MOR | 150                |
| Pd <sub>0,4</sub> /MOR | 114                |
| Pd <sub>0,6</sub> /MOR | 148                |

As áreas específicas dos catalisadores de Pd suportado em mordenita sódica sintetizados estão descritas na Tabela VIII. O pequeno aumento observado na área dos catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/MOR em relação à zeólita deve-se à deposição de paládio na superfície da mordenita. No caso do Pd<sub>0,6</sub>/MOR observou-se redução na área, provavelmente pelo bloqueio de canais da estrutura da zeólita devido à maior quantidade de metal incorporada.

**Tabela VIII.** Áreas específicas dos catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,6</sub>/MOR.

| Catalisadores          | Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|---|
| Pd <sub>0,2</sub> /MOR | 386   |
| Pd <sub>0,4</sub> /MOR | 396   |
| Pd <sub>0,6</sub> /MOR | 352   |

O catalisador Pd<sub>0,4</sub>/MOR foi submetido à Redução a Temperatura Programada, de maneira a avaliar a redutibilidade e associá-la à interação entre metal e zeólita. O gráfico obtido está representado na Figura 8, onde se observam dois picos característicos (381 K e 703 K). Segundo Pieterse e Booneveld<sup>63</sup>, o consumo de hidrogênio inicia a aproximadamente 380 K, e seu pico pode ser relacionado ao Pd oxidado na superfície externa da zeólita; já os picos entre 573 e 723 K podem ser relacionados à redução de íons paládio e Pd-O nos poros. Os resultados obtidos foram utilizados na comparação com o catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR, e os dados serão confrontados e analisados na próxima seção.



**Figura 8.** Redução a Temperatura Programada do catalisador Pd<sub>0,4</sub>/MOR.

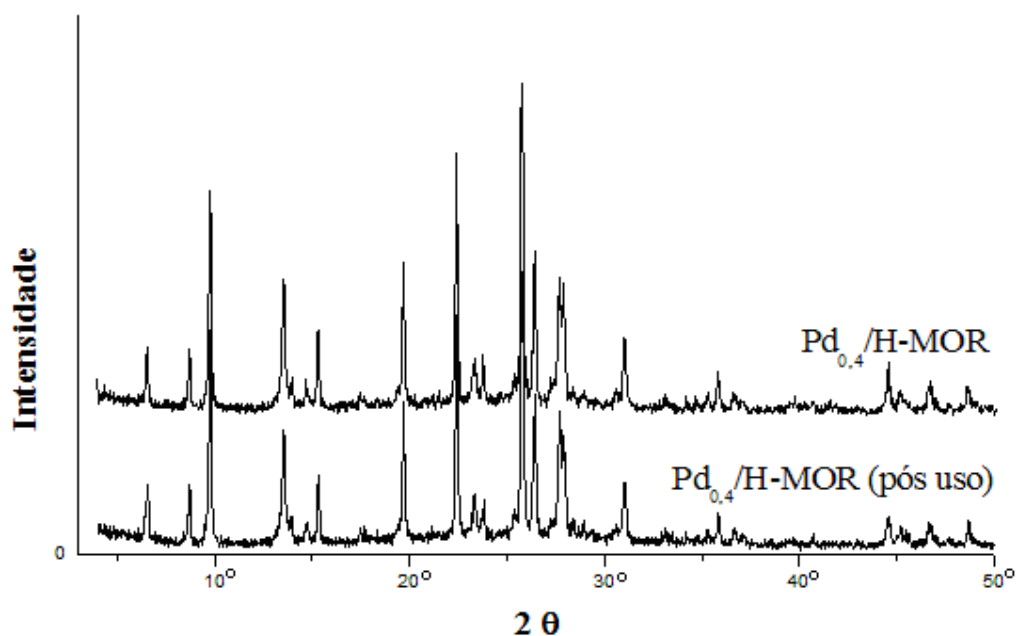
#### 4.1.3. Catalisador de Pd suportado em Mordenita Protônica

O catalisador sintetizado com base na forma protônica da mordenita, denominado Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR, foi caracterizado quanto aos teores em massa de Pd, Si, Al e Na (Tabela IX). A redução dos teores de sódio e alumínio no catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR em relação ao Pd<sub>0,4</sub>/MOR deve-se à troca iônica realizada com o íon NH<sub>4</sub><sup>+</sup> antes da troca iônica com o Pd<sup>2+</sup>. Os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR apresentaram relação Si/Al, um indicativo da acidez de Lewis, de 6 e 9, respectivamente, mostrando uma maior acidez de Lewis para o catalisador na forma sódica.

**Tabela IX:** Teores em massa de Pd, Si, Al e Na no catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR.

| Elemento | Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR |
|----------|--------------------------|
| Pd (%)   | 0,30                     |
| Na (%)   | 0,03                     |
| Si (%)   | 27,22                    |
| Al (%)   | 2,96                     |

O catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR foi submetido à DRX em duas situações distintas: fresco, como os outros catalisadores, e após uma reação, para avaliar o impacto do procedimento experimental na estrutura do suporte. Ambos os difratogramas estão representados na Figura 9, e os resultados de cristalinidade, na Tabela X. A amostra fresca foi considerada como 100% cristalina, e, em relação à amostra após a reação, observou-se que o catalisador apresentou um pequeno decréscimo na cristalinidade.



**Figura 9:** Difratogramas do catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR fresco e após uso.

**Tabela X.** Cristalinidade dos catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR fresco e após uso.

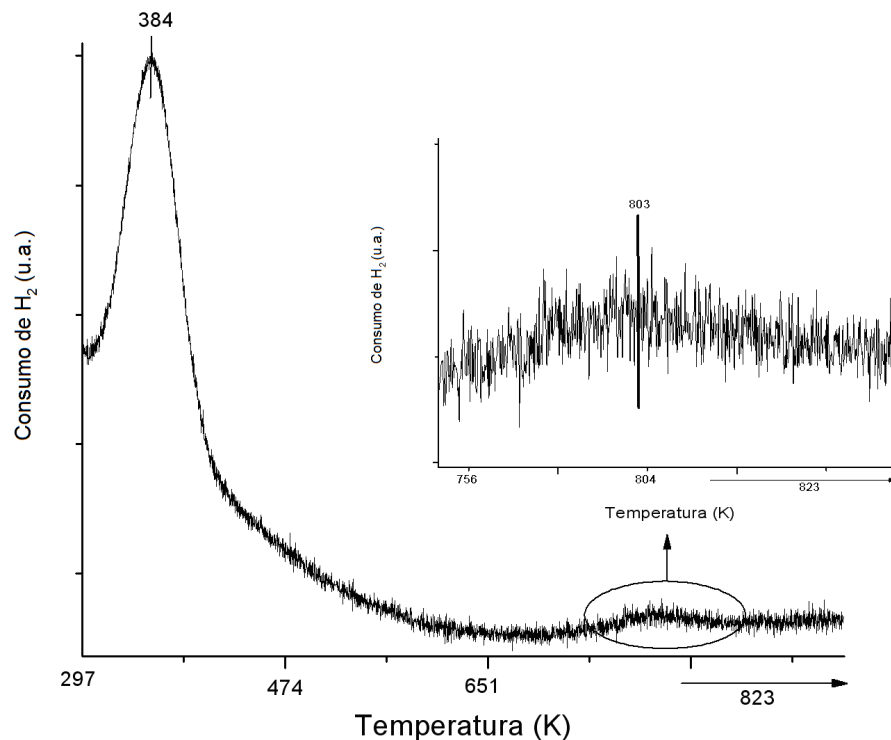
| Catalisador                      | Cristalinidade (%) |
|----------------------------------|--------------------|
| Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR fresco  | 100                |
| Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR pós uso | 87                 |

A área específica do catalisador sintetizado foi de 459 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. O catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR foi o único que apresentou uma variação expressiva em sua área, pois além da deposição de Pd na superfície ocorreu ainda a troca de íons Na<sup>+</sup> por H<sup>+</sup>, o que permite uma maior acessibilidade das moléculas de N<sub>2</sub> às cavidades da zeólita<sup>91</sup>.

A análise de TPR realizada para o catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR, a exemplo do Pd<sub>0,4</sub>/MOR, também evidenciou os dois picos característicos para o catalisador (Tabela X e Figura 10). Observa-se que os primeiros picos de redução de cada catalisador ocorrem a temperaturas semelhantes. Estes picos referem-se à maior parte do Pd depositado, que encontra-se na superfície externa das zeólitas. Já em relação aos segundos picos, o do Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR ocorre a temperatura mais elevada que o pico do Pd<sub>0,4</sub>/MOR, indicando que o Pd situado nos poros da mordenita protônica está menos disponível para redução que aqueles da mordenita sódica. Comparando-se as áreas dos picos, verifica-se que a maior parte do Pd exposto nos catalisadores é reduzida a baixas temperaturas. A diferença entre as áreas do 1º pico de cada um dos catalisadores deve-se possivelmente à diferença nos teores de paládio suportado e à maior interação do Pd com a H-MOR.

**Tabela XI:** Picos de redução dos catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR e suas áreas (u.a.).

|                        | Pd <sub>0,4</sub> /MOR | Pd <sub>0,4</sub> /H-MOR |
|------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1º pico de redução     | 381 K                  | 384 K                    |
| Área do 1º pico (u.a.) | 5447                   | 4123                     |
| 2º pico de redução     | 703 K                  | 803 K                    |
| Área do 2º pico (u.a.) | 226                    | 238                      |



**Figura 10.** Redução a Temperatura Programada do catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR.

#### 4.1.4. Catalisador de Pd suportado em Alumina

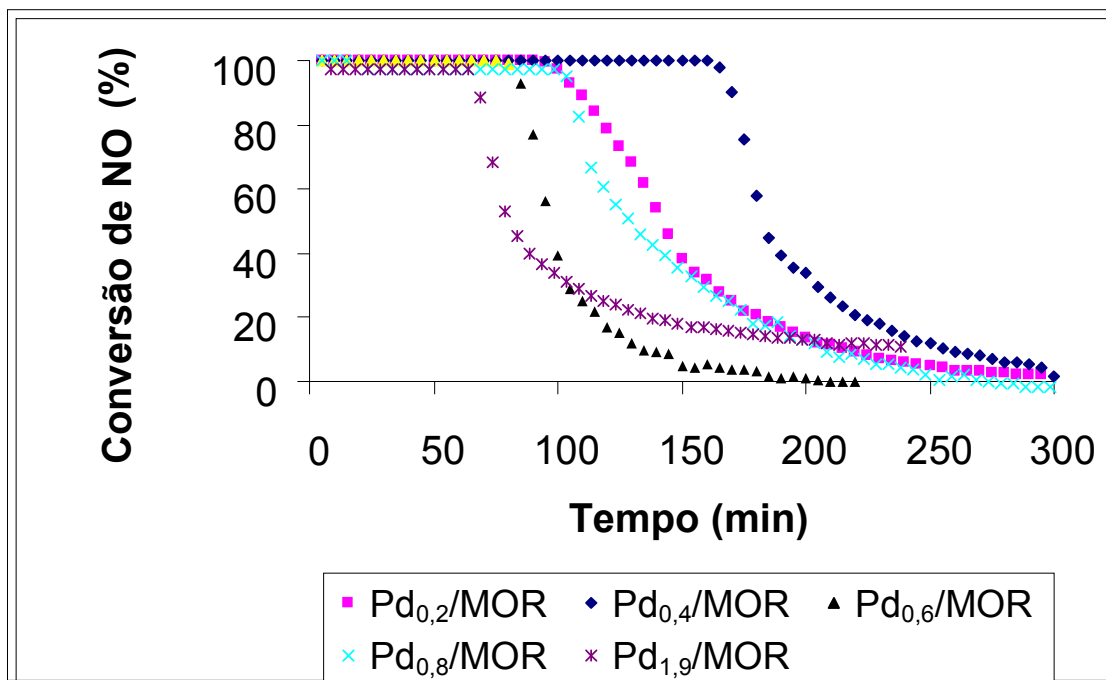
O catalisador de paládio suportado em alumina foi denominado Pd<sub>0,4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A análise elementar deste material indicou um teor de paládio de 0,33% em massa. A alumina foi utilizada para efeitos de comparação com a mordenita quanto à atividade e seletividade na decomposição do NO, já que diversos trabalhos em catálise citam a utilização daquele suporte com resultados comparáveis aos obtidos com suportes zeolíticos<sup>2</sup>.

## 4.2. REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO NO

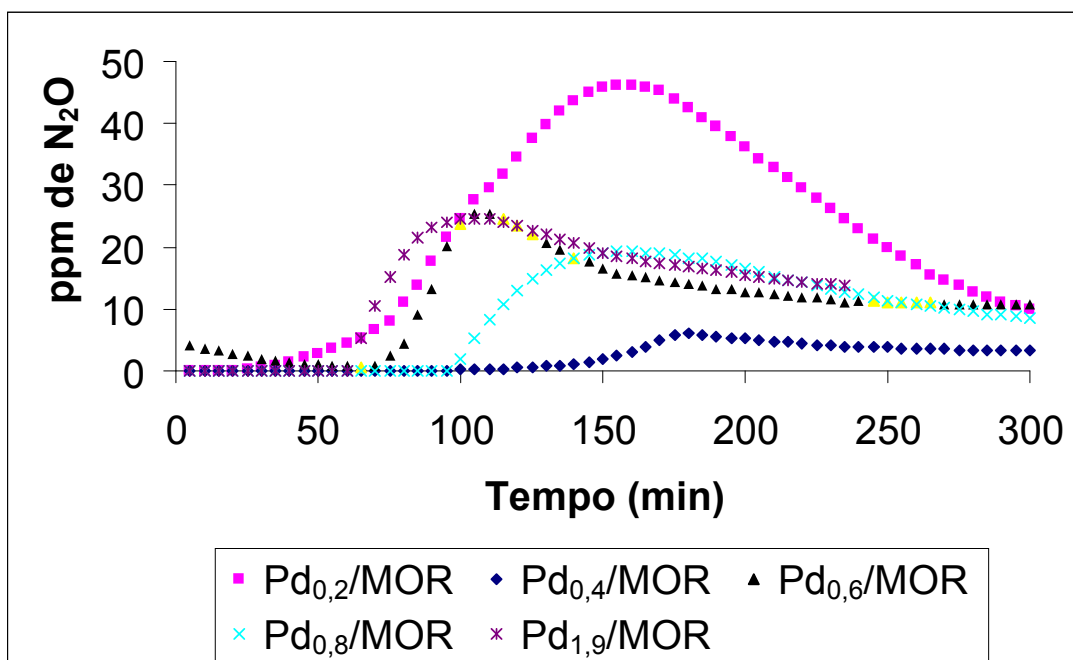
### 4.2.1. Comparação entre os catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,6</sub>/MOR

De modo a verificar a influência do teor metálico no desempenho do catalisador, foram realizadas reações de decomposição do NO a 673 K com os catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR,

Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,6</sub>/MOR e os resultados foram comparados aos do Pd<sub>0,8</sub>/MOR e Pd<sub>1,9</sub>/MOR apresentados por da Silveira *et al*<sup>59</sup>. Os dados relativos a conversão de NO (Figura 11) e formação de N<sub>2</sub>O (Figura 12) são apresentados abaixo.



**Figura 11.** Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a 673 K para os catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR, Pd<sub>0,6</sub>/MOR, Pd<sub>0,8</sub>/MOR<sup>59</sup> e Pd<sub>1,9</sub>/MOR<sup>59</sup>.



**Figura 12.** Formação de N<sub>2</sub>O na reação de decomposição catalítica do NO a 673 K para os catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR, Pd<sub>0,6</sub>/MOR, Pd<sub>0,8</sub>/MOR<sup>59</sup> e Pd<sub>1,9</sub>/MOR<sup>59</sup>.

Observa-se que o catalisador Pd<sub>0,4</sub>/MOR apresentou conversão de NO a 100% por aproximadamente 165 minutos, tempo superior em relação aos demais catalisadores. Este catalisador apresentou o mais alto valor de área específica, o que pode indicar maior acessibilidade da molécula de NO aos sítios ativos. Os valores de área relatados<sup>59</sup> para Pd<sub>0,8</sub>/MOR e Pd<sub>1,9</sub>/MOR são, respectivamente, 357 e 360 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Paralelamente à formação de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, pode haver a ocorrência de reações paralelas com produção de N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub>, através da recombinação de N<sub>ads</sub> e O<sub>ads</sub> adsorvidos na superfície do metal, e o controle da emissão destes compostos fornece uma medida indireta da seletividade dos catalisadores. Os mecanismos destas reações são os seguintes<sup>2</sup>:



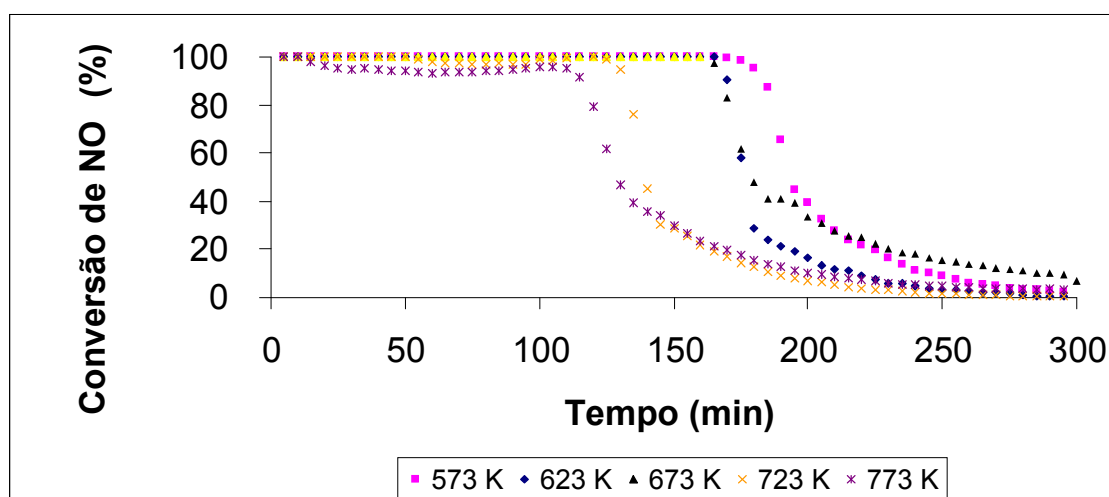
O oxigênio adsorvido permanece mais intensamente ligado ao Pd<sup>48</sup>, o que inibe a adsorção de NO, causando a desativação do catalisador, e promovendo uma maior produção de N<sub>2</sub>O em relação ao NO<sub>2</sub>. A formação de NO<sub>2</sub> foi desconsiderada em nosso estudo, pois foram detectados apenas traços não significativos. Já a formação de N<sub>2</sub>O foi utilizada em

todas as reações que constituem este estudo como um indicador indireto de seletividade, já que quanto maior for a produção deste óxido, menor será a seletividade a  $N_2$  e  $O_2$ .

Na avaliação entre os diferentes teores de Pd, o  $Pd_{0,4}/MOR$  também exibiu resultado superior aos demais em relação à seletividade.

#### 4.2.2. Avaliação do desempenho catalítico na faixa de 573 K a 773 K

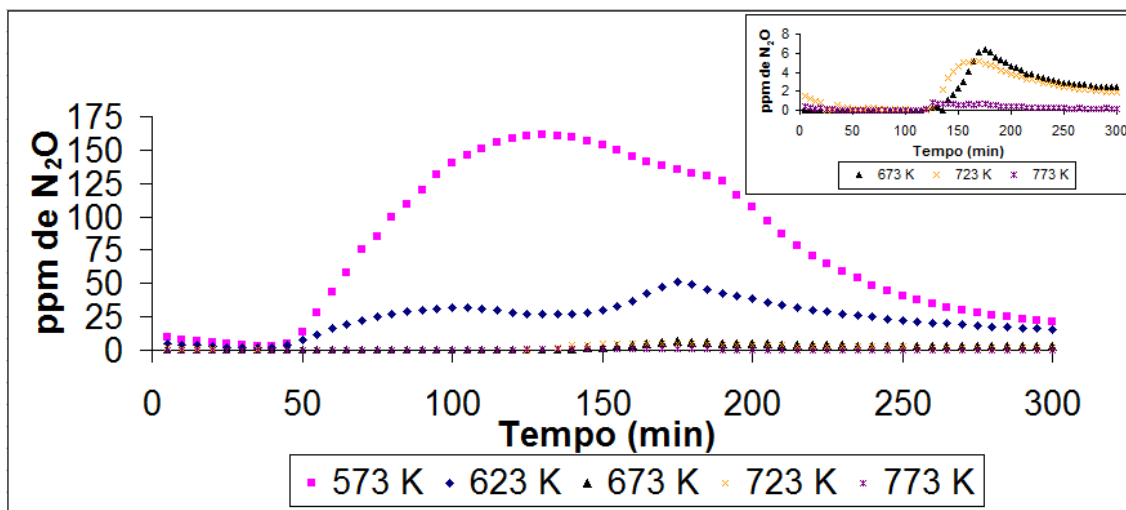
A reação de decomposição catalítica do NO foi realizada com o catalisador  $Pd_{0,4}/MOR$ , que exibiu melhores atividade e seletividade em relação aos demais teores de Pd estudados, a diferentes temperaturas (573 K – 773 K) de maneira a averiguar a influência da temperatura na reação. Os resultados de conversão de NO estão apresentados na Figura 13.



**Figura 13.** Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a diferentes temperaturas para o catalisador  $Pd_{0,4}/MOR$ .

Em relação à decomposição a diferentes temperaturas, a Figura 14 mostra a produção de  $N_2O$ , que, conforme já explicado, foi utilizada como medida indireta da seletividade da reação.





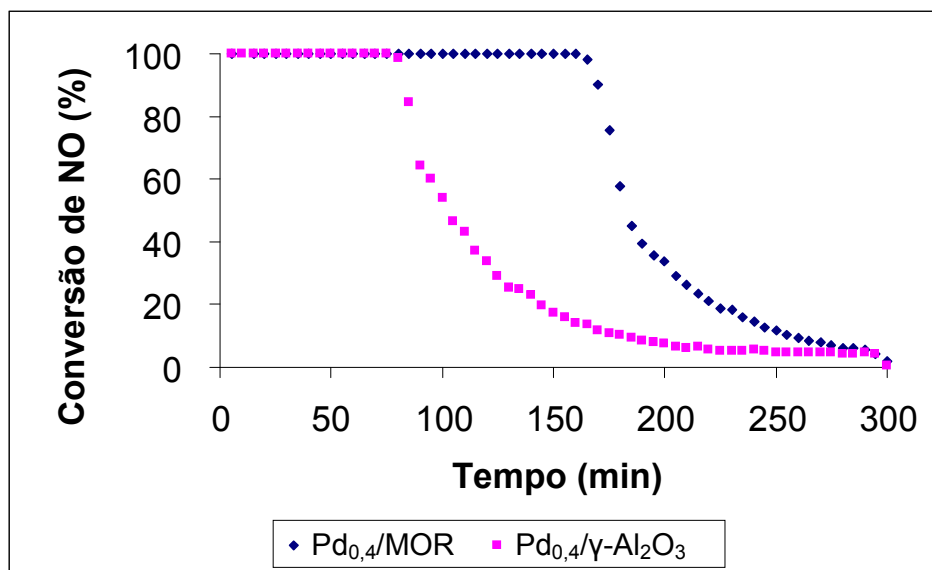
**Figura 14.** Formação de N<sub>2</sub>O na reação de decomposição catalítica do NO a diferentes temperaturas para o catalisador Pd<sub>0,4</sub>/MOR.

Observa-se que a conversão de NO e a formação de N<sub>2</sub>O decresceram com o aumento de temperatura na faixa de 573 K a 773 K. Enquanto a conversão de 100% de NO foi mantida por quase 200 min na reação a 573 K, na reação a 773 K a alta conversão foi mantida por aproximadamente 120 min. No entanto, a formação de N<sub>2</sub>O chegou a 161 ppm a 573 K, e na reação a 773 K esta formação foi inferior a 1 ppm. O aumento de temperatura pode estar acarretando diminuição tanto na adsorção das moléculas de NO quanto na dessorção do oxigênio ligado ao Pd, o que explicaria a diminuição na conversão de NO e o aumento na seletividade.

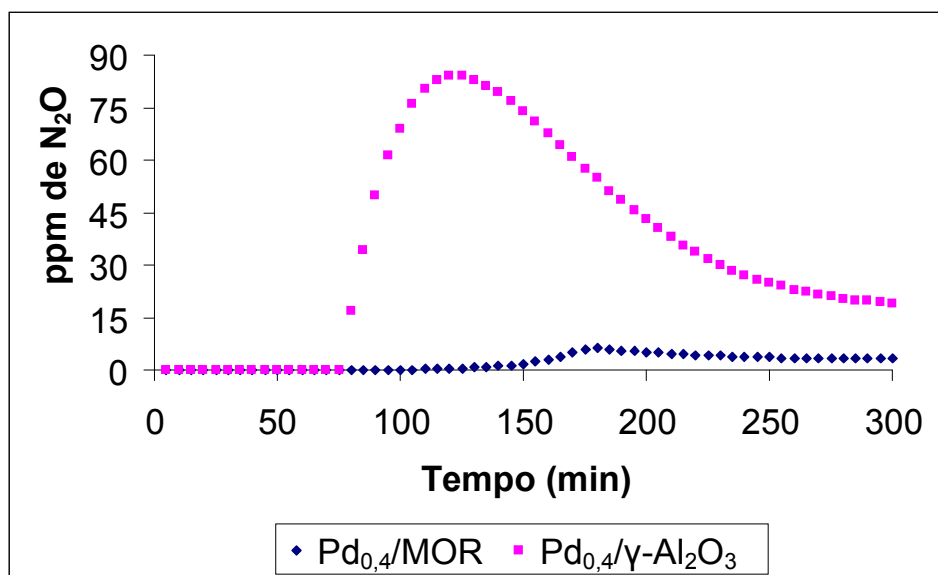
A temperatura de 673 K, utilizada como referência ao longo deste estudo, apresentou alta conversão de NO e baixa formação de N<sub>2</sub>O.

#### 4.2.3. Comparação entre os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De modo a verificar a influência da mordenita sobre o desempenho do catalisador, foram realizadas reações de decomposição de NO a 673 K sobre os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados de conversão de NO (Figura 15) e formação de N<sub>2</sub>O (Figura 16) são apresentados a seguir. Observa-se que a utilização da mordenita como suporte mantém a máxima conversão de NO por um tempo maior e diminui a formação de N<sub>2</sub>O de maneira significativa.



**Figura 15.** Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a 673 K para os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 16.** Formação de N<sub>2</sub>O na reação de decomposição catalítica do NO a 673 K para os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

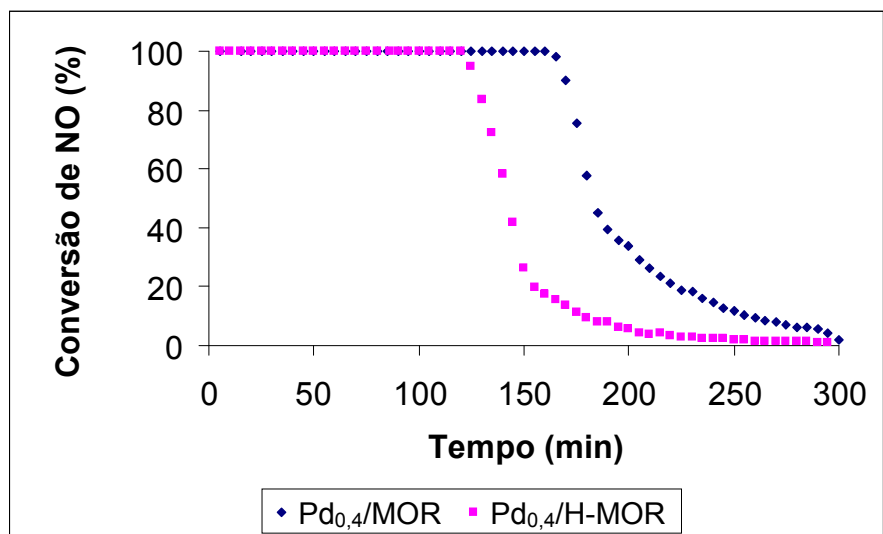
Esse resultado está de acordo com outros estudos que sugerem que a mordenita tem papel como promotor na reação. Os trabalhos de De Oliveira<sup>89</sup>, Sica et al<sup>64</sup> e Cónsul et al<sup>92</sup> levam à conclusão de que o uso da mordenita como suporte para catalisadores metálicos na reação de decomposição de NO levou a melhores atividade e seletividade em relação aos

suportes alumina, sílica e MCM-41. Ali et al<sup>93</sup>, em estudos de redução catalítica seletiva de NO em catalisadores de Pd suportado, observaram que nos suportes protônicos com baixo teor de metal o Pd é convertido rapidamente em íons Pd<sup>+2</sup>, e que nos suportes não ácidos as partículas de Pd são transformadas em agregados de PdO. Os catalisadores não ácidos foram totalmente não seletivos para a conversão de NO, enquanto os catalisadores com suportes ácidos e baixos teores de Pd apresentaram seletividade muito maior. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos no estudo da decomposição catalítica sobre os catalisadores de Pd suportado em mordenita (caráter ácido) e alumina (suporte não ácido).

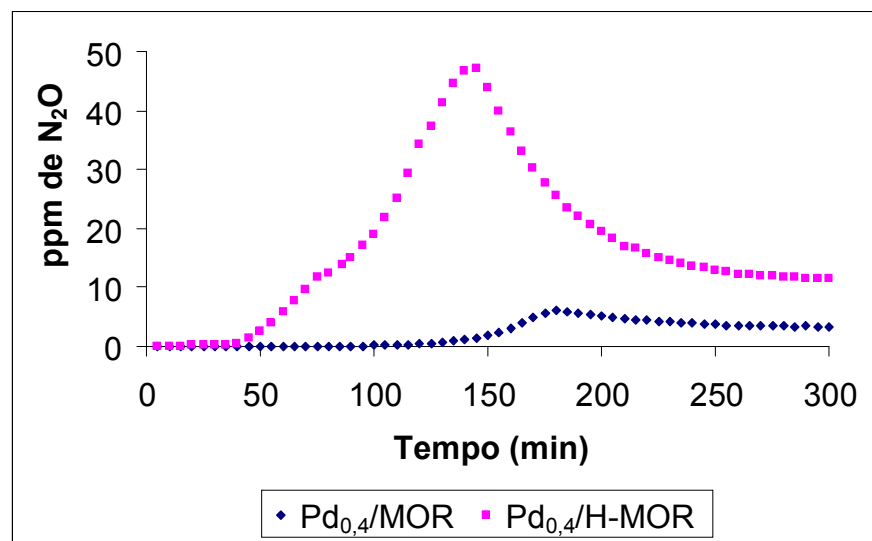
#### 4.2.4. Comparação entre os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR

A Figura 17 apresenta as atividades na decomposição do NO dos materiais Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR em função do tempo a 673 K. Os testes catalíticos mostraram que o catalisador na forma sódica mantém a conversão em 100% por aproximadamente 160 minutos, enquanto que a forma protônica mantém uma conversão máxima por 100 minutos. A desativação dos catalisadores começa a ocorrer no instante em que o Pd passa a se oxidar irreversivelmente, quando ocorre perda de alumínio na estrutura da zeólita e/ou quando os íons do metal são transferidos para poros onde não é possível a adsorção do NO; neste momento, parte do NO deixa de ser adsorvido e convertido em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. A inibição causada pelo oxigênio a diversos tipos de catalisadores já foi amplamente relatada na literatura<sup>94,95</sup>. Tanabe *et al*<sup>96</sup> e Matsumoto *et al*<sup>97</sup> desenvolveram trabalhos em que relatam a desaluminização durante o uso de zeólitas em reações catalíticas em condições hidrotérmicas devido ao aquecimento, que resultam em alterações nas interações do íon metálico com a estrutura e causam a provável migração dos íons metálicos para poros inacessíveis às moléculas de NO. Tal perda de alumínio ocorre preferencialmente em sítios de alumínio onde o contraíon é o H<sup>+</sup>, segundo Sano *et al*<sup>98</sup>. A perda de alumínio também pode ocorrer devido à sinterização do íon paládio adsorvido sobre a zeólita, conforme Ganemi *et al*<sup>99</sup>.

O catalisador Pd<sub>0,4</sub>/MOR praticamente não produz N<sub>2</sub>O quando comparado com Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR, apresentando, desta forma, elevada seletividade na formação de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> (Figura 18).



**Figura 17.** Conversão de NO na reação de decomposição catalítica a 673 K para os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR.



**Figura 18.** Formação de N<sub>2</sub>O na reação de decomposição catalítica de NO a 673 K para os catalisadores Pd<sub>0,4</sub>/MOR e Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR.

Esses resultados catalíticos podem ser justificados admitindo-se uma maior interação do Pd com o suporte na H-MOR, o que é evidenciado pelos resultados da análise de TPR, já que os picos de reduções de Pd no catalisador Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR ocorreram a temperaturas maiores em relação ao Pd<sub>0,4</sub>/MOR. É também possível atribuir estes resultados à provável

maior acidez de Lewis do Pd<sub>0,4</sub>/MOR comparado com o Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR, uma vez que os sítios ácidos da zeólita favorecem a adsorção do NO.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o catalisador de Pd suportado na forma sódica da zeólita mordenita apresenta melhor desempenho na decomposição do NO em relação ao mesmo catalisador na forma protônica.

## 5. CONCLUSÕES

Os procedimentos de troca iônica (em mordenita) e impregnação (em alumina) de Pd mostraram-se adequados. Os resultados obtidos na reação de decomposição do NO mostraram que os procedimentos adotados foram reprodutíveis. Nos catalisadores de mordenita sódica, constatou-se aumento de cristalinidade após a adição de Pd ao suporte. Em relação à mordenita protônica, após a reação de decomposição de NO nas condições empregadas, foi observada uma perda de cristalinidade de 13%.

Avaliando-se comparativamente os catalisadores Pd<sub>0,2</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/MOR, Pd<sub>0,6</sub>/MOR, Pd<sub>0,8</sub>/MOR, Pd<sub>1,9</sub>/MOR, Pd<sub>0,4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR em relação à reação de decomposição do NO, observa-se que o maior desempenho na conversão de NO e a maior seletividade pertencem ao Pd<sub>0,4</sub>/MOR. Este resultado pode ser explicado pela maior área específica deste catalisador em relação aos outros catalisadores suportados na mordenita sódica e na alumina. Entretanto, em relação ao Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR, apesar de este material possuir maior área específica, percebe-se que ele apresenta um valor menor na relação Si/Al, o que sugere uma menor acidez de Lewis, e que o catalisador protonado apresentou um decréscimo de cristalinidade. Aparentemente, a provável maior acidez de Brønsted do Pd<sub>0,4</sub>/H-MOR não foi determinante na atividade catalítica e na seletividade em relação ao Pd<sub>0,4</sub>/MOR.

Destaca-se que todos os catalisadores promoveram baixa formação de N<sub>2</sub>O nas condições empregadas (673 K, 500 ppm NO). O catalisador mais seletivo dentre os avaliados, Pd<sub>0,4</sub>/MOR, apresentou emissão de menos de 10 ppm de N<sub>2</sub>O, e o catalisador menos seletivo, Pd<sub>0,4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gerou menos de 90 ppm.

Nos estudos catalíticos a diferentes temperaturas, na faixa de 575 K a 773 K, constatou-se que as temperaturas mais baixas apresentaram melhor conversão de NO, mas as temperaturas mais altas foram as que exibiram melhores resultados de seletividade em relação a N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Concluiu-se que a temperatura intermediária de 673 K apresentou valores satisfatórios em ambos os quesitos, e assim foi considerada adequada à realização do estudo de decomposição do NO.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conselho Nacional do Meio Ambiente; *Resolução CONAMA n° 003/1990*. **1990**.
2. Cónsul, J.M.D.; Thiele, D.; Veses, R.C.; Baibich, I.M.; Dallago, R.M.; *Quim. Nova*. **2004**, 27, 432.
3. Braga, A.; Pereira, L.A.A.; Saldiva, P.H.N. In *Sustentabilidade na Geração e Uso de Energia no Brasil: Os Próximos Vinte Anos*. UNICAMP: Campinas, 2002.
4. Air Pollution Laws. Disponível em <http://www.environmental-protection.org.uk/air-quality-and-climate/air-quality/laws/>. Acessado em 06 de novembro de 2010.
5. Fluoride Action Network. Disponível em <http://www.fluoridealert.org/meuse.htm>. Acessado em 07 de novembro de 2010.
6. The Encyclopedia of Earth. Disponível em [http://www.eoearth.org/article/Donora,\\_Pennsylvania](http://www.eoearth.org/article/Donora,_Pennsylvania). Acessado em 07 de novembro de 2010.
7. The Encyclopedia of Earth. Disponível em [http://www.eoearth.org/article/London\\_smog\\_disaster,\\_England](http://www.eoearth.org/article/London_smog_disaster,_England). Acessado em 07 de novembro de 2010.
8. US Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/>. Acessado em 07 de novembro de 2010.
9. Stoves Online. Disponível em <http://www.stovesonline.co.uk/smoke-control-areas-clean-air-act.html>. Acessado em 07 de novembro de 2010.
10. Patrício, L.M.Y.A.; *Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências, Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo*. São Paulo, **2008**.
11. Bhopal Information Center. Disponível em <http://www.bhopal.com/index.htm>. Acessado em 07 de novembro de 2010.
12. Conselho Nacional do Meio Ambiente; *Resolução CONAMA n° 005/1989*. **1989**.
13. Conselho Nacional do Meio Ambiente; *Resolução CONAMA n° 018/1986*. **1986**.
- 13a. Conselho Nacional do Meio Ambiente; *Resolução CONAMA n° 415/2009*. **2009**.
14. Cho, K.D.; Peirce, J.J. *Environ. Eng. Sci.* **2005**, 22, 46.
15. Wojciechowska, M.; Lomnicki, S.; *Clean Tech. Env. Policy*. **1999**, 1, 237.
16. Fritz, A.; Pitchon, V.; *Appl. Catal. B*. **1997**, 13, 1.
17. Moretti, G.; Ferraris, G.; Fierro, G.; Jacono, M.L.; Morpurgo, S.; Faticanti, M.; *J. Catal.* **2005**, 232, 476.

18. Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto. Disponível em [http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0809/n2o/N2O\\_ficheiros/page0012.htm](http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0809/n2o/N2O_ficheiros/page0012.htm). Acessado em 11 de novembro de 2010.
19. Borges, S.S.S.; Gomes, M.G.; *Anais Assoc. Bras. Quím.* **1997**, *46*, 242.
20. Szostak, R.; In *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*; Van Nostrand Reinhold: Nova Iorque, 1989.
- 20a. Pergher, S.B.C.; Mignoni, M.; Detoni, C. *Materiais Laminares Pilarizados: Preparação, caracterização, propriedades e aplicações*. Erechim: EDIFAPES, 2005.
21. Seff, K.; In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Chon, H.; Woo, S.I.; Park, S.E. (Edt.); Elsevier: Amsterdam, 1996, vol 102, p 267.
22. IZA Structure Commission. Disponível em <http://www.iza-structure.org/>. Acessado em 26 de agosto de 2010.
23. Nagy, J.B.; Bodart, P.; Hannus, I.; Kiricsi, I.; *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*. DecaGen Ltd.: Szeged, 1998.
24. Barthomeuf, D.; *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 249.
25. Chakraborty, B.; Viswanathan, B.; *Catal Today.* **1999**, *49*, 253.
26. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J.; *J Catal.* **1994**, *148*, 569.
27. Benito, P.L.; Gayubo, A.G.; Aguayo, A.T.; Olazar, M.; Bilbao, J.; *J Chem Tech Biotechnol.* **1996**, *66*, 183.
28. Zhang, W.; Smirniotis, P.G.; *J Catal.* **1999**, *182*, 400.
29. Oumi, Y.; Kanai, T.; Lu, B.; Sano, T.; *Micro Meso Mater.* **2007**, *101*, 127.
30. Lu, B.; Kanai, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; *J Porous Mater.* **2007**, *14*, 89.
31. A Hypertext Book of Crystallographic Space Group Diagrams and Tables. Disponível em <http://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/>. Acessado em 04 de fevereiro de 2010.
32. Englert, A.H.; Rubio, J.; *Int. J. Miner. Process.* **2005**, *75*, 21.
33. Cai, L.; Koziel, J.A.; Liang, Y.; Nguyen, A.T.; Xin, H.; *J. Environ. Qual.* **2007**, *36*, 184.
34. Mahabadi, A.A.; Hajabbasi, M.A.; Khademi, H.; Kazemian, H.; *Geoderma* **2007**, *137*, 388.
35. Wang, S.; Li, H.; Xu, L.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 71.
36. Wang, S.; Zhu, Z.H.; *J. Hazard Mat.* **2006**, *B136*, 946.
37. Bowen, T.C.; Noble, R.D.; Falconer, J.L.; *J. Membr Sci.* **2004**, *245*, 1.
38. Cui, J.; Zhang, X.; Liu, H.; Liu, S.; Yeung, K.L.; *J. Membr Sci.* **2008**, *325*, 420.
39. Kuwahara, Y.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Matsumura, Y.; Yamashita, H.; *Top Catal.* **2009**, *52*, 643.



40. Li, M.; Yeom, Y.; Weitz, E.; Sachtler, W.M.H.; *J. Catal.* **2005**, *235*, 201.
41. Parvulescu, V.; Grange, P.; Delmon, B.; *Catal. Today.* **1998**, *46*, 233.
42. Gilot, P.; Guyon, M.; Stanmore, B.R.; *Fuel.* **1997**, *76*, 507.
43. Tonetto, G.M.; Ferreira, M.L.; Damiani, D.E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *193*, 121.
44. Amiridis, M.D.; Zhang, T.; Farrauto, R.J.; *Appl. Catal. B: Environ.* **1996**, *10*, 203.
45. Maunula, T.; Ahola, J.; Hamada, H.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *64*, 13.
46. Palella, B.I.; Lisi, L.; Pirone, R.; Russo, G.; Notaro, M.; *Kinet. Catal.* **2006**, *47*, 728.
47. Gutierrez, L.B.; Miró, E.E.; Ulla, M.A.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *321*, 7.
48. Oliveira, A.M.; Baibich, I.M.; Machado, N.R.C.F.; Mignoni, M.L.; Pergher, S.B.C.; *Catal. Today.* **2008**, *133-135*, 560.
49. Pergher, S.B.C.; Dallago, R.M.; Veses, R.C.; Gigola, C.E.; Baibich, I.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 107.
50. Oliveira, A.M.; Crizel, L.E.; Silveira, R.S.; Pergher, S.B.C.; Baibich, I. M.; *Catal. Comm.* **2007**, *8*, 1293.
51. Oliveira, A.M.; Pergher, S.B.C.; Moro, C.C.; Baibich, I.M.; *Quím. Nova.* **2004**, *27*, 226.
52. Yin, L.; Liebscher, J.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 133.
53. Matsumoto, H.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5180.
54. Tidahy, H.L.; Siffert, S.; Wyrwalski, F.; Lamonier, J.-F.; Aboukais, A.; *Catal Today.* **2007**, *119*, 317.
55. Tang, T.; Yin, C.; Wang, L.; Ji, Y.; Xiao, F.-S.; *J. Catal.* **2008**, *257*, 125.
56. Rocha, A.S.; Moreno, E.L.; da Silva, G.P.M.; Zotin, J.L.; Faro Jr, A.C.; *Catal Today.* **2008**, *133-135*, 394.
57. Domínguez-Domínguez, S.; Berenguer-Murcia, A.; Linares-Solano, A.; Cazorla-Amorós, D.; *J. Catal.* **2008**, *257*, 87.
58. Karthikeyan, D.; Lingappan, N.; Sivasankar, B.; *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25*, 987.
59. da Silveira, R.S.; de Oliveira, A.M.; Pergher, S.B.C.; da Silva, V.T.; Baibich, I.M.; *Catal Lett.* **2009**, *129*, 259.
60. Howard, C.H.; Daniels, F.; *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 360.
61. Iwamoto, M.; Furukawa, H.; Mine, Y.; Uemura, F.; Mikuriya, S.; Kagawa, S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, *16*, 1272.
62. Dallago, R.M.; Baibich, I.M.; *J Braz Chem Soc.* **2009**, *20*, 873.
63. Pieterse, J.A.Z.; Booneveld, S.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2007**, *73*, 327.
64. Sica, A.M.; dos Santos, J.H.Z.; Baibich, I.M.; Gigola, C.E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *137*, 287.

65. Ishihara, T.; Anami, K.; Takiishi, K.; Yamada, K.; Nishiguchi, H.; Takita, Y.; *Chem Lett.* **2003**, *32*, 1176.
66. Tsujimoto, S.; Mima, K.; Masui, T.; Imanaka, N.; *Chem Lett.* **2010**, *39*, 456.
67. Cho, B.K.; *J Catal.* **1992**, *138*, 255.
68. Cho, B.K.; *J Catal.* **1994**, *148*, 697.
69. Zhdanov, V.P.; *J Catal.* **1996**, *162*, 147.
70. Cho, B.K.; *J Catal.* **1996**, *162*, 149.
71. Granger, P.; Malfoy, P.; Leclercq, L.; Leclercq, G.; *J Catal.* **2004**, *223*, 142.
72. Granger, P.; Dhainaut, F.; Pietrzik, S.; Malfoy, P.; Mamede, A-S.; Leclercq, L.; Leclercq, G.; *Top Catal.* **2006**, *39*, 65.
73. Lombardo, E.A.; Sill, G.A.; d'Itri, J.L.; Hall, W.K.; *J Catal.* **1998**, *173*, 440.
74. Desai, A.J.; Kovalchuk, V.I.; Lombardo, E.A.; d'Itri, J.L.; *J Catal.* **1999**, *184*, 396.
75. Eranen, K.; Lindfors, L.; Klingstedt, F.; Murzin, D.Y.; *J Catal.* **2003**, *219*, 25.
76. Kim, H.; Hwang, U-C.; Nam, I-S.; Kim, Y.G.; *Catal Today.* **1998**, *44*, 57.
77. Shibata, J.; Takada, Y.; Shichi, A.; Satokawa, S.; Satsuma, A.; Hattori, T.; *J Catal.* **2004**, *222*, 368.
78. Rahkamaa-Tolonena, K.; Maunulaa, T.; Lommab, M.; Huuhtanenb, M.; Keiskib, R.L.; *Catal Today.* **2005**, *100*, 217.
79. Yoshida, K.; Makino, S.; Sumiya, S.; Muramatsu, G.; Helferich, R.; *SAE Paper.* **1989**, nº 892046.
80. Teraoka, Y.; Kagawa, S.; *Catal. Surv. Japan.* **1998**, *2*, 155.
81. Nejar, N.; Illán-Gómez, M.J.; *Catal. Today.* **2007**, *119*, 262.
82. Wu, X.; Lin, F.; Weng, D.; Li, J.; *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 2428.
83. Reichert, D.; Bockhorn, H.; Kureti, S.; *Appl. Catal. B.* **2008**, *80*, 248.
84. Fino, D.; Russo, N.; Saracco, G.; Specchia, V.; *J. Catal.* **2006**, *242*, 38.
85. Zhu, R.; Guo, M.; Ci, X.; Ouyang, F.; *Catal. Comm.* **2008**, *9*, 1184.
86. Matsumoto, S.; *Catal Today.* **1996**, *29*, 43.
87. Dallago, R.M.; Schifino, J.; Baibich, I.M.; Veses, R.C.; *Can. J. Anal. Sci. Spectr.* **2004**, *49*, 78.
88. Sharma, P.; Rajaram, P.; Tomar, R.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *325*, 547.
89. de Oliveira, A.M.; *Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.* Porto Alegre, **2006**.
90. Cataluña, R.; Baibich, I.M.; Dallago, R.M.; Picinini, C.; Martínez-Arias, A.; Soria, J.; *Quim Nova.* **2001**, *24*, 55.

91. Rigo, R.T.; Pergher, S.B.C.; Petkowicz, D.I.; dos Santos, J.H.Z.; *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 21.
92. Cónsul, J.M.D.; Peralta, C.A.; Benvenuti, E.V.; Ruiz, J.A.C.; Pastore, H.O.; Baibich, I.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *246*, 33.
93. Ali, A.; Alvarez, W.; Loughran, C.J.; Resasco, D.E.; *Appl. Catal. B.* **1997**, *14*, 13.
94. Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T.; *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 1069.
95. Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Zhang, W.X.; Mine, Y.; Furukawa, H.; Kagawa, S.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9360.
96. Tanabe, T.; Iijima, T.; Koiwai, A.; Mizuno, J.; Yokota, K.; Isogai, A.; *Appl. Catal. B* **1995**, *6*, 145.
97. Matsumoto, S.; Yokota, K.; Dói, H.; Kimura, M.; Sekizawa, K.; Kasahara, S.; *Catal. Today* **1994**, *22*, 127.
98. Sano, T.; Suzuki, K.; Shoji, H.; Ikai, S.; Okabe, K.; Murakami, T.; Shin, S.; Hagiwara, H.; Takaya, H.; *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 1421.
99. Ganemi, B.; Björnbom, E.; Demirel, B.; Paul, J.; *Micro Meso Mater.* **2000**, *38*, 287.