

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química

**Estudo de catalisadores de paládio e paládio-
molibdênio na decomposição de NO**

Tese de Doutorado

Julia María Díaz Cónsul

Porto Alegre, Maio de 2007

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

JULIA MARÍA DÍAZ CÓNSUL

**ESTUDO DE CATALISADORES DE PALÁDIO E PALÁDIO-
MOLIBDÊNIO NA DECOMPOSIÇÃO DE NO**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Profa. Dra. Ione Maluf Baibich
Orientadora

Porto Alegre, Maio de 2007

A presente tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações que serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Janeiro de 2003) e (Abril de 2007), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Ione Maluf Baibich. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Victor Teixeira da Silva

Prof. Dr. Dílson Cardoso

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos

Prof. Dra. Maria do Carmo M. Alves

Profa. Dra. Ione Maluf Baibich
Orientadora

Julia María Díaz Cónsul
Doutoranda

AGRADECIMENTOS

Muitas têm sido as pessoas que me ajudaram nesta longa caminhada. Gostaria de agradecer em primeiro lugar a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial ao Instituto de Química, pela oportunidade.

A minha orientadora, professora Ione Maluf Baibich, pelo carinho, parceria, dedicação e também pelos oportunos conselhos nos momentos difíceis.

Ao professor Edílson Benvenuti, pela amizade e a colaboração na realização deste trabalho.

Ao Grupo de Peneira Moleculares Micro e Mesoporosas, do Instituto de Química da UNICAMP, em especial à professora Heloise de Oliveira Pastore, Juan A. Chavez Ruiz e Èrica C. de Oliveira pela calorosa acolhida, no meu estágio em Março-Abril de 2004 e a colaboração na síntese das peneiras moleculares utilizadas neste trabalho.

Ao Laboratório de Catalisis do PLAPIQUI (Planta Piloto de Química), Universidade Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina, onde tive a oportunidade de estar em Fevereiro de 2007 e realizar as análises de adsorção de CO e NO e as reações de redução catalítica de NO com CO. Gostaria de agradecer, especialmente ao professor Carlos Eugênio Gigola, pela valiosa colaboração e as respostas a inúmeros e-mails esclarecendo dúvidas. Foi uma honra contar com a colaboração de uma pessoa com tanta experiência nesta área. A toda a turma do PLAPIQUI, em especial a Ignacio Costilla, pela dedicação para a realização das análises

Aos amigos e colegas do laboratório K-108 pela amizade e colaboração na realização deste trabalho, especialmente a Ana Paula, Ana Nery, Tati, Márcia, Andréa, Carlos, Rodrigo e Felipe.

A amiga Yaymarilis Veranes Pantoja pela amizade e a sua constante presença apesar da distância.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

Gostaria agradecer especialmente a minha família, meu esposo Ruben pela amizade, carinho e compreensão nos momentos difíceis, a meu filho Joel simplesmente por existir, não tem melhor remédio após um dia de aqueles, em que nada deu certo, que um sorriso e um abraço carinhoso desse pedacinho da gente. A minha mãe, sempre tão presente apesar da distância, minha irmã Cele também pela ajuda e amizade. As minhas irmãs Ade e Ana, meus sobrinhos e meu pai pelo carinho.

ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS PRODUZIDOS DURANTE O DOUTORADO

1.. J. M. D. Cónsul; D. Thiele; R. C. Veses; I. M. Baibich; R. M. Dallago; **Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio**, *Quím. Nova* **2004**, 27, 432.

2. J. M. D. Cónsul; I. M. Baibich; E. V. Benvenuti; D. Thiele; **Evidências da formação de monocamada de óxido de alumínio sobre sílica, através de reações de enxerto**, *Quím. Nova* **2005**, 28 (3), 393.

3. J. M. D. Cónsul; C. A. Peralta; E. V. Benvenuti; J. A. C. Ruiz; H. O. Pastore; I. M. Baibich; **Direct decomposition of nitric oxide on alumina-modified amorphous and mesoporous silica-supported palladium catalysts**, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, 246, 33.

4. J. M. D. Cónsul; c. A. Peralta; e. V. Benvenuti; j. A. C. Ruiz; h. O. Pastore; i. M. Baibich; **Direct decomposition of nitric oxide on bimetallic catalysts: effect of metals bonding**, *Catalysis Today Special Issue – XX Ibero American Catalysis Symposium*. Artigo Aceito

ÍNDICE

ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS PRODUZIDOS DURANTE O DOUTORADO	
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
GLOSSÁRIO.....	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	3
2.2. ALTERNATIVAS PARA O CONTROLE DAS EMISSÕES DE NOX.....	8
2.2.1. DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO.....	8
2.2.2. REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO.....	13
2.3. MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUPORTE.....	17
2.4. NOVOS MATERIAIS INORGÂNICOS COMO SUPORTES DE CATALISADORES.....	20
2.4.1. MCM-41.....	20
2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	23
2.5.1. ADSORÇÃO DE CO E NO POR INFRAVERMELHO.....	23
2.5.2. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	28
2.5.3. QUIMISSORÇÃO DE H ₂	33
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	36
3.1. SÍNTESE DE MCM-41 ¹¹²	36
3.2 MODIFICAÇÃO DO SUPORTE POR REAÇÃO DE ENXERTO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO ⁶⁵	36
3.3. IMPREGNAÇÃO DE PALÁDIO ¹¹⁴	37
3.4. INCORPORAÇÃO DE MOLIBDÊNIO ³⁸	37
3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
3.5.1. ANÁLISE QUÍMICA.....	38
3.5.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	38
3.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	39
3.5.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESORÇÃO DE N ₂	39
3.5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	39
3.5.6. ESPECTROSCOPIA UV POR REFLETÂNCIA DIFUSA.....	39
3.5.7. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA E QUIMISSORÇÃO DE H ₂	39
3.5.8. ADSORÇÃO DE CO E NO.....	40
3.6. TESTES DE DECOMPOSIÇÃO DE NO.....	40
3.7. TESTES DE REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1. REAÇÃO DE ENXERTO PARA OBTENÇÃO DE FILME FINO DE ALUMINA.....	43
4.1.1. SiO ₂	43
4.1.2. MCM-41.....	47
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	50

4.3.1. ANÁLISE QUÍMICA.....	50
4.3.2. ÁREA ESPECÍFICA.....	52
4.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	53
4.3.4. UV POR REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	55
4.3.5. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) E QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO.	58
4.3.6. ADSORÇÃO DE CO E NO POR IV	62
4.4. TESTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE NO	70
4.4.1. CATALISADORES MONOMETÁLICOS DE PALÁDIO.....	70
4.4.2. CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PALÁDIO E MOLIBDÊNIO	72
4.4.3. VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O CATALISADOR MO- PD/AL ₂ O ₃ /MCM-41	75
4.5. TESTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO COM CO.....	76
5. CONCLUSÕES	85
6. REFERÊNCIAS.....	87
7. ANEXOS	94
7. 1. ANEXO 1.....	95
ALPO E SAPO	95
7.1.1 INTRODUÇÃO	95
7.1.2. PARTE EXPERIMENTAL	96
7.1.2.1. SÍNTESE DE ALPO ⁹⁵	96
7.1.2.2. SÍNTESE DE SAPO	97
7.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
7.1.3.1. ANÁLISE QUÍMICA.....	97
7.1.3.2. ÁREA ESPECÍFICA	98
7.1.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	99
7.1.3.4. UV POR REFLECTÂNCIA DIFUSA	100
7.1.3.5. TESTES CATALÍTICOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE NO.....	102
7.2. ANEXO 2.....	109
ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Dependência da decomposição de NO com a temperatura sobre o catalisador Cu-ZSM-5.....	10
Figura 2: Conversão de NO e produção de N ₂ e O ₂ para o catalisador La _{0,7} Ba _{0,3} Mn _{0,8} In _{0,2} O ₃	10
Figura 3: Dependência da decomposição de NO com a temperatura para os catalisadores Pd/Al ₂ O ₃ (a) e PdMo/Al ₂ O ₃ (b)..	12
Figura 4: Espectro DRIFTS para o catalisador Pd/Al ₂ O ₃ a 423 K.	16
Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção. ⁵⁴	21
Figura 6: Difratoograma de RX e estrutura característica da MCM-41..	22
Figura 7: Espectro de Infravermelho de CO adsorvido sobre a) Al ₂ O ₃ , b) Mo/Al ₂ O ₃ , c) Pd/Al ₂ O ₃ (Cl), d) Pd-Mo/Al ₂ O ₃ (Cl), e) Pd/Al ₂ O ₃ (N), e f)Pd-Mo/Al ₂ O ₃ (N).....	25
Figura 8: Espectro FTIR de CO adsorvido sobre a) Pd/γ-Al ₂ O ₃ e b) Pd-Mo/γ-Al ₂ O ₃ . ³⁸	27
Figura 9: Espectro FTIR de NO adsorvido sobre a) Pd/γ-Al ₂ O ₃ e b) Pd-Mo/γ-Al ₂ O ₃ . ³⁸	27
Figura 10: Espectros FTIR de CO e NO adsorvido sobre o catalisador Pd/SiO ₂	28
Figura 11: Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores 8Mo e Pd8Mo... 30	
Figura 12: Perfis de TPR para o catalisador Pd/Al ₂ O ₃ OR como uma função da temperatura de oxidação. ¹⁰⁶	31
Figura 13: Perfis de TPR para os catalisadores Pd-Mo/Al ₂ O ₃	32
Figura 14: Perfis de TPR para os catalisadores a) Pd/SiO ₂ ; b) Pd-1Ti/SiO ₂ ; c) Pd-1Nb/SiO ₂ ; d) Pd-1La/SiO ₂ ; e) Pd-3La/SiO ₂ . ¹⁰⁷	33
Figura 15: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura A) sílica pura; B) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (I); C) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (II); D) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (III).	44
Figura 16: Isotermas de adsorção (■) e dessorção (○) de nitrogênio, obtidas à temperatura de ebulição do nitrogênio. a) sílica pura; b) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (I); c) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (II); d) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (III).....	45
Figura 17: Curvas de distribuição de tamanho dos poros dos materiais a base de SiO ₂	46
Figura 18: Espectros no infravermelho dos materiais dispersos em KBr (0,5 %). a) sílica pura; b) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (I); c) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (II); d) Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (III).....	47

Figura 19: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 30000 vezes. a) MCM-41 pura; b) Al ₂ O ₃ /MCM-41 (I); c) Al ₂ O ₃ /MCM-41 (II);.....	48
Figura 20: : Isotermas de adsorção (■) e dessorção (○) de nitrogênio, obtidas à temperatura de ebulição do nitrogênio. a) MCM-41 pura; b) Al ₂ O ₃ /MCM-41 (I);	49
Figura 21: Modelos da interação da [Mo(CO) ₆] sobre: a) γ-Al ₂ O ₃ ; b) NaY; c) ZSM-5; d) MCM-41 ³⁶	51
Figura 22: Difratoogramas de Raios-X A: (a) MCM-41, (b) Al ₂ O ₃ /MCM-41 (I), (c) Al ₂ O ₃ /MCM-41 (II), (d) Al ₂ O ₃ /MCM-41 (III) e (e) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, B: catalisadores depois da reação (a) Pd/[Al]-MCM-41, (b) Pd/MCM-41, (c) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-4.	54
Figura 23: Difratoogramas de Raios-X antes e após a reação de decomposição de NO dos catalisadores: A) Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41 e B) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-4.....	55
Figura 24. Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores de paládio preparados neste trabalho. a) Pd/SiO ₂ , b) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , c) Pd/MCM-41, d) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, e) Pd/[Al]-MCM-41.....	56
Figura 25: Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores de Pd e PdMo preparados neste trabalho. a) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , b) MoPd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , c) PdMo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , d) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, e) MoPd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, f) PdMo/Al ₂ O ₃ /MCM-41, g) Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41	57
Figura 26: Redução a Temperatura Programada dos catalisadores de paládio: a) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , b) Pd/SiO ₂ e c) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41.....	59
Figura 27. Redução a Temperatura Programada dos catalisadores bimetálicos:a)Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41, b)Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, c)Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ e d)Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	61
Figura 28. Redução a Temperatura Programada do catalisador Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	62
Figura 29: Espectro FTIR do catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada.....	63
Figura 30: Espectro FTIR do catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada.	64
Figura 31: : Espectro FTIR do catalisador MoPd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada.	65

Figura 32: Espectro FTIR do catalisador Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada.....	66
Figura 33: Espectro FTIR do catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.	67
Figura 34: Espectro FTIR do catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.	68
Figura 35: Espectro FTIR do catalisador Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.	69
Figura 36: Espectro FTIR do catalisador Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.	69
Figura 37 Conversão de NO vs tempo de reação, a 723 K (■) Pd/SiO ₂ , (○) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , (Δ) Pd/MCM-41, (◇) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, () Pd/[Al]-MCM-41.....	71
Figura 38. Formação de N ₂ O vs tempo de reação a 723 K. (■) Pd/SiO ₂ , (○) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , (Δ) Pd/MCM-41, (◇) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, () Pd/[Al]-MCM-41.....	71
Figura 39: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Conversão vs tempo de reação. (◇) Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , (■) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , (Δ)Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41, (●) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 100 000 h ⁻¹).....	73
Figura 40: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Formação de N ₂ O vs tempo de reação. (◇) Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , (■) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , (Δ)Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41, (●) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 100 000 h ⁻¹).....	73
Figura 41: Comparação das seletividades a N ₂ O para os catalisadores estudados: a) Pd/SiO ₂ , b) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , c) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , d) Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , e) Pd/MCM-41, f) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, g) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, h) Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41, i) Pd/[Al]-MCM-41 Valores calculados para 40% de conversão de NO.	74
Figura 42: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Conversão vs tempo de reação para diferentes temperaturas, para o catalisador Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41.....	75
Figura 43: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Formação de N ₂ O vs tempo de reação para diferentes temperaturas, para o catalisador Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41.....	76

Figura 44: Redução de NO com CO para o catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ . Espectro FTIR dos compostos na fase gasosa: a) mistura de reação, b) 523 K, c) 548 K e d) 573 K. ..	77
Figura 45: Espectro FTIR de uma pastilha do catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , após 77 min de reação (NO + CO).....	78
Figura 46: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ : (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm ³ . min ⁻¹).	79
Figura 47: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41: (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm ³ . min ⁻¹).	80
Figura 48: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ : (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm ³ . min ⁻¹).	81
Figura 49: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41: (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm ³ . min ⁻¹).	81
Figura 50: Comparação da conversão de NO, a conversão de CO, a seletividade a N ₂ e a seletividade a N ₂ O, para os catalisadores estudados: a) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , b) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , c) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, d) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41. Valores calculados para 40 min de reação a 523 K.....	82
Figura 51: : Comparação da conversão de NO, a conversão de CO, a seletividade a N ₂ e a seletividade a N ₂ O, para os catalisadores estudados: a) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , b) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , c) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, d) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41. Valores calculados para 40 min de reação a 548 K.....	83
Figura 52: Comparação da conversão de NO, a conversão de CO, a seletividade a N ₂ e a seletividade a N ₂ O, para os catalisadores estudados: a) Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , b) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , c) Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41, d) Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41. Valores calculados para 40 min de reação a 573 K.....	83
Figura 53: Incorporação de Si ⁺⁴ , Cr ⁺³ e Mg ⁺² na estrutura do ALPO. Adaptada da ref. 96. .	96
Figura 54. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o ALPO (a) e SAPO (b). Fornecido pelo GPMMP da UNICAMP.	98

Figura 55: Difractogramas de Raios-X antes (A) e após (B) a reação de decomposição de NO dos catalisadores: a) SAPO puro, b) Mo/SAPO, c) Pd/SAPO, d) Mo-Pd/SAPO, e) Mo/ALPO, f) Pd/ALPO e g) Mo-Pd/ALPO.	100
Figura 56: Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores: a) Pd/SAPO, b) Mo-Pd/SAPO e c) Mo/SAPO	101
Figura 57: Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores: a) Pd/ALPO, b) Mo-Pd/ALPO e c) Mo/ALPO.....	102
Figura 58: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/ALPO: conversão vs tempo de reação. (◆) catalisador fresco, (■) calcinado 3 h e reduzido, (▲) calcinado 4 h e reduzido, (○) calcinado 8 h e reduzido, (Δ) catalisador fresco a 7000 h ⁻¹ (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h ⁻¹).....	103
Figura 59: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/ALPO: Formação de N ₂ O vs tempo de reação. (◆) catalisador fresco, (■) calcinado 3 h e reduzido, (▲) calcinado 4 h e reduzido, (◇) calcinado 8 h e reduzido, (Δ) catalisador fresco a 7000 h ⁻¹ (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h ⁻¹).	104
Figura 60: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/SAPO: conversão vs tempo de reação, (◇) catalisador fresco, (■) reduzido, (Δ) calcinado e reduzido (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h ⁻¹).	104
Figura 61: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/SAPO: formação de N ₂ O vs tempo de reação. (◇) catalisador fresco, (■)reduzido, (Δ) calcinado e reduzido (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h ⁻¹).	105
Figura 62: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador	106
Figura 63: : Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/ALPO: formação de N ₂ O vs tempo de reação. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h ⁻¹).....	106
Figura 64: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/SAPO: conversão vs tempo de reação (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h ⁻¹).107	107
Figura 65: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/SAPO: formação de N ₂ O vs tempo de reação. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h ⁻¹).....	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos metais de acordo com as suas propriedades de quimissorção...	34
Tabela 2 : Análise elementar obtida por <i>EDS</i> das amostras de sílica enxertadas com alumina.	43
Tabela 3: Resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para amostras de SiO ₂	46
Tabela 4: Análise elementar obtida por <i>EDS</i> das amostras baseadas em MCM-41.	48
Tabela 5: Resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para amostras a base de MCM-41.....	50
Tabela 6. Resultados da análise química para os catalisadores estudados.	51
Tabela 7. Resultados da análise de área específica e volume de poro.	53
Tabela 8. Resultados dos testes de Redução a Temperatura programada e quimissorção de hidrogênio para os catalisadores estudados.	59
Tabela 9. Resultados da análise química dos catalisadores suportados em ALPO e SAPO.	98
Tabela 10. Resultados de área específica e volume de poro para ALPO e SAPO.	99

GLOSSÁRIO

ALPO – Aluminofosfato

BET – Brunauer, Emmett e Teller

COVs – Compostos orgânicos voláteis

d– Diâmetro médio das partículas

D – Dispersão

DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*. Espectroscopia Infravermelha por Refletância Difusa com transformada de Fourier.

EDS – *Energy dispersive Spectroscopy*

FTIR – *Fourier Transform Infrared*. Infravermelho com transformada de Fourier

HC – Hidrocarbonetos

ICP-OES – *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. Espectrometria de Plasma Indutivamente Acoplado.

IV – Infravermelho

MCM-41 – *Mobile Crystalline Material*. Sílica de estrutura organizada.

NO_x – Óxidos de Nitrogênio (NO, NO₂ e N₂O)

N_s – Número de átomos de Pd expostos.

N_{tot} – Número total de átomos ativos

PAN – Nitrato de Peroxiacila

P/P₀ – Pressão relativa

RCS – Redução Catalítica Seletiva

SAPO – Sílicoaluminofosfato

SN₂ – Seletividade a Nitrogênio

SN₂O – Seletividade a Óxido Nitroso

TOF – *Turnover frequency*. Frequência de ciclos

TPD – Dessorção a Temperatura Programada

TPR – Redução a Temperatura Programada

v - estiramento no IV

UV. Ultra violeta

UV-DRS – *Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopy*. Espectroscopia ultravioleta por Refletância Difusa.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados catalisadores mono e bimetálicos de Pd e Mo, suportados em SiO₂ e Si-MCM-41, modificados ou não com filme fino de Al₂O₃, Al-MCM-41, ALPO e SAPO. Os catalisadores foram produzidos a partir de [Pd(acac)₂] e [Mo(CO)₆]. As áreas específicas dos catalisadores suportados em SiO₂ mantiveram-se praticamente constantes após a impregnação dos metais, enquanto que para os catalisadores suportados em Si-MCM-41 observou-se uma diminuição, principalmente após a incorporação da alumina e do Pd. As análises de Redução à Temperatura Programada (TPR) e Espectroscopia UV por Refletância Difusa (UV-DRS) sugerem a presença de aglomerados de paládio, principalmente nos catalisadores suportados sobre SiO₂. A adsorção de CO e NO mostrou que o Mo encontra-se preferencialmente na superfície do Pd e que há de fato uma interação entre o Pd e o Mo.

Os testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores estudados foram eficientes para decomposição de NO, sendo os catalisadores bimetálicos Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂ e Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 os mais seletivos a N₂. Os catalisadores monometálicos de molibdênio não apresentaram atividade catalítica.

Na redução catalítica de NO com CO foram formados como produtos da reação, na fase gasosa, além do NO e do CO não transformados, CO₂, N₂O, como era esperado, e NH₃. A conversão de NO e CO aumenta com o aumento da temperatura de reação, aumentando também a produção de amônia e não se observando a formação de espécies isocianato. Na superfície do catalisador, além do CO₂ e o N₂O adsorvidos, também é observada a formação do íon amônio. Em geral, pode-se observar que há um aumento da conversão, tanto para NO quanto para CO, com o aumento da temperatura. A presença do Mo, nos catalisadores bimetálicos, não melhora significativamente a atividade dos mesmos.

A instabilidade da estrutura do ALPO e do SAPO, torna estes suportes inadequados para serem utilizados na reação de decomposição de NO, nas condições experimentais utilizadas.

ABSTRACT

In this work, Palladium and Pd-Mo catalysts supported on SiO₂, MCM-41, on Al₂O₃-thin-layer- modified SiO₂ and MCM-41, [Al]-MCM-41, ALPO and SAPO were prepared. The catalysts were prepared from [Pd(acac)₂] and [Mo(CO)₆]. The surface area of SiO₂ supported catalysts did not change after metals incorporation. On the other hand, for the MCM-41 supported catalysts the surface area decreased when both Pd and the thin Al₂O₃ film are present. Temperature Programmed Reduction (TPR) and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV-DRS) profiles suggested the presence of large particles of palladium, mainly on the SiO₂ surface. Consequently, low palladium dispersions were found. The adsorption of CO and NO showed that, in the bimetallic catalysts, Mo atoms are located over Pd atoms and that exists an effective interaction between Pd and Mo atoms.

All the catalysts studied were active in the NO decomposition reaction, Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂ and Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 catalysts being the most selective to N₂. The Mo monometallic catalysts were not efficient for NO decomposition.

In the catalytic reduction reaction of NO by CO the products formed were CO₂, N₂O and NH₃. The NO and CO conversions were higher when the reaction temperature was increased. Consequently, higher quantities of NH₃ were observed and isocyanate species were not detected. On the catalysts surface, moreover CO₂ and N₂O adsorbed, ion ammonium were observed too. Generally, the NO and CO conversions increased with the temperature. The Mo, in the bimetallic catalysts, did not improve significantly the catalysts activity.

The instability of ALPO and SAPO structures turned these supports inappropriate for use in the NO decomposition reaction, in the experimental conditions of this work.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a emissão de gases poluentes, oriundos da combustão dos motores de automóveis, caldeiras e fornos industriais, tornou-se um assunto indispensável no que diz respeito à poluição atmosférica. Dentre os principais gases poluentes, destacam-se os NO_x.

Para a decomposição desses gases contaminantes a utilização de catalisadores têm-se mostrado uma alternativa promissora. Os catalisadores chamados de três vias (capazes de eliminar simultaneamente CO, NO e hidrocarbonetos) permitem o controle da emissão de NO_x dos motores de gasolina convencionais, sempre que a relação ar/combustível seja mantida perto da estequiométrica.

A eliminação de NO_x em condições oxidantes, que ocorre nos processos de combustão em caldeiras e fornos, assim como nos motores de queima pobre (*lean-burn engines*) e motores a diesel, não é efetiva utilizando catalisadores de três vias. Normalmente, é utilizado um sistema de redução catalítica seletiva que emprega amônia (NH₃) como agente redutor. Existem inúmeros inconvenientes na utilização deste processo, tais como o elevado custo de operação e a emissão ao ambiente de excesso de NH₃.

Nesse contexto, diversos tipos de catalisadores têm sido estudados para a conversão dos óxidos de nitrogênio em gases não tóxicos ao meio ambiente.

Dentre os suportes inorgânicos mais utilizados em catálise heterogênea tem-se a alumina e a sílica. As sílicas também têm sido usadas na sua forma modificada. Nesse caso, a modificação química da superfície pode ser feita com outros óxidos inorgânicos, ou então, com grupos orgânicos quelantes que podem imobilizar um catalisador metálico na forma de um complexo.

Sílicas mesoporosas e outros materiais mesoporosos como a MCM-41, aluminofosfato (ALPO) e silicoaluminofosfato (SAPO) têm-se mostrado interessantes para o uso como suportes de catalisadores devido ao fato de apresentarem uma estrutura organizada e propriedades como distribuição de tamanho de poros uniforme, elevada estabilidade térmica e hidrotérmica. Adicionalmente, com a incorporação de um filme fino de óxido inorgânico, como a alumina (Al₂O₃), é possível combinar as características das sílicas comerciais com a funcionalidade química desse óxido. Desta maneira, consegue-se melhorar a estabilidade térmica e química dos catalisadores, além de aumentar a acidez da superfície dos mesmos.

Dentre os metais mais estudados destaca-se o paládio, por mostrar-se eficiente para decomposição de NO. No entanto, alguns trabalhos mostram que a decomposição total de NO decresce gradualmente, apresentando como produto somente N_2 e N_2O , devido à retenção de oxigênio originada na superfície do catalisador.

Sendo assim, para melhorar a seletividade dos catalisadores de paládio, tem-se utilizado outros metais com propriedades de converter o NO principalmente a N_2 e O_2 . Estudos revelam que catalisadores bimetálicos contendo molibdênio possuem maior tempo de conversão completa de NO até a desativação do catalisador, ocasionada pelo envenenamento oriundo da adsorção de oxigênio na superfície catalítica. Alguns trabalhos propõem que o comportamento desses catalisadores resulta das interações existentes entre os metais e interações metal-suporte.

Este trabalho teve como objetivo estudar a sílica gel comercial e a MCM-41, a partir de três sucessivas reações de enxerto de filmes de óxido de alumínio, usando-se quantidades suficientes de precursor isopropóxido de alumínio, para a obtenção de um recobrimento completo da superfície da sílica; verificar se a alumina formada encontra-se dispersa ou na forma de aglomerados, que resultem em fechamento parcial dos poros originais da matriz sílica. Esses materiais serão utilizados como suportes de catalisadores. Dessa forma, catalisadores de paládio e paládio molibdênio suportados em SiO_2 , MCM-41, modificadas ou não com filmes finos de alumina, foram preparados. Também foram preparados e testados como suporte os materiais mesoporosos ALPO e SAPO (anexo 1). Para a caracterização dos mesmos foram utilizadas as técnicas: área específica pelo método BET, análise química por ICP-OES, espectroscopia UV por refletância difusa, microscopia eletrônica de varredura, quimissorção de hidrogênio, redução à temperatura programada e adsorção de CO e NO por FTIR. Finalmente, esses catalisadores foram utilizados na reação de decomposição de óxidos de nitrogênio. Os catalisadores suportados sobre SiO_2 e MCM-41, modificadas com alumina, também foram testados na reação de redução catalítica de NO com CO.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) provêm de fontes naturais, tais como a atividade vulcânica, queima de biomassa (fundamentalmente queima de florestas provocada por fontes naturais) e atividade bacteriana. Porém, o tráfego automobilístico, assim como a combustão em caldeiras e fornos, constituem as principais fontes de formação destes óxidos. Sendo assim, as emissões de NO_x no mundo são de 10 milhões de toneladas por ano provenientes de fontes naturais (1 milhão nos Estados Unidos) e 40 milhões de toneladas por ano de fontes antropogênicas (6 milhões nos Estados Unidos) oriundas principalmente dos processos de combustão, tais como as emissões automotivas¹.

Entre os NO_x , o NO e o NO_2 são os que apresentam relevância quanto à poluição ambiental²⁻⁴. Destes, mais de 95% das emissões estão sob a forma de NO^4 .

2.1.1. ÓXIDO NITROSO (N_2O)

O óxido nitroso é o óxido de nitrogênio mais abundante na atmosfera, sendo estável e quimicamente não reativo. Em condições ambientais, é formado pela alga azul-verde e pela bactéria *Rhizobium*, ativa nos nódulos de ervilhas, feijão e outros legumes. Pelo homem, é introduzido no ambiente através dos motores de combustão interna, termoelétricas e indústrias de fertilizantes⁵.

Este óxido não é normalmente considerado poluente, embora tenha um efeito sobre as concentrações de ozônio estratosférico, devido a sua capacidade de reagir com o oxigênio atômico e formar óxido nítrico⁶:



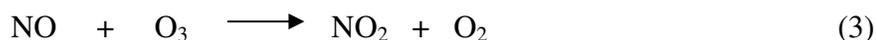
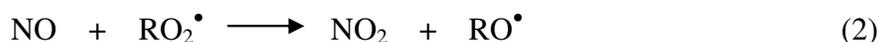
Em concentrações adequadas, o óxido nitroso, conhecido como gás hilariante, pode ser utilizado como anestésico⁷. Por sua baixa toxicidade e pela euforia que provocava, o N_2O foi usado como entorpecente, levando seus usuários, em alguns casos, à morte por hipoxia (falta de oxigênio). Atualmente, o gás é empregado como agente formador de espumas, gerando

outro problema: quando liberado para a atmosfera, reage e acaba ajudando a destruir a camada de ozônio⁸.

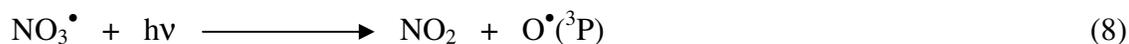
2.1.2. ÓXIDO NÍTRICO (NO)

O óxido nítrico é introduzido no ambiente, principalmente nos gases de escape dos automóveis, em consequência da alta temperatura.

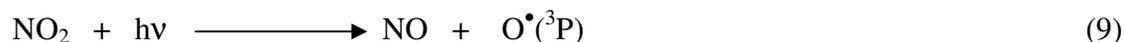
O NO puro é praticamente inofensivo, mas pode oxidar-se facilmente formando dióxido de nitrogênio através de reação com oxigênio, com ozônio e até com radicais peróxidos presentes na atmosfera⁵:

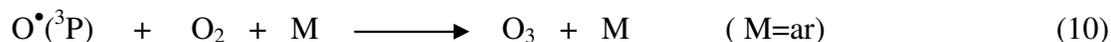


O NO também pode diminuir as concentrações de ozônio na estratosfera, contribuindo com a destruição da camada de ozônio⁶. O O₃ na estratosfera atua como filtro solar, impedindo ou reduzindo a passagem da radiação ultravioleta do sol, prejudicial à saúde humana, sendo a principal causa do câncer de pele. Na troposfera, a presença de ozônio em concentrações elevadas é prejudicial (concentrações maiores que 20-50 ppb) devido a seu alto poder oxidante, levando à formação de radicais nitrato os que por sua vez reagem rapidamente com a luz solar¹:



O ozônio é formado fotoquimicamente pela fotólise do NO₂ e por sua vez reage rapidamente com NO¹:





Estas reações resultam em um fotoequilíbrio entre NO, NO₂ e O₃.

No entanto, a degradação de compostos orgânicos voláteis (COVs, principalmente metano, isoprenos, monoterpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados como metanol e 2-metil-3-buten-2-ol. (estes são introduzidos na troposfera pelas plantas, por fontes de combustão, estocagem e transporte de combustível, por emissões industriais, etc.) leva à formação de radicais RO₂[•] e HO₂[•] que reagem com o NO oxidando-o a NO₂, que posteriormente fotólise para formar O₃¹:



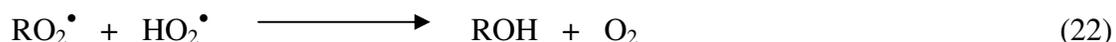
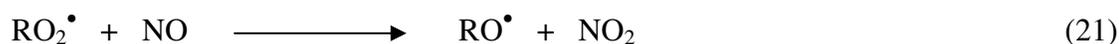
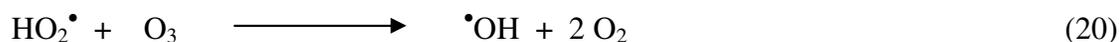
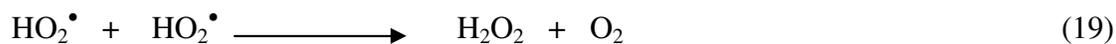
Por outro lado, a fotólise do ozônio na presença de vapor de água é a maior fonte de radicais hidroxila na troposfera (reações 12-15). Outras fontes de radicais OH são a fotólise do ácido nitroso, a fotólise do formaldeído e de outros compostos carbonílicos na presença de NO. Os radicais OH são a espécie ativa chave na troposfera reagindo com todos os compostos orgânicos exceto os clorofluorcarbonos.



Na ausência de NO, ou em concentrações muito baixas, as reações do ozônio com radicais hidroxila e peróxido contribuem para a decomposição do ozônio troposférico:



A formação fotoquímica de ozônio e a sua decomposição fotoquímica na troposfera dependem da concentração de NO e estão determinadas pela velocidade de reação dos radicais HO₂[•] e RO₂[•] com NO¹:



O óxido nítrico participa também em diversas funções biológicas como neurotransmissor e vasodilatador. Em pequenas concentrações é utilizado para tratamento da impotência.

2.1.3. DIÓXIDO DE NITROGÊNIO (NO₂)

O dióxido de nitrogênio é o vilão dos óxidos de nitrogênio. O NO₂ é um gás muito tóxico. A pessoa atingida sente imediatamente ardência nos olhos, no nariz e nas mucosas em geral. O NO₂ reage com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas provocando lesões celulares. Os epitélios (revestimentos celulares) que mais sofrem são aqueles das vias respiratórias, ocorrendo degenerações celulares e inflamações no sistema respiratório, desde o nariz até a profundidade dos alvéolos pulmonares.

Em caso de intoxicação grave, a inalação provoca edema pulmonar, hemorragias alveolares e insuficiência respiratória, causando morte. Se a exposição for aguda, porém não fatal, aparecerão: traqueítes e bronquites crônicas, efisema pulmonar (dilatação anormal dos alvéolos), espessamento da barreira alvéolo-capilar (dificuldades nas trocas gasosas que ocorrem nos pulmões: CO₂ por O₂) e broncopneumonias químicas ou infecciosas.

O dióxido de nitrogênio pode reagir também com radicais hidróxido, provenientes principalmente da água e formar ácido nítrico. Este comportamento é análogo ao do dióxido de enxofre que forma ácido sulfúrico, sendo esses dois óxidos os principais responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida⁹.

Os óxidos de nitrogênio também participam na formação do *smog* fotoquímico que é um aerosol branco, irritante aos olhos e mucosas constituído por produtos resultantes da interação de compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio, entre estes aldeídos, nitratos de alquila, ozônio e nitrato de peroxiacila (PAN)¹⁰⁻¹⁴

Como foi mostrado anteriormente (reações 12-15), a fotólise do ozônio gera radicais $\cdot\text{OH}$ que reagem com os hidrocarbonetos dando lugar à formação de radicais peroxialquila^{1,12}:



Os radicais $\cdot\text{OH}$ reagem também com aldeídos formando radicais acila e peroxiacila, que reagem posteriormente com NO_2 dando lugar ao PAN¹²:



O nitrato de peroxiacila (PAN) é um dos produtos mais tóxicos formados, atuando como reservatório de óxidos de nitrogênio devido à elevada estabilidade na temperatura da baixa troposfera¹². Sua formação aumenta consideravelmente, quando as emissões veiculares são originadas por automóveis movidos a álcool. O álcool favorece também a formação de aldeídos, preferencialmente acetaldeído^{2,15,10,16,17}.

Desta maneira, o esforço de cientistas e pesquisadores de todo o mundo tem-se concentrado na busca de alternativas para decompor esses gases, sendo a decomposição via catalítica uma alternativa promissora.

2.2. ALTERNATIVAS PARA O CONTROLE DAS EMISSÕES DE NO_x

Diante dos sérios problemas ocasionados pelos óxidos de nitrogênio, descritos no item anterior, nos últimos anos tem havido um aumento no rigor das legislações ambientais que regulam as emissões destes compostos^{18,19}. Neste contexto, a utilização de motores a diesel e motores de gasolina de queima pobre (*lean-burn*, motores que operam sob grande excesso de ar) tornou-se uma alternativa interessante devido fundamentalmente à queima mais eficiente do combustível e a diminuição significativa das emissões de CO, hidrocarbonetos (HC) e CO₂. No entanto, para estes veículos, os catalisadores de três vias convencionais, que precisam de condições ricas com menor relação ar/combustível para reduzir os NO_x, não são efetivos.

Desta maneira a diminuição das emissões de NO_x tornou-se um dos principais objetivos da pesquisa em catálise e pode ver-se refletida no aumento considerável do número de publicações, incluindo grande número de artigos de revisão e patentes publicados tanto por pesquisadores da área acadêmica como das grandes empresas de automóveis.¹⁸⁻²¹

Entre as reações mais estudadas destacam-se a redução catalítica seletiva de NO com NH₃, utilizada em plantas industriais e fontes estacionárias, a redução catalítica de NO com CO e/ou H₂, típica para o controle de emissões automotivas, a redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos, sendo o metano o mais estudado, aplicada tanto em plantas industriais como no controle das emissões automotivas e finalmente a decomposição direta de NO, que é o desafio maior já que elimina a utilização de redutores e conseqüentemente a poluição adicional associada aos outros métodos. Além disso, associado a estes métodos, tem sido estudado um grande número de catalisadores, destacando-se os de metais do grupo da platina, óxidos de Cu, Co, Ni, Ba, Fe, Ag, entre outros, óxidos tipo perovskitas, etc, suportados ou não em alumina, sílica, zeólitas e outros suportes.¹⁹

A seguir será abordada mais amplamente a decomposição direta de NO e a redução catalítica utilizando CO como agente redutor, que foram os métodos utilizados neste trabalho, e os catalisadores mais estudados em cada reação.

2.2.1. DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

A decomposição direta dos óxidos de nitrogênio é considerada a melhor técnica para remover o NO dos gases de exaustão, pois o óxido de nitrogênio é termodinamicamente

instável a baixas temperaturas (entre 293 e 973 K), se comparado ao N_2 e O_2 . O desenvolvimento de um catalisador, efetivo para a decomposição direta de NO, eliminaria o uso de agentes redutores, simplificando significativamente o processo de remoção do mesmo e diminuindo o custo do controle das emissões de NO nos diferentes processos de combustão^{22,23}.

O catalisador Cu-ZSM-5 tem apresentado a melhor atividade para a decomposição direta de NO. Na Figura 1 é mostrada a dependência da conversão de NO com a temperatura, para o catalisador Cu-ZSM-5²⁴. Os autores obtiveram um máximo na atividade do catalisador na temperatura de 823-873 K, observando a decomposição de NO em N_2 e O_2 , que é dessorvido da superfície do catalisador. Adicionalmente é observada a formação de N_2O em baixa concentração.

No entanto, a estreita janela de operação, rápida desativação na presença de vapor de água e o envenenamento em contato com SO_2 , limitam severamente a utilização prática do catalisador Cu-ZSM-5²⁴. Desde os primeiros trabalhos de Iwamoto²⁴, os catalisadores de cobre têm sido extensamente estudados, especialmente os suportados sobre zeólitas, devido à capacidade que estes materiais apresentam de dessorver oxigênio.¹⁹

Os óxidos tipo perovskita também têm sido amplamente estudados na decomposição direta de NO. Ishihara e colaboradores²⁵ pesquisaram a atividade de óxidos do tipo $LaMnO_3$, dopando com Ba e In no sítio do La e Mn, e encontraram que o óxido $La_{0,7}Ba_{0,3}Mn_{0,8}In_{0,2}O_3$ foi o catalisador mais ativo, obtendo-se para conversões de NO de 100%, 64% de N_2 e mantendo-se estável durante 12 h (Figura 2). A melhora na atividade de decomposição de NO poderia estar associada a uma fraca adsorção do oxigênio, quando estes óxidos são dopados com In e Ba. Os mesmos autores mostraram que o catalisador $La_{0,7}Ba_{0,3}Mn_{0,6}Cu_{0,2}In_{0,2}O_3$ também foi ativo na decomposição de NO mesmo na presença de H_2O , O_2 e SO_2 ²⁶. Estes óxidos apresentam uma estrutura muito estável que favorece a dessorção de grande quantidade de oxigênio da fase *bulk*¹⁹. A elevada temperatura de reação para estes catalisadores torna difícil sua utilização prática nas condições atuais dos conversores catalíticos.¹⁸

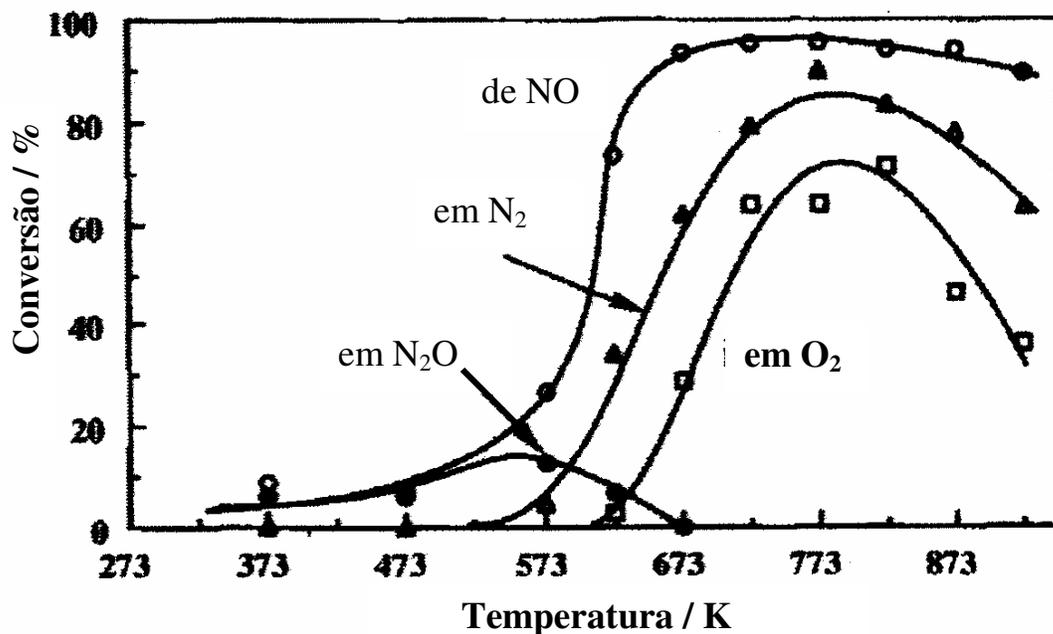


Figura 1: Dependência da decomposição de NO com a temperatura sobre o catalisador Cu-ZSM-5. Adaptada da ref. 24.

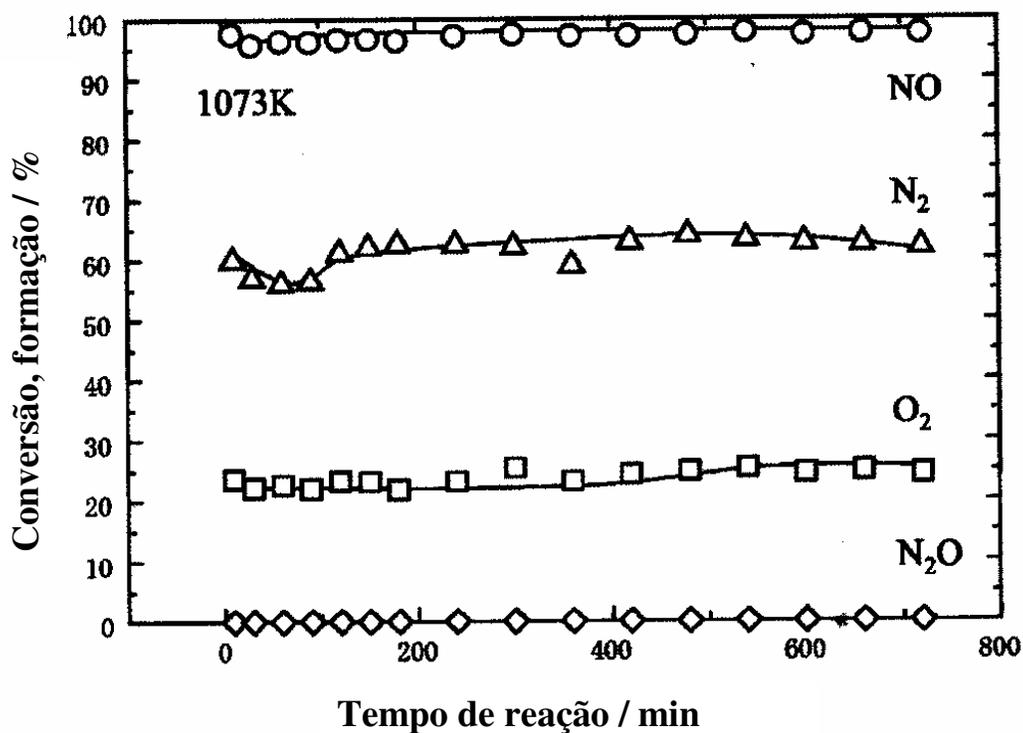


Figura 2: Conversão de NO e produção de N₂ e O₂ para o catalisador La_{0,7}Ba_{0,3}Mn_{0,8}In_{0,2}O₃ a 1073 K em função do tempo (NO: 1%; He: balance; W/F= 3 g_{cat}cm⁻³). Adaptada da ref. 25.

O Pd tem sido amplamente estudado, devido a seu baixo custo e elevada disponibilidade, em relação a Pt e ao Rh. Este elemento, em condições de operação dos catalisadores de três vias, tem alta capacidade de reduzir os óxidos de nitrogênio em presença de O₂, além de oxidar CO^{27,28} e hidrocarbonetos.

Na decomposição direta do NO, o paládio, da mesma forma que a platina, tem o inconveniente de formar quantidades significativas de N₂O além do N₂, devido principalmente à retenção do oxigênio na superfície do catalisador. Wang X. e colaboradores²⁹ estudaram a decomposição direta de NO sobre um catalisador de Pd/MgO encontrando que a baixas temperaturas a decomposição de NO leva à formação de N₂, N₂O e a acumulação de oxigênio na superfície do catalisador. Adicionalmente, a 873 K foram obtidos N₂ e O₂ em proporções estequiométricas. Naito S. e colaboradores³⁰ compararam a atividade catalítica para a decomposição direta de NO dos catalisadores Pd/SiO₂ e Pd/BeO, mostrando que, para o catalisador suportado sobre sílica, a frequência de ciclos (TOF) aumentou com o aumento do tamanho de partícula do paládio, enquanto que para o catalisador Pd/BeO o maior valor do TOF foi obtido para menores partículas de paládio, sugerindo uma interação forte do Pd com o Be. O espectro de desorção a temperatura programada mostrou que ocorreu adsorção de oxigênio na superfície. Por outro lado, Haneda M. e colaboradores³¹ concluíram que a atividade do catalisador Pd/Al₂O₃, para a decomposição direta de NO, foi afetada significativamente pelo tipo de precursor utilizado.

Para melhorar a seletividade dos catalisadores de paládio, geralmente é utilizada a incorporação de um segundo metal como W, Mo, Ag ou Au³²⁻³⁵.

Para a incorporação do molibdênio, nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido uma técnica que utiliza a ativação fotoquímica de compostos organometálicos, especialmente metal carbonilas, onde o metal encontra-se no seu menor estado de oxidação. Desta maneira, a interação do molibdênio com as partículas de paládio é facilitada devido à remoção dos ligantes CO que levam a formação de espécies metálicas em baixo estado de oxidação^{36,37}. A forte interação do Pd com o Mo e W modifica as propriedades de quimissorção do paládio levando a mudanças na atividade catalítica³⁸.

Desta maneira, tem sido estudado o comportamento de catalisadores de Pd e Pd-Mo suportados sobre alumina e zeólitas, observando-se em geral uma melhora significativa da seletividade a nitrogênio quando usado o catalisador bimetálico³⁷⁻⁴⁰. Damiani e

colaboradores⁴¹ estudaram catalisadores de Pd e Pd-Mo para a reação de decomposição de NO e observaram que os catalisadores bimetálicos apresentaram melhor comportamento que os catalisadores monometálicos de paládio. A adição de Mo originou um aumento na atividade residual e na seletividade a N₂, em relação aos catalisadores de Pd. Adicionalmente foi observado que a adição de Mo aos catalisadores de Pd favorece o desprendimento de O₂ da superfície (Figura 3).

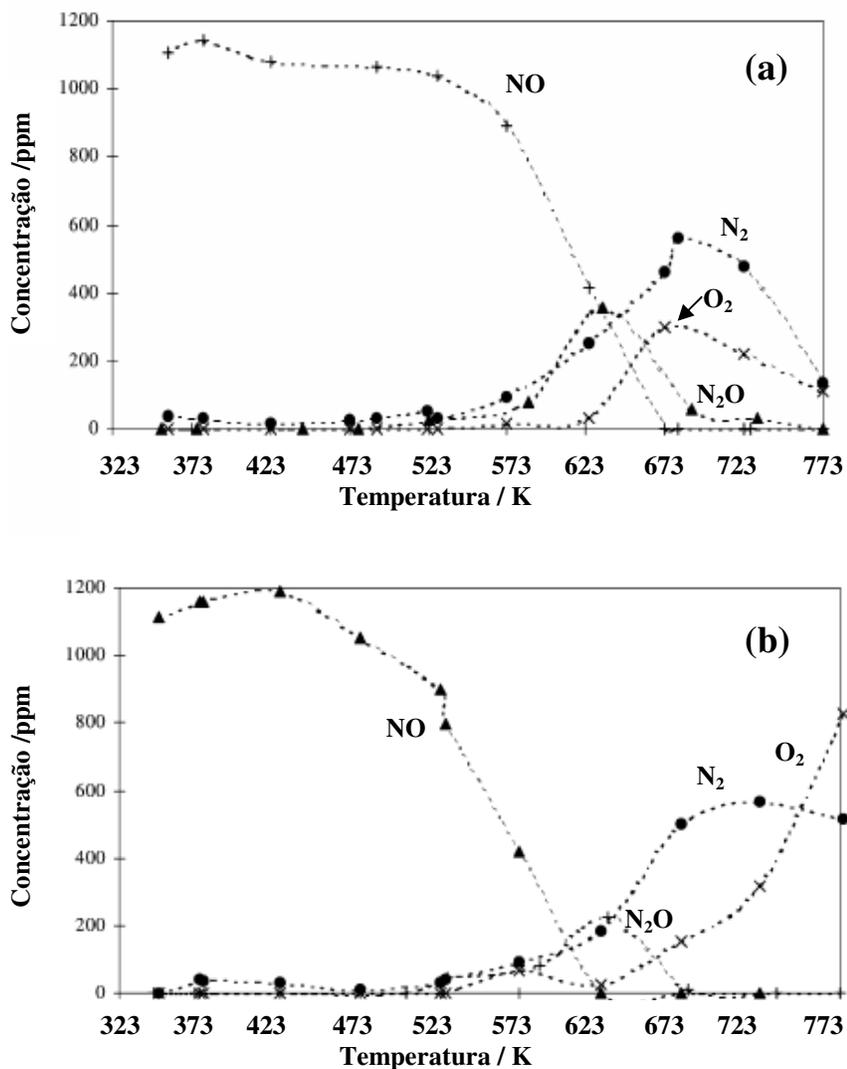
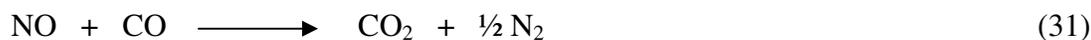


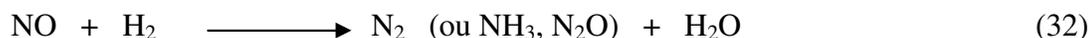
Figura 3: Dependência da decomposição de NO com a temperatura para os catalisadores Pd/Al₂O₃ (a) e PdMo/Al₂O₃ (b). SV=4. 10⁴ mol/(h mol Pd). Adaptada da ref. 41.

2.2.2. REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO

A utilização de CO como agente redutor foi uma das primeiras propostas para eliminar o NO dos gases de exaustão dos automóveis. A reação de NO com CO é uma das mais importantes reações que ocorrem nos conversores catalíticos, tendo em vista que os dois reagentes são contaminantes indesejáveis:



Na presença de hidrogênio (presente nos gases de exaustão) também pode ocorrer a seguinte reação:



Desta maneira, outros produtos além do nitrogênio podem ser obtidos nesta reação. Adicionalmente, a presença de oxigênio (presente também nos gases de exaustão, devido à carburização pobre ou à adição de ar no sistema) dificulta a redução de NO e causa a oxidação concomitante de CO ou H₂ pelo O₂ e o NO.

Apesar da reação de redução catalítica de NO com CO não ser uma reação seletiva, tem sido amplamente estudada devido a sua importância nos conversores catalíticos.

Alguns óxidos básicos foram os primeiros a serem testados na reação de oxidação de CO na presença de oxigênio e NO. Os trabalhos de Shelef e Kummer⁴² mostraram que utilizando diferentes óxidos de metais de transição suportados sobre 95 % de alumina – 5% de sílica, há uma diferença na atividade destes óxidos nas reações de CO + O₂ e na reação de CO + NO (Fe₂O₃ > CuCr₂O₄ > Cu₂O > Cr₂O₃ > NiO > Pt > Co₃O₄ > MnO > V₂O₅). Estes experimentos mostraram uma boa seletividade a N₂ e CO₂ para catalisadores de Fe₂O₃ e Cr₂O₃ suportados. Acima de 575 K, a quantidade de N₂O formado foi muito baixa, evidenciando-se a dependência desta com a proporção NO/CO na mistura reacional.

O óxido de cobre puro e suportado sobre alumina tem sido também bastante estudado. Gandhi e Shelef⁴³ compararam as velocidades de adsorção e oxidação de amostras de Cu₂O e CuO e mostraram que a velocidade de adsorção de NO sobre a amostra oxidada foi maior que sobre a amostra reduzida. Por outro lado, óxidos suportados de cobre-cromo foram reportados como efetivos nesta reação, mesmo na presença de O₂. A formação de N₂O

ocorre predominantemente para baixas conversões de NO, mas o N₂ somente é observado a altas temperaturas.²⁰

A baixa estabilidade dos óxidos metálicos na redução de NO com CO levou ao estudo de catalisadores de metais nobres suportados, sendo os metais do grupo da platina os mais estudados e em especial o ródio como o mais eficiente para dissociar o NO.

O elevado custo do ródio assim como as poucas reservas mundiais em relação à demanda requerida levou a um aumento considerável das pesquisas de outros metais que substituam o ródio e também sejam ativos nesta reação. Especial atenção tem-se dado ao paládio.

Xu e Goodman⁴⁴ analisaram o efeito do tamanho de partícula e da temperatura em catalisadores de paládio suportados sobre sílica. Estes autores reportaram que a velocidade de reação aumenta com a temperatura, obtendo-se um máximo a 580 K. Na reação de uma mistura de CO e NO (1:1) sobre um catalisador com partículas de paládio grandes, a velocidade máxima de evolução de N₂O foi alcançada em 570 K. Para o catalisador com partículas de paládio pequenas não foi observada a formação de N₂O. Desta maneira, estes autores concluíram que a formação de N₂O requer a presença simultânea de NO e nitrogênio atômico adsorvido. Adicionalmente, Valden e colaboradores⁴⁵ mostraram que clusters de paládio obtidos por impregnação em γ -alumina foram ativos para a dissociação de NO em N₂ e O₂, utilizando CO como agente redutor. Martinez-Arias e colaboradores⁴⁶ estudaram o comportamento de catalisadores de PdO/ γ -Al₂O₃ para a reação estequiométrica de CO-O₂ e CO-O₂-NO e concluíram que a dissociação de NO é favorecida sobre grandes partículas de paládio, formadas nas amostras com maiores teores de paládio (1%).

Por outro lado, Gigola e Pisanu⁴⁷ reportaram que a decomposição de NO sobre um catalisador Pd/ α -Al₂O₃ ocorre sobre partículas de paládio metálico, mas o catalisador é envenenado rapidamente devido à retenção de oxigênio. Foi testado também que pequenas partículas de paládio aumentam a atividade para a redução de NO devido à diminuição da energia de ativação aparente para a reação. Os autores acreditam que esta modificação da cinética está relacionada com a presença de interações metal-suporte, que também poderiam ser responsáveis pela maior quantidade de oxigênio que estas partículas são capazes de assimilar.

Macleod e Lambert⁴⁸ estudaram a redução de NO com CO na presença de hidrogênio para catalisadores de paládio e platina suportados sobre alumina e mostraram que o catalisador Pd/Al₂O₃ é mais ativo para redução de NOx que o catalisador de platina. Por estudos de DRIFTS foram observadas as espécies nitrato, carbonato e bicarbonato nas condições de reação utilizadas, para os dois catalisadores. No entanto, a espécie isocianato foi observada somente para o catalisador de paládio. Na Figura 4 pode-se observar os espectros de DRIFTS, obtidos para diferentes misturas de reação, para o catalisador Pd/Al₂O₃. O espectro C, obtido na presença de NO + CO + O₂, mostra bandas que correspondem a adsorção de CO nos sítios de paládio. As bandas em 2158 e 2080 cm⁻¹ são designadas às espécies Pd⁺-CO e Pd⁰-CO, respectivamente. As bandas em 1975 e 1911 cm⁻¹, correspondem ao CO ligado em ponte. Já as bandas em 2257 e 2233 cm⁻¹ correspondem à formação de isocianato sobre alumina. A presença de duas bandas de adsorção de isocianato está relacionada à existência de diferentes sítios de adsorção sobre a superfície da alumina. Também foram observadas bandas de nitrato (1558 e 1312 cm⁻¹), nitrito (1233 cm⁻¹), bicarbonato (1640, 1450, 3625 cm⁻¹) e espécies carbonato (1463 cm⁻¹).

Adicionalmente, a curva D, correspondente à reação CO + NO + H₂, mostra um pequeno ombro em 1611 cm⁻¹ atribuído à deformação de NH₃ adsorvido. Os autores observaram também as bandas em 3220 e 3170 cm⁻¹ designadas ao estiramento N-H da amônia, comprovando que a hidrólise do isocianato dá lugar à formação de amônia. Cant e colaboradores⁴⁹ também investigaram a reação CO + NO + H₂ para catalisadores de Pt, Pd e Rh suportados em SiO₂, comprovando que a reação inicial do hidrogênio leva à formação de NH₃ e H₂O e posterior formação de HNCO a mais alta temperatura. Estes mesmos autores⁵⁰ estudaram a reação NO + CO na presença de água para catalisadores de Pt suportados sobre SiO₂ e Al₂O₃ e observaram a formação de HNCO e NH₃ gasosos na superfície da platina. Para a sílica, a quantidade de HNCO formado foi maior que 50% enquanto que para a alumina não foi observada a formação deste produto. Para o catalisador Pd/SiO₂, neste mesmo sistema, foi observada tanto a formação de HNCO como de NH₃, mas em concentrações muito menores que as encontradas para o catalisador Pt/SiO₂. Esta diferença é explicada em termos da atividade relativa dos dois metais, Pt e Pd, nas reações envolvidas. Pd/SiO₂ é considerado mais ativo que Pt/SiO₂ para a reação de NO + CO, mas significativamente menos ativo para a reação de CO + H₂O. Devido a isso, o catalisador

Pd/SiO₂ gera uma menor relação de átomos de H superficiais por átomos de N, levando à menor formação de produtos contendo NH. No caso da alumina ocorre a hidrólise completa do HNCO a NH₃.

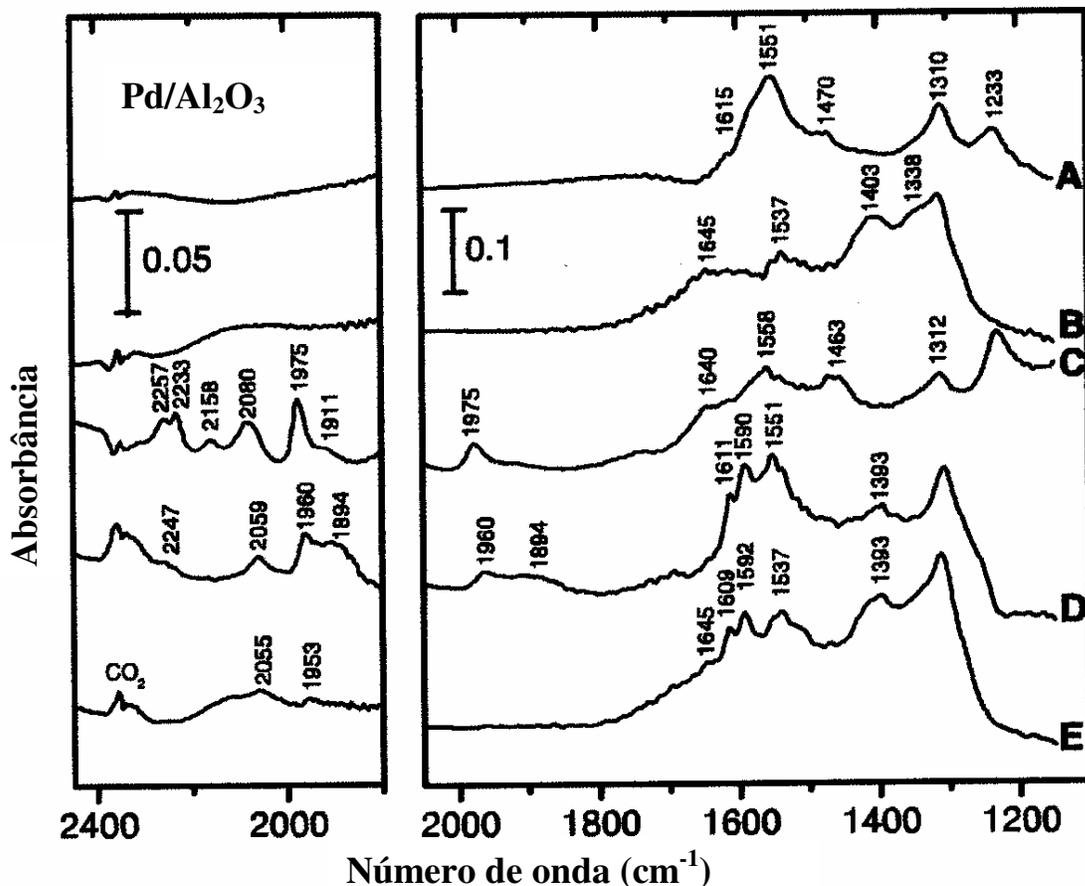


Figura 4: Espectro DRIFTS para o catalisador Pd/Al₂O₃ a 423 K na presença de: A) 500 ppm NO + 5% O₂; B) 4000 ppm H₂ + 500 ppm NO + 5% O₂; C) 4000 ppm CO + 500 ppm NO + 5% O₂; D) 1000 ppm H₂ + 3000 ppm CO + 500 ppm NO + 5% O₂ e E) 3000 ppm H₂ + 1000 ppm CO + 500 ppm NO + 5% O₂. Adaptada da ref. 48.

Com o intuito de aumentar a atividade e seletividade dos catalisadores de Pd, têm sido estudados outros metais que atuam como promotores. Hirano e colaboradores⁵¹ mostraram recentemente que há uma formação de compostos intermetálicos nos catalisadores Pd-In/SiO₂ e Pd-Pb/SiO₂ e que estes compostos causam um drástico aumento da velocidade de formação de N₂O resultante da reação de redução de NO com CO. Schmal e colaboradores⁵² estudaram a reação de redução de NO com CO para catalisadores de Pd, Mo e Pd-Mo (0,9% Pd, 7,5% Mo) suportados sobre γ -Al₂O₃. Para o catalisador bimetálico foi observada a

formação de uma monocamada de espécies de óxido de molibdênio, depositada na superfície da alumina e nas partículas de paládio dispersas no suporte. O aumento do conteúdo de Mo, favoreceu a formação de cristais de MoO_3 que a baixa temperatura e na presença de partículas de paládio é reduzido a Mo^{+4} , favorecendo a formação de partículas bimetálicas. Os resultados de TPD no mesmo trabalho, mostraram que a presença da monocamada de Mo favorece a formação de N_2 e reduz a produção de N_2O . Neste caso, também foi observada a formação de espécies isocianato para o catalisador bimetálico de Pd-Mo, observando-se uma banda em 2230 cm^{-1} que não desaparece depois de purgar com Ar.

2.3. MATERIAIS UTILIZADOS COMO SUPORTE

O desenvolvimento de materiais com elevada área específica, alta estabilidade térmica e hidrotérmica, resistência mecânica, etc., é objeto de estudo, tendo em vista que essas propriedades são desejadas para o uso destes materiais como suportes de catalisadores.

A seguir, serão desenvolvidos alguns aspectos relacionados com os materiais inorgânicos utilizados como suportes dos catalisadores neste trabalho.

2.3.1. ALUMINA E SÍLICA

A alumina é um dos materiais mais utilizados como suporte de catalisadores. Pode existir em uma grande variedade de microestruturas, sendo as formas γ e η as mais comuns. A γ -alumina é obtida pela desidratação térmica da boemita, $\text{AlO}(\text{OH})$, perto dos 673 K, mas a temperaturas mais altas são geradas outras fases (δ, α). Adicionalmente, a desidratação da bayerita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, leva à obtenção de η -alumina.

Na superfície da alumina podem ser encontrados diferentes tipos de grupos hidroxila devido à diferente coordenação dos átomos de alumínio (tetraédrica ou octaédrica). A alumina também tem caráter anfótero e dependendo do grau de desidroxilação da superfície podem ser gerados sítios ácidos ou básicos de Lewis. Além disso, a presença de defeitos na estrutura, pode levar a um aumento da acidez de Lewis⁵³.

O número de grupos hidroxila na superfície da alumina é estimado considerando a densidade de grupos OH em várias fases cristalográficas para a alumina completamente

hidratada. Para a alumina γ e η , a fase (111) contém aproximadamente 14,5 grupos OH/nm², a fase (110) 9,3 e a fase (100) 12,5.

A escolha de uma estrutura ou outra depende da reação a ser estudada. Por exemplo, a γ -alumina é utilizada como suporte de catalisadores para reação de reforma, já a η -alumina que possui uma maior acidez, por ter maior densidade de Al³⁺ em sítios tetraédricos⁵⁴, é utilizada como suporte de catalisadores que promovem reações de caráter ácido, como a isomerização de olefinas⁵⁵. Durante a preparação de catalisadores suportados, as características ácidas da superfície, também podem ser um fator determinante para conseguir a impregnação da fase ativa na superfície do suporte.

A sílica é também um material muito utilizado como suporte de catalisadores. A forma mais usual da sílica é a sílica sintética (SiO₂) amorfa e suas propriedades superficiais são determinadas pela natureza dos grupos silanol, Si-OH, presentes na superfície⁵⁵. O número de grupos silanóis de uma sílica completamente hidratada é de aproximadamente 4,9/nm². Para uma sílica aerosil, este número se encontra em torno de 3/nm². Depois da ativação a 723 K, o número de grupo silanois diminui para 1,2 – 1,5/nm².⁵³

Na superfície da sílica os sítios ácidos/base de Lewis somente aparecem após a ativação a elevadas temperaturas, a acidez de Brønsted é baixa e os grupos siloxano (Si-O-Si) são pouco reativos⁵⁶. Neste contexto, a superfície da sílica pode ser modificada quimicamente substituindo os grupos hidroxila da superfície por outros grupos funcionais, com o intuito de alterar suas propriedades como adsorvente, estudar detalhes da estrutura da superfície ou alterar a acidez, entre outras propriedades.

Uma das formas de modificar a superfície de sílicas é através do uso de reações de enxerto (*grafting*). Com esse método de síntese é possível combinar as características desejáveis das sílicas comercialmente disponíveis, como área específica, porosidade e granulometria, com a funcionalidade química da superfície dos outros óxidos⁵⁷⁻⁵⁹. Portanto, as propriedades físicas originais da matriz sílica não devem ser profundamente alteradas, visto que, admite-se que as reações de enxerto devem produzir monocamadas de óxido disperso, isto é, filmes bidimensionais dos óxidos enxertados na superfície da sílica.

A modificação química da superfície de sílica pelo método enxerto pode ser descrita, de maneira simplificada, através de duas reações: a) reação dos grupos silanóis da superfície da sílica com o reagente precursor do óxido metálico a ser enxertado, que pode ser um

alcóxido ou haleto. Em geral, os alcóxidos são preferidos pois, embora menos reativos, não deixam resíduos de haletos no catalisador, que possam resultar em efeitos inibidores dos processos catalíticos⁶⁰ e b) reação de hidrólise do alcóxido imobilizado. Nesta reação a superfície se apresenta como um reagente, disponibilizando seus grupos hidroxila para enxertar uma espécie neutra através de uma ligação essencialmente covalente.⁶¹

Para o caso de óxido de alumínio disperso sobre sílica, as reações de enxerto estão representadas pelas equações 33 e 34:



onde R representa um grupo orgânico.

A modificação da sílica, através de reações de enxerto com vários óxidos inorgânicos, tem sido extensivamente utilizada na obtenção de novos materiais com propriedades adsorventes^{62,63}, sensores eletroquímicos^{64,65} e catalisadores⁶⁶⁻⁶⁸. Em geral, os óxidos de alumínio, titânio e zircônio, enxertados na superfície da sílica, aumentam a acidez da superfície e propiciam melhores resultados em alguns processos catalíticos^{57,59,69,70}. Adicionalmente, melhoram a estabilidade química e térmica dos catalisadores^{71,58,68}. A presença de óxido de titânio, além de aumentar a acidez da superfície, pode produzir um aumento na densidade eletrônica de catalisadores metálicos dispersos⁷².

Outros métodos de síntese de sílica modificada com óxidos metálicos têm sido propostos, como por exemplo, a deposição física de precursores metálicos, seguida de calcinação⁶⁹. Entretanto, no caso de óxido de alumínio disperso sobre sílica, observou-se a formação de aglomerados de alumina, que resultam em bloqueio parcial dos poros originais da matriz sílica. Esse fechamento dos poros ocorre porque, nas sínteses que envolvem calcinação com reações no estado sólido, a dispersão dos óxidos imobilizados é menor do que a obtida pelo método enxerto.

Entretanto, já foi relatado que o fechamento parcial dos poros também pode ser alcançado a partir de sucessivas reações de enxerto, que resultem em múltiplas camadas de óxido de alumínio disperso. Foi observado que, a partir de sucessivas reações de enxerto de

óxido de alumínio sobre sílica, foi possível incorporar até 35% de alumínio, com significativo fechamento dos poros⁷³.

2.4. NOVOS MATERIAIS INORGÂNICOS COMO SUPORTES DE CATALISADORES.

A busca de novos materiais que reúnam propriedades desejáveis como acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica, elevada área específica é importante. A seguir alguns desses materiais serão discutidos.

2.4.1. MCM-41

A descoberta das peneiras moleculares do tipo MCM-41⁷⁴ tem despertado um considerável interesse dos pesquisadores nas áreas de ciência dos materiais, catálise, adsorção, entre outras⁷⁵⁻⁸⁰. Estes materiais têm sido considerados excelentes suportes para metais em sistemas catalíticos, devido a sua alta estabilidade térmica, alta área específica e volume de poro.

A MCM-41 é um material mesoporoso com diâmetro de poro entre 2 e 10 nm⁷⁴. Segundo a classificação do tamanho de poro, substâncias microporosas são as que apresentam poros entre 0,3 e 2 nm, as mesoporosas têm poros entre 2 e 50 nm e as substâncias com poros maiores de 50 nm são consideradas macroporosas⁵⁴.

Dependendo das características texturais de cada tipo de material, será obtido um dos tipos de isotermas de adsorção-dessorção apresentadas na Figura 5. A isoterma do tipo I é típica de adsorção nos microporos, a do tipo II representa a adsorção em multicamadas sobre uma superfície não porosa, já as do tipo III e V são características de interações fracas sólido-gás. A isoterma do tipo IV é frequentemente encontrada no estudo de catalisadores heterogêneos, sua forma é característica da adsorção em multicamadas acompanhada da condensação capilar nos mesoporos. Por outro lado quando a superfície adsorbente não porosa é energeticamente uniforme, a isoterma encontrada apresenta a forma da isoterma do tipo VI. No caso da MCM-41, é obtida uma isoterma de tipo IV, que é característica deste tipo de estrutura, como será analisado posteriormente no item 4.1.2.

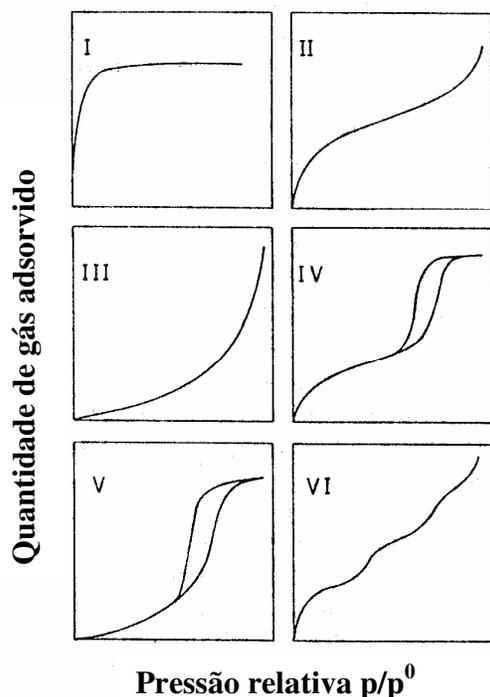


Figura 5: Tipos de isotermas de adsorção.⁵⁴

A MCM-41 apresenta um arranjo hexagonal de poros uniformes. O difratograma característico deste tipo de estrutura é mostrado na Figura 6a. Um primeiro pico muito intenso é observado a baixos ângulos ($2,40^\circ 2\theta$) e outros três, menos intensos, a maiores ângulos ($3,96^\circ$, $4,53^\circ$ e $5,97^\circ 2\theta$), correspondentes às difrações nos planos (100), (110), (200) e (210), respectivamente, que comprovam o arranjo hexagonal de poros paralelos⁸¹. A perda de organização da estrutura é comprovada pela diminuição da intensidade dos picos no difratograma (Figura 6b).

Adicionalmente, têm sido publicados alguns artigos que mostram a possibilidade de modificar superfícies ricas em grupos hidroxila utilizando a reação de enxerto (*grafting*) com alcóxidos^{73,82,83}, de maneira que o grau de cobertura da superfície é controlado pela quantidade de alcóxido utilizada. A dispersão de óxidos metálicos, tais como Al_2O_3 ou ZrO_2 , na superfície destes materiais pode melhorar consideravelmente a estabilidade térmica dos mesmos⁷⁹.

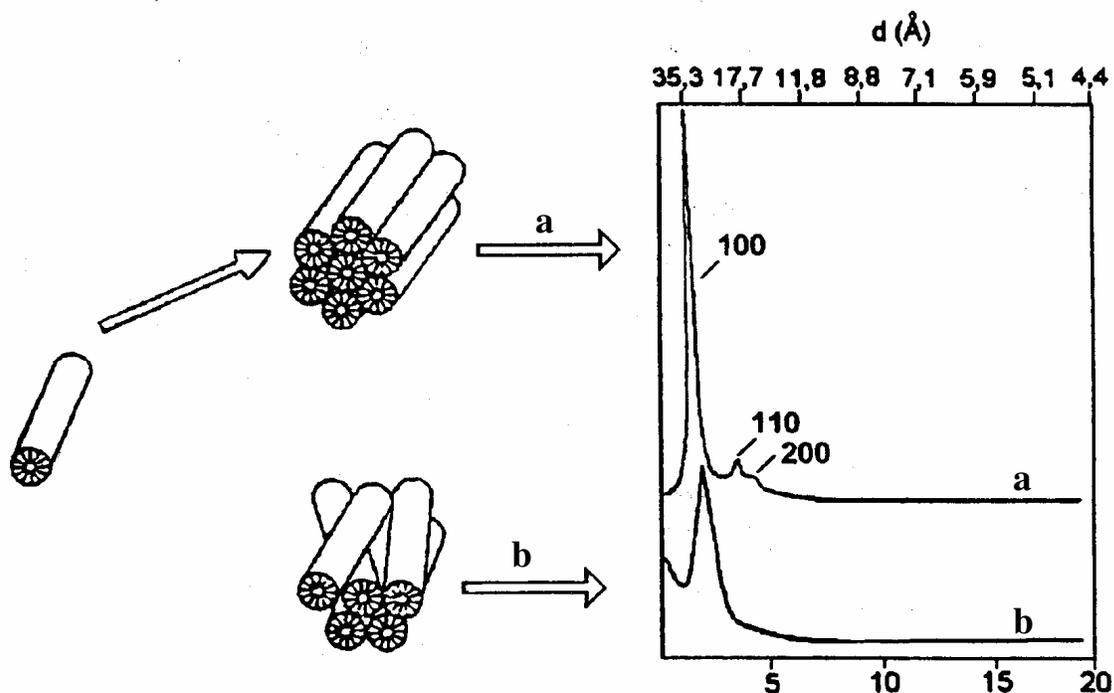


Figura 6: Difratoograma de RX e estrutura característica da MCM-41. Adaptada da ref. 81.

Além de utilizar a reação de enxerto e dispersar o metal na superfície destes materiais mesoporosos, o metal também pode ser incorporado na estrutura. O alumínio pode ser introduzido na estrutura da MCM-41⁸⁴ gerando uma carga que poderá ser compensada por diferentes cátions⁸⁵. Dessa maneira, novas famílias (aluminosilicatos, titanossilicatos, germanossilicatos, ferrissilicatos, etc.) são obtidas por incorporação ou substituição de cátions na estrutura, gerando sistemas muito interessantes, devido à presença de novos centros ativos com propriedades redox ou diferente força ácida. Sendo assim, a introdução na estrutura de íons metálicos, selecionados cuidadosamente, pode ajudar na sintonia entre a atividade e a seletividade⁸⁶.

Trabalhos utilizando sílica mesoporesa MCM-41 contendo Zn e Al ([Zn]-MCM-41 e [Al]-MCM-41) mostraram que estes catalisadores foram efetivos na alquilação de tolueno⁸⁴. Chen e Lu⁸⁵ relataram alta atividade catalítica para vanadosilicato mesoporoso ([V]-MCM-41) na reação de oxidação do benzeno. Catalisadores de paládio suportados na MCM-41 foram também utilizados na hidrogenação de aromáticos^{75,87,88} e hidrogenação em fase líquida⁸⁹. Adicionalmente, Long e Yang^{76,90,91} encontraram que catalisadores obtidos a partir

da incorporação de Cu^{2+} , Rh^{+2} e Fe^{3+} na estrutura da [Al]-MCM-41 foram efetivos para a redução catalítica seletiva de óxido nítrico com etileno, propileno e NH_3 , respectivamente. Os mesmos autores foram os primeiros em estudar a redução seletiva de NO com hidrocarbonetos na presença de oxigênio utilizando um catalisador de platina suportada sobre MCM-41. As maiores atividades foram obtidas quando foram usados C_2H_4 ou C_3H_6 como agentes redutores. A presença de H_2O e SO_2 neste catalisador Pt/MCM-41 não causou a desativação do mesmo⁹².

2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores é fundamental para poder explicar e prever algumas das suas principais propriedades: atividade, seletividade e estabilidade.

A seguir serão abordados alguns aspectos relacionados com as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho aplicada ao estudo da adsorção de NO e CO, Redução a Temperatura Programada (TPR) e Quimissorção de hidrogênio, enfatizando a aplicação das mesmas para a caracterização de catalisadores de Pd e PdMo suportados.

2.5.1. ADSORÇÃO DE CO E NO POR INFRAVERMELHO

Uma das aplicações mais comuns da Espectroscopia no Infravermelho em catálise é identificar espécies adsorvidas e estudar a forma em que estas espécies estão quimissorvidas na superfície do catalisador. A adsorção de moléculas sonda, como NO e CO, proporciona uma informação valiosa sobre os sítios de adsorção que estão presentes no catalisador.

A interação destas moléculas com os átomos e íons do metal permite deduzir a natureza do sítio de adsorção e a estrutura das espécies adsorvidas, assim como facilita a compreensão dos fenômenos que ocorrem na superfície do catalisador.

Os orbitais moleculares do NO e CO são muito semelhantes. NO tem um elétron a mais que o CO, que se encontra em um orbital antiligante π^* . Ambas moléculas formam ligação σ com os óxidos da superfície, através da doação de um par de elétrons do N ou C para um orbital vazio do metal. Adicionalmente, elétrons provenientes de orbitais d cheios do metal, podem migrar para o orbital antiligante π^* (do CO ou NO). Este fenômeno é conhecido como retrodoação π . A forma como o NO ou CO se liga na superfície do cátion, depende da carga e da simetria de coordenação do cátion do metal. A retrodoação π leva a

um aumento da ordem de ligação da ligação M – CO (ou NO) e enfraquece a ligação N≡O ou C≡O, e isso diminui a frequência no infravermelho^{101,102}. Dessa forma, ligantes CO (ou NO) terminais ou em ponte podem ser distinguidos por IV.

Noronha e colaboradores¹⁰³ estudaram a adsorção de CO e NO sobre catalisadores de Pd e Mo suportados em alumina. Na Figura 7 são mostrados os espectros de adsorção de CO obtidos a temperatura ambiente para uma pressão de 30 torr de CO das amostras previamente reduzidas. Na curva b é mostrado o espectro para o catalisador de Mo, observando-se uma banda em 2191 cm⁻¹, atribuída a adsorção de CO sobre óxido de Mo parcialmente reduzido. Também são mostrados os espectros para catalisadores de Pd preparados a partir de diferentes precursores [(Cl) correspondente a PdCl₂ e (N) para Pd(NO)₃]. Para o catalisador Pd/Al₂O₃ (Cl) foram observadas duas bandas, em 1945 e 2082 cm⁻¹, correspondentes ao CO ligado ao Pd nas formas ponte e linear, respectivamente. Já para o catalisador Pd/Al₂O₃ (N) foram observadas duas bandas de intensidade muito baixa (curva e) em 2074 e 1973 cm⁻¹, provavelmente devido à baixa dispersão deste catalisador (6%). O espectro obtido para o catalisador bimetálico Pd-Mo/Al₂O₃ (Cl) (curva d) é análogo ao do catalisador Pd/Al₂O₃ (Cl) (curva c), observando-se uma mudança nas intensidades das bandas e o aumento da intensidade da banda em 2196 cm⁻¹, que corresponde com a adsorção de CO sobre óxido de Mo parcialmente reduzido. A intensidade desta banda (2196 cm⁻¹) é maior que no catalisador Mo/Al₂O₃ (curva b), evidenciando a presença de maior quantidade de partículas de óxido de Mo reduzido na presença de Pd e confirmando a existência de uma interação entre os dois metais. A relação CO linear/ponte aumentou na presença de MoO₃. Este resultado foi atribuído ao efeito de diluição do Pd na presença de MoO₃. Para o catalisador bimetálico Pd-Mo/Al₂O₃ (N) (curva f) apenas foi observada a banda em 2196 cm⁻¹ correspondente a adsorção de CO sobre óxido de molibdênio parcialmente reduzido. Esta banda é observada independentemente do precursor utilizado, sendo que sua intensidade aumenta consideravelmente nos catalisadores bimetálicos, confirmando a existência de uma interação entre paládio e o óxido de molibdênio.

Damiani e colaboradores⁴¹ estudaram também a adsorção de CO sobre catalisadores de Pd e Pd-Mo suportados em alumina. Foram observadas bandas em 2094 e 1975 cm⁻¹, atribuídas à adsorção de CO linear e multiplamente coordenado sobre o paládio, respectivamente. Também foi observada uma banda em 2105 cm⁻¹, atribuída a Pd²⁺ - CO e

outras bandas a baixas frequências relativas a espécies adsorvidas na forma de ponte sobre os planos (100) e (111) do paládio.

O espectro obtido, por esses autores, para o catalisador bimetálico de Pd Mo⁴¹ mostrou as mesmas bandas que para o catalisador monometálico de Pd, observando-se um pequeno deslocamento (apenas de 3 cm⁻¹) para menores números de onda, explicado pelos autores como um aumento da densidade eletrônica, que provoca uma diminuição na força da ligação C – O devido a uma maior retrodoação π de elétrons do Pd ao C. É evidente, também neste caso, a mudança na relação CO linear/CO ponte. Estes autores¹⁰⁴ determinaram a abundância relativa de espécies de Pd, a partir das intensidades de algumas bandas, e obtiveram um resultado que sugere que o Pd foi parcialmente coberto por espécies de Mo e devido a isso há uma diminuição das espécies multiplamente coordenadas sobre o Pd. Quando a superfície de Pd exposto diminui, a adsorção de CO adsorvido linearmente é favorecida. Este resultado também foi comprovado utilizando a técnica de quimissorção de H₂.

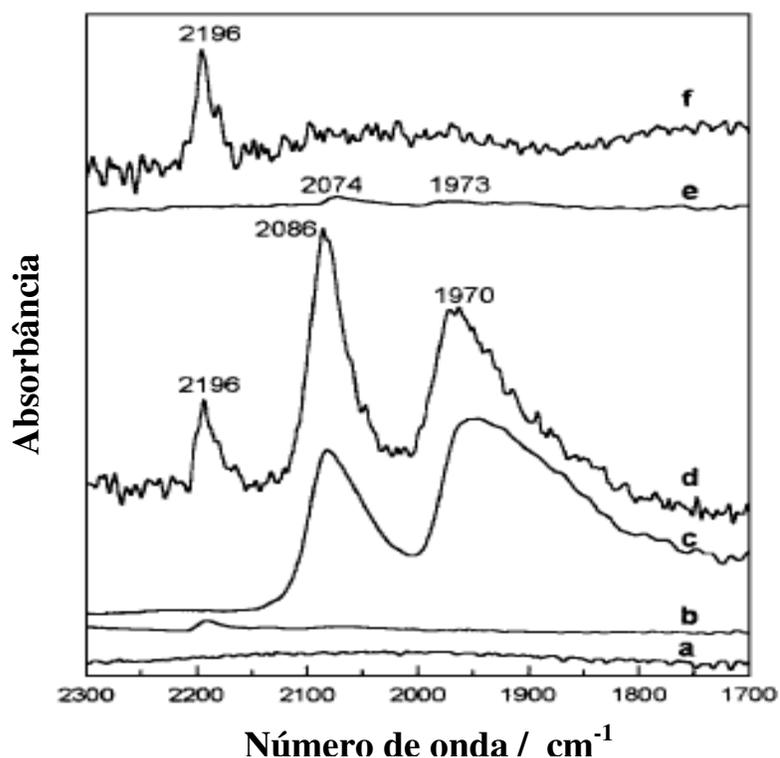


Figura 7: Espectro de Infravermelho de CO adsorvido sobre a) Al₂O₃, b) Mo/Al₂O₃, c) Pd/Al₂O₃ (Cl), d) Pd–Mo/Al₂O₃ (Cl), e) Pd/Al₂O₃ (N), e f) Pd–Mo/Al₂O₃ (N). Adaptada da Ref. 103.

Já o trabalho de Sica e colaboradores³⁸ mostrou que com a incorporação de Mo ocorre uma diminuição das intensidades das bandas de adsorção do CO linear e ponte, sendo a diminuição da intensidade da banda correspondente às espécies multiplamente coordenadas mais acentuada (Figura 8). Também foi observado, ao contrário do trabalho acima, um deslocamento de todas as bandas para maiores números de onda, sugerindo que a adsorção de CO sobre Pd, na presença de Mo, é mais fraca. Este efeito foi explicado pela mudança nas propriedades eletrônicas do Pd, devido à presença de espécies de Mo reduzidas. Os autores relataram estudos teóricos, suportados por técnicas experimentais, realizados por outros pesquisadores que comprovaram a existência de uma pequena transferência de carga negativa dos átomos de Pd para o substrato. Foi comprovado também que há uma diminuição da população de elétrons na banda d do Pd ($\text{Pd}(4d) \rightarrow \text{Pd}(5s,5p)$) devido a um processo que movimenta os elétrons na interfase Pd-W levando a um aumento da força da ligação metal-substrato. Como consequência, a banda de valência 4d é deslocada para maiores energias, longe dos orbitais $2\pi^*$ do CO. Este comportamento afeta o processo de retrodoação π e enfraquece a ligação Pd-CO.

É importante salientar que, nesse mesmo estudo³⁸, o método de preparação utilizado garante que ocorra uma interação entre os átomos de Pd e as espécies de Mo reduzidas. Nesta tese, a incorporação do Mo também foi realizada utilizando a ativação fotoquímica de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$.

Analisando-se a adsorção de NO sobre catalisadores de Pd³⁸, observam-se duas bandas importantes, uma em 1735 cm^{-1} , correspondente ao NO adsorvido linearmente sobre o Pd e outra banda mais larga e menos intensa na região entre $1630\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao NO ligado em ponte. Outras bandas menos importantes podem aparecer em 1430 e 1228 cm^{-1} devidas à formação de carbonatos na superfície da alumina. Essas espécies são formadas por um processo de oxidação, que ocorre pela adição de NO à superfície contaminada com carvão residual proveniente da prévia adsorção de CO. A adsorção de NO para os catalisadores de Pd e Pd-Mo é mostrada na Figura 9.

Com a adição de Mo (Figura 9b) a intensidade das bandas de NO adsorvido linearmente e em ponte sobre o Pd diminuíram, confirmando que as propriedades de quimissorção do Pd são alteradas pela interação com o Mo. Neste caso, o deslocamento das

bandas para maiores números de onda foi menos pronunciado que o observado na adsorção de CO.

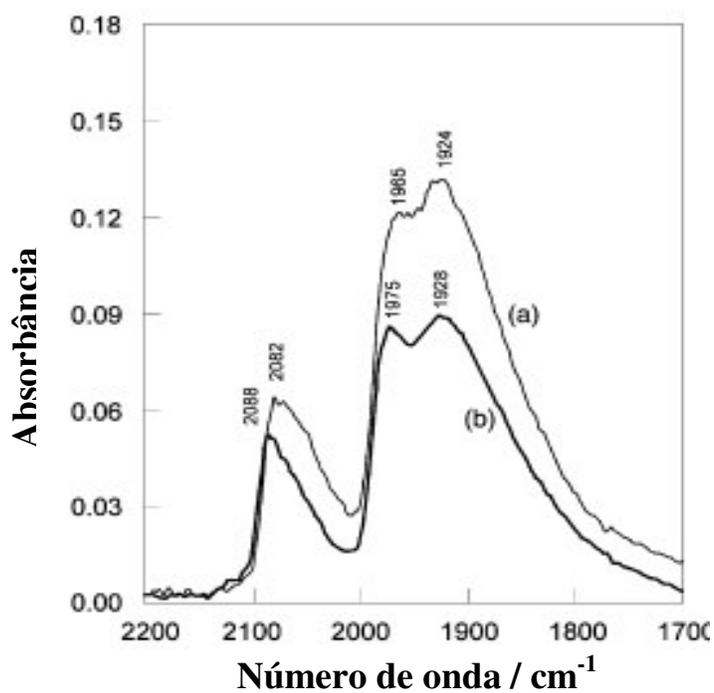


Figura 8: Espectro FTIR de CO adsorvido sobre a) Pd/ γ -Al₂O₃ e b) Pd-Mo/ γ -Al₂O₃.³⁸

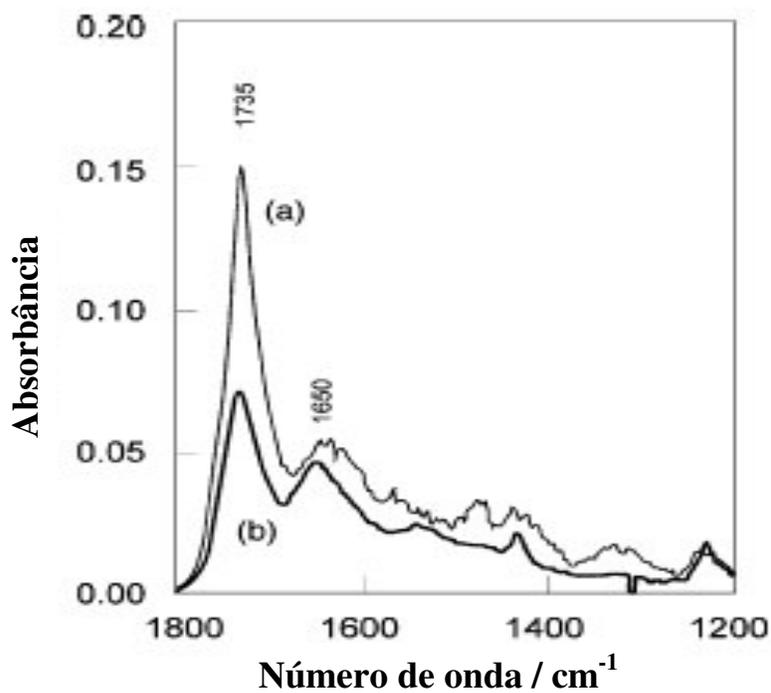


Figura 9: Espectro FTIR de NO adsorvido sobre a) Pd/ γ -Al₂O₃ e b) Pd-Mo/ γ -Al₂O₃.³⁸

Hirano e colaboradores⁵¹ também estudaram a adsorção de NO e CO para catalisadores de Pd suportados em sílica observando as mesmas bandas encontradas para os catalisadores suportados em alumina (Figura 10). A Figura 10A mostra a adsorção de CO sobre o catalisador Pd/SiO₂ onde a banda em 2080 cm⁻¹ foi atribuída à espécie linear e a banda em 1984 cm⁻¹ à espécie CO ligada em ponte. No caso do NO (Figura 10B), foram observados também dois picos, um em 1725 cm⁻¹ e outro em 1645 cm⁻¹, correspondentes ao NO ligado ao Pd na forma linear e ponte, respectivamente.

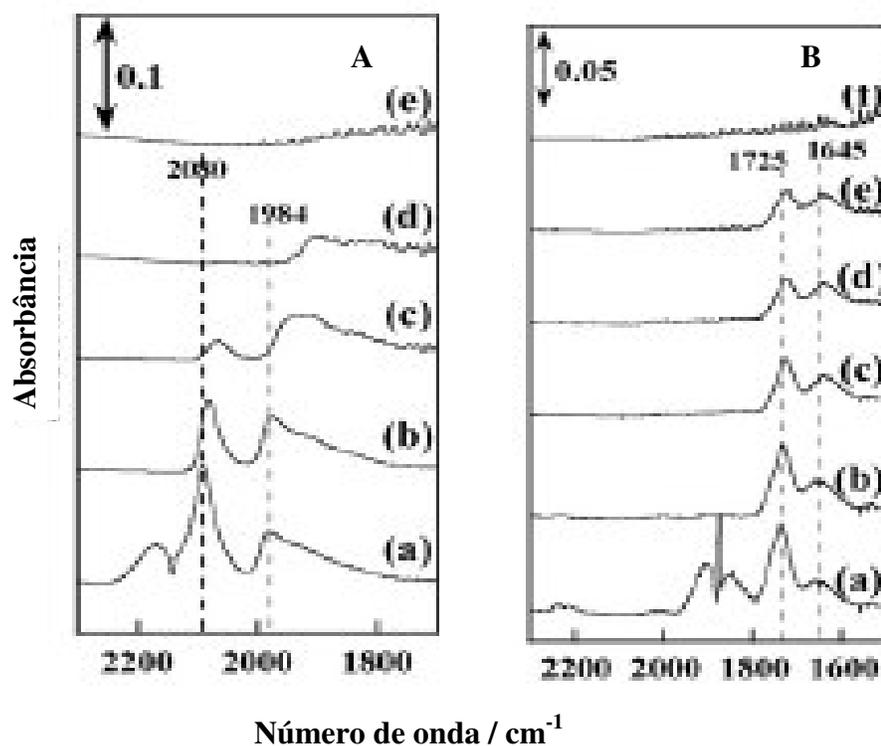


Figura 10: Espectro IVTF de CO adsorvido sobre o catalisador Pd/SiO₂ (A): a) temperatura ambiente, b) evacuado a temperatura ambiente, c) 373 K, d) 473 K, e) 573 K e NO adsorvido sobre o catalisador Pd/SiO₂ (B): a) temperatura ambiente, b) evacuado a temperatura ambiente, c) 323 K, d) 373 K, e) 423 K, f) 473 K. Adaptada da ref. 51.

2.5.2. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A técnica de redução a Temperatura Programada (TPR) é muito utilizada para a caracterização de catalisadores. Durante o experimento, as espécies oxidadas são reduzidas, ao mesmo tempo em que a temperatura é aumentada de forma programada.

O perfil de TPR obtido consiste em uma série de picos. Cada pico representa um processo de redução diferente, envolvendo uma espécie química em particular. A posição do pico é

determinada pela natureza química e pelo ambiente químico de cada componente e a área do pico reflete a concentração de cada componente presente no sólido^{54,105}. Dessa forma, é possível obter informação sobre o estado de oxidação das espécies reduzíveis presentes no catalisador, o grau de redução (conteúdo real de espécies reduzidas no catalisador) e o tamanho das partículas metálicas, assim como informação sobre possíveis interações entre os metais em um catalisador bimetálico.

Schmal e colaboradores⁵² estudaram a reação de redução catalítica de NO com CO para catalisadores de Pd (0,97% Pd) e PdMo (0,90% Pd, 7,49% Mo) suportados em alumina. Dos perfis de TPR obtidos pelos autores para os diferentes catalisadores (Figura 11), pode-se observar que o paládio é facilmente reduzido a temperatura ambiente, sendo obtido também um pico de desorção a 320 K, que corresponde à decomposição do hidreto de paládio. A formação do hidreto acontece quando existe a presença de aglomerados de Pd, sendo que o tamanho do pico negativo, correspondente com sua decomposição, está relacionado com o tamanho das partículas de Pd presentes no catalisador¹⁰⁴.

Para o catalisador bimetálico pode-se observar que a presença de Pd modifica o perfil de redução do Mo, levando o pico de redução de 753 para 497 K. Isso indica que o Pd facilita a redução do óxido de Mo e sugere que o Pd pode interagir com as espécies de Mo para formar um composto bimetálico⁵². Tonetto e Damiani¹⁰⁴ observaram um comportamento similar para catalisadores de Pd (0,82% Pd) e PdMo (0,45-1 %Pd, 0,74-0,87 % Mo), obtendo-se, nos catalisadores bimetálicos, um consumo adicional de H₂ entre 353-473 K, que poderia ser devido a partículas de óxido de paládio altamente dispersas, que se reduzem acima de 373 K ou à redução parcial de espécies MoO_x, causada pela interação com o Pd. Outra possível explicação poderia ser a formação de um bronze, ocasionado pelo *spillover* de hidrogênio do Pd em direção ao MoO₃. Esse processo pode ser representado pela equação:



Sendo a estequiometria mais estável do bronze, H_{1,6}MoO₃.⁴¹

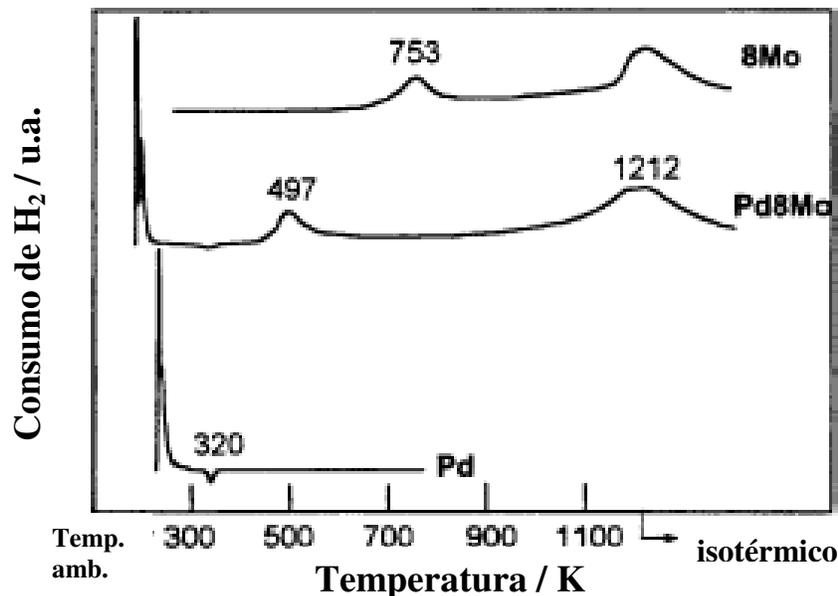


Figura 11: Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores 8Mo e Pd8Mo. Adaptada da ref.52.

Os perfis de TPR podem ser afetados por diferentes fatores como, por exemplo, o tipo de precursor utilizado para depositar a espécie ativa na superfície do suporte, o método de preparação do catalisador e a temperatura do pré-tratamento, entre outros. Konopny e colaboradores¹⁰⁶ estudaram a influência da temperatura de oxidação para catalisadores de Pd/Al₂O₃ OR (previamente oxidados e depois reduzidos), utilizando a técnica de redução a temperatura programada (Figura 12). No gráfico pode-se observar, primeiro, a presença de um pico positivo (correspondente a redução de PdO) e outro negativo (devido a decomposição do hidreto de Pd), usualmente encontrados nos TPR de catalisadores de Pd, e segundo, a mudança no tamanho do pico de redução em função da temperatura de oxidação, utilizada como pré-tratamento para a análise de TPR. Isso mostra claramente que quando é utilizada uma maior temperatura de oxidação consegue-se oxidar maior quantidade de Pd.

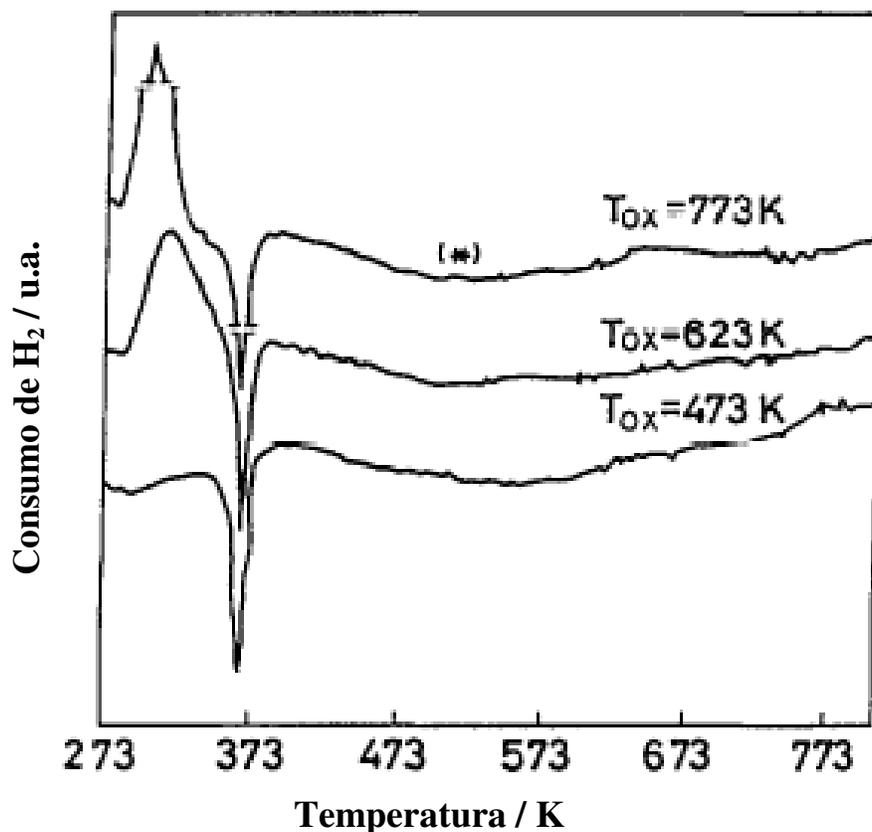


Figura 12: Perfis de TPR para o catalisador Pd/Al₂O₃ OR como uma função da temperatura de oxidação.¹⁰⁶

A Figura 13 mostra os gráficos de TPR para catalisadores de Mo, Pd e Pd-Mo, suportados em alumina, preparados a partir de diferentes precursores¹⁰³. O catalisador Pd/Al₂O₃ (Cl) mostra um pico a 420 K e outro pico de dessorção entre 600 e 800 K. Já o catalisador Pd/Al₂O₃ (N) apresentou um perfil totalmente diferente. Nesse caso, foi observado um pico de consumo de hidrogênio a temperatura ambiente, seguido de um pico negativo a 337 K. A redução a maiores temperaturas, para o catalisador Pd/Al₂O₃ (Cl), é devida às espécies oxiclорadas (PdO_xCl_y) que têm uma interação mais forte com o suporte do que as partículas de PdO.

O catalisador bimetálico Pd-Mo/Al₂O₃ (Cl) (Figura 13), apresentou três picos de consumo de hidrogênio, em 362, 774 e 1216 K. O consumo de H₂ a 362 K indicou que, além da redução de PdO, também ocorreu a redução de partículas de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺. A adição

de Pd promoveu a redução de óxido de Mo, visto a partir da redução do consumo a 774 K. Já o catalisador Pd-Mo/Al₂O₃ (N), exibiu três picos a temperatura ambiente, e outros dois a 497 e 1216 K. Nesse caso, o efeito promotor do Pd foi mais acentuado, observando-se a redução de óxido de Mo ainda a temperatura ambiente. A adição de Pd também levou o pico correspondente à redução de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ para menores temperaturas (497 K). Entretanto, a remoção dos átomos de oxigênios nas subcamadas (1216 K) não foi influenciada pela presença de Pd.

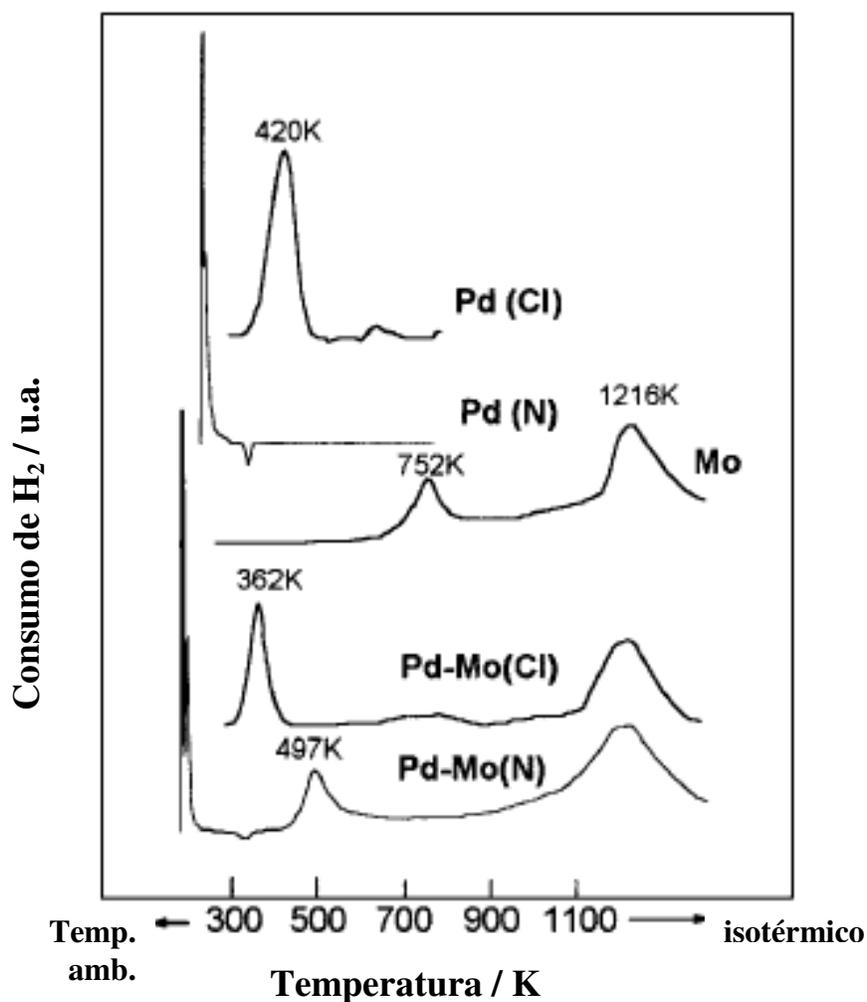


Figura 13: Perfis de TPR para os catalisadores Pd-Mo/Al₂O₃. Adaptada da ref. 103.

Outro estudo realizado por Ahn e colaboradores¹⁰⁷ (Figura 14) mostra que o catalisador Pd/SiO₂ apresenta um primeiro pico de redução a 380 K, correspondente à

redução de PdO. Este pico se desloca para maiores temperaturas quando são adicionados óxidos de Ti, Nb e La.

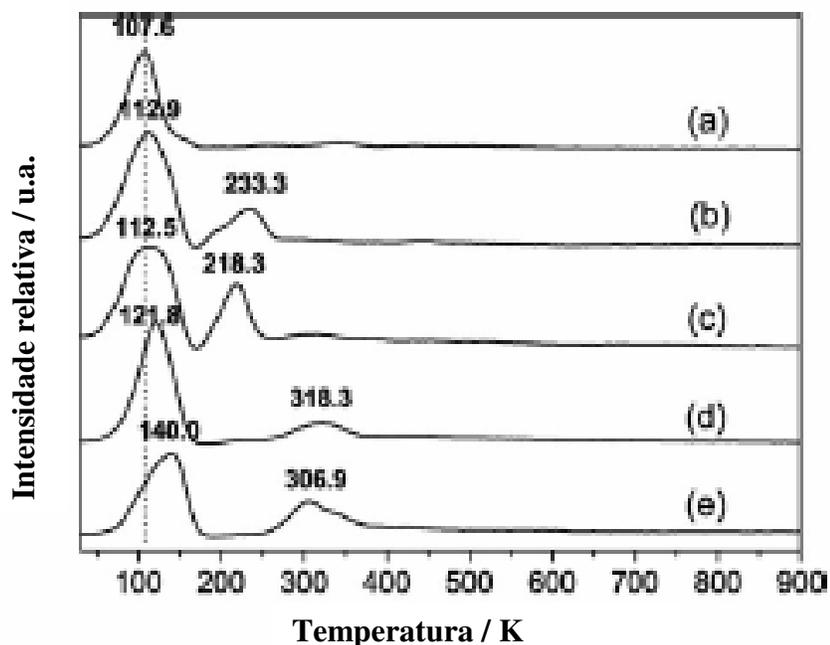


Figura 14: Perfis de TPR para os catalisadores a) Pd/SiO₂; b) Pd-1Ti/SiO₂; c) Pd-1Nb/SiO₂; d) Pd-1La/SiO₂; e) Pd-3La/SiO₂.¹⁰⁷

2.5.3. QUIMISSORÇÃO DE H₂

A quimissorção tem um papel fundamental como técnica de caracterização de catalisadores, já que permite determinar importantes parâmetros, tais como a dispersão da fase ativa na superfície do suporte e o tamanho das partículas metálicas.

Para realizar o ensaio de quimissorção, é necessário escolher um gás que adsorva seletivamente na fase ativa e que o processo de adsorção proporcione a formação de uma monocamada. Isto ocorre a pressões e temperaturas moderadas. Também é necessário conhecer a estequiometria da adsorção entre o metal e a molécula do gás.^{55,108}

Na tabela 1 são mostradas as moléculas sonda mais utilizadas para as diferentes espécies metálicas.

Tabela 1: Classificação dos metais de acordo com as suas propriedades de quimissorção. Adaptada da referência 109.

Grupo	Metal	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe	+	+	+	+	+	+	+
B1	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B2	Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
C	Al, Mn, Cu, Au,	+	+	+	+	-	-	-
D	K	+	+	+	-	-	-	-
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Pd, Sn, As, Sb, Si	+	-	-	-	-	-	-

(+) quimissorção forte

(-) quimissorção fraca ou insignificante.

No caso do Pd, a molécula sonda mais utilizada para estudos de quimissorção é o H₂, apesar de ter tendência de formar hidreto. Para este metal é considerado que um átomo de hidrogênio se adsorve sobre um átomo de Pd. O CO é também uma molécula sonda bastante utilizada para o Pd, mas neste caso além do CO adsorvido linearmente também ocorre a formação de espécies multiplamente coordenadas. A adsorção de CO, como mostrado do item 2.5.1, é muito estudada por infravermelho.

Analisando algumas definições relacionadas com esta técnica tem-se que a dispersão (D) é definida da seguinte forma:

$$D = N_s / N_{tot} \quad (36)$$

Onde N_s é o número de átomos da espécie ativa expostos na superfície e N_{tot} é o número total de átomos ativos presentes no catalisador.

A partir da dispersão também é possível calcular o tamanho das partículas metálicas considerando uma geometria regular, a densidade de metal e a área ativa por grama de metal puro. No caso de partículas esféricas, o tamanho médio pode ser calculado como^{108,110}:

$$d = [6(V_{Pd}/A_{Pd})/D] \quad (37)$$

sendo que $V_{Pd} = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3/\text{átomos de Pd}$ e $A_{Pd} = 7,895 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2/\text{átomos de Pd}$. Dessa forma, a equação 37 pode ser escrita¹¹¹:

$$d = 1,12 / D \quad (38)$$

Os métodos utilizados para estudar a quimissorção são o método volumétrico, o método gravimétrico e os métodos dinâmicos que são classificados em: análise frontal, método de pulso único e método dos pulsos múltiplos.

A técnica dinâmica frontal, que foi a técnica utilizada neste trabalho para realizar as medidas de quimissorção de hidrogênio, é uma alternativa às medidas estáticas volumétricas ou gravimétricas possuindo a vantagem da eliminação do sistema de vácuo, rapidez e reprodutibilidade dos resultados. Esta técnica consiste em acompanhar, durante uma medida de adsorção a evolução da concentração de um gás (mistura de concentração conhecida, geralmente, 5% H₂/He) de acordo com as variações de condutividade térmica¹⁰⁹. Como um átomo de hidrogênio se adsorve sobre um átomo de Pd, como foi explicado anteriormente, a dispersão pode ser calculada da seguinte forma:

$$D = ((\text{moles de H}_2 / 2) \times 100) / (\text{moles de Pd na amostra}) \quad (38)$$

Desde o ponto de vista da reação catalítica, o valor da dispersão, calculado utilizando a técnica de quimissorção, é muito útil já que reflete as características dos átomos da espécie ativa que estão na superfície e que são realmente os que participam da reação.

Neste contexto, pode-se dizer que a caracterização dos catalisadores permite explicar propriedades como atividade, seletividade e estabilidade dos diferentes processos catalíticos, mas as técnicas não podem ser utilizadas isoladamente, ao contrário devem ser analisadas em conjunto, de maneira a obter um resultado mais próximo da realidade.

A seguir serão detalhados os aspectos relacionados com a parte experimental deste trabalho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DE MCM-41¹¹²

Foi preparada uma solução 1.5 mol L^{-1} de silicato de sódio (Nuclear, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em água destilada. A esta solução foi adicionada uma suspensão aquosa de brometo de cetiltrimetilammonio (CTABr) (10,11 g of CTABr em 20,5 mL de água), agitada por 24 h a temperatura ambiente. Mantendo a agitação, o pH foi lentamente levado de 13,40 – 13,60 para 10,80 pela adição de ácido acético concentrado. A suspensão foi agitada por 4h na temperatura de 347 – 349 K. A composição final do gel foi $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:0.25(\text{CTA})_2\text{O}:0.5\text{HBr}:100\text{H}_2\text{O}$. A mistura de reação foi transferida para copos de Teflon, colocados em autoclaves e levadas a um forno pré-aquecido a 423 K, por 66 h. Depois do tratamento hidrotérmico, as amostras foram filtradas e lavadas com água destilada. O sólido resultante foi seco ao ar e peneirado a 0,106 mm. Para eliminar a parte orgânica deste material, foi realizada uma extração com solvente em um sistema Soxhlet com uma solução $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl em 50/50 etanol/heptano, a 363 K, durante 40 h. As amostras foram calcinadas até 773 K a uma taxa de 5 K min^{-1} , em fluxo de argônio e mantidas nesta temperatura em fluxo de oxigênio por 20h²³.

Para sintetizar [Al]-MCM-41, isopropóxido de alumínio ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$, 98 % Alfa Aesar) foi adicionado à solução de silicato de sódio antes da adição da suspensão aquosa de CTABr e a reação foi realizada seguindo o mesmo procedimento acima.

3.2 MODIFICAÇÃO DO SUPORTE POR REAÇÃO DE ENXERTO DO ÓXIDO DE ALUMÍNIO⁶⁵

Reagiu-se 10,000 g de sílica gel (Merck, $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 0,2-0,5 mm) previamente ativada sob vácuo, durante 8 h a 423 K, com 1,24 g de isopropóxido de alumínio ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, Merck) usando-se 50 cm^3 de tolueno seco como solvente. A reação foi mantida sob agitação mecânica por 24 h a 353 K, sob atmosfera de argônio. Usando-se funil de vidro sinterizado e vidraria do tipo Schlenk, o produto sólido foi filtrado, sob atmosfera inerte, e lavado sucessivas vezes com tolueno quente, etanol e éter etílico. Posteriormente, o sólido foi seco, sob vácuo a 383 K, por 4 h. Finalmente foi adicionada água e realizada a hidrólise por 4h a temperatura ambiente, seguindo-se a secagem do material, sob vácuo a 393 K, por 4 h. O

sólido resultante foi designado como $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (I), considerando-se que o mesmo corresponde à sílica gel modificada com uma primeira camada de óxido de alumínio. Sucessivas camadas de óxido de alumínio foram dispersas na superfície da sílica já modificada com óxido de alumínio, usando-se o mesmo procedimento descrito acima, sendo que os materiais resultantes foram designados de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (II) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (III), respectivamente para materiais com duas e três camadas de óxido de alumínio. O mesmo procedimento foi repetido para a sílica MCM-41. Os catalisadores foram preparados sobre o suporte com três camadas de alumina, ou seja, com aproximadamente 5% de alumínio na superfície do suporte.

3.3. IMPREGNAÇÃO DE PALÁDIO¹¹⁴

Os catalisadores de paládio foram preparados por impregnação do suporte (SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$) com uma solução de acetilacetato de paládio em tolueno seco ($8 \cdot 10^{-3} \text{ g Pd} \cdot \text{mL}^{-1}$). O suporte foi previamente ativado a 723 K em fluxo de ar sintético por 3 h e posteriormente evacuado durante 1 h na mesma temperatura. O sólido (2 g) e a solução (7,5 mL) foram colocados em contato por 24 h à temperatura ambiente. Após este tempo o líquido foi removido, o sólido seco sob vácuo, calcinado em fluxo de ar sintético a 473 K por 2 h e finalmente reduzido em fluxo de hidrogênio na mesma temperatura. O conteúdo de paládio foi ajustado para 1% em massa.

Para a preparação dos catalisadores suportados sobre MCM-41 e Al-MCM-41, acetato de paládio (II) (98 %) foi dissolvido em acetona e transferido para um recipiente contendo uma suspensão da peneira molecular MCM-41 em acetona. O sistema foi agitado durante 6 h e evacuado até eliminar o excesso de acetona. Durante a secagem a 383 K a amostra foi aquecida a 773 K a uma taxa de aquecimento de 5 K min^{-1} por 4 h, em fluxo de oxigênio. Estes catalisadores foram preparados pelo Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas das UNICAMP.

3.4. INCORPORAÇÃO DE MOLIBDÊNIO³⁸

A incorporação de molibdênio foi realizada através da ativação fotoquímica de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ em hexano, na presença do suporte ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, ou os

catalisadores de paládio previamente preparados). Para 1,5g de suporte foram usadas 0,083g de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ em 50mL de hexano.

A reação fotoquímica foi realizada à temperatura ambiente, em atmosfera de argônio, utilizando uma lâmpada UV (Philips, HPL-N, 125W) dentro de um dedo frio de vidro. Para monitorar o progresso da reação foram coletadas pequenas alíquotas analisadas por infravermelho, seguindo a diminuição da banda em 1989 cm^{-1} , correspondente ao estiramento do CO ligado ao molibdênio. A reação foi interrompida quando a banda parou de diminuir.

Após o tempo de reação o sólido foi filtrado, lavado com hexano, submetido a tratamento térmico a 723 K sob vácuo por 2 h e reduzido a 573 K por 2 h.

Assim foram obtidos catalisadores PdMo (impregnados primeiro com Pd e depois com Mo) e catalisadores MoPd (nos quais foi incorporado primeiro o Mo e depois o Pd).

3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A seguir serão detalhadas as técnicas utilizadas neste trabalho para caracterizar os suportes e catalisadores.

3.5.1. ANÁLISE QUÍMICA

Para determinar o teor de Pd e Mo nos catalisadores foi utilizada a análise de Espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para a digestão das amostras foram pesadas 0,025 g, diluídas em uma mistura de HCl e HNO_3 concentrados e tratadas termicamente a 383 K até dissolução do sólido. O resultado desta análise foi fornecido pela Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

3.5.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (I), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (II) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (III) foram analisadas por infravermelho para monitorar o desaparecimento da banda em 970 cm^{-1} , devida à presença de Si-OH. Para isto foram preparados discos das amostras dispersas em KBr seco (0,5 %), com área de 5 cm^2 e peso de 100 mg. Os espectros foram obtidos em um equipamento Shimadzu FTIR, modelo 8300, com resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

3.5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) as amostras foram previamente secas em estufa a 383 K, durante 2 h, metalizadas com ouro e submetidas à análise usando-se o equipamento Jeol, modelo JSM 5800, com uma tensão de 20 KV e aumento de 30000 vezes. Adicionalmente para determinar o teor de Al presente nos suportes foi utilizada a análise por EDS (Energy dispersive Spectroscopy). Estas análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

3.5.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESORÇÃO DE N₂

A área específica foi determinada utilizando o método BET (Brunauer, Emmett and Teller) e a distribuição do tamanho de poros foi obtida usando o método BJH (Barret, Joyner and Halenda). As amostras foram previamente degaseificadas sob vácuo, 1 h a 473 K para suportes e catalisadores preparados sobre SiO₂ e 12 h a 393 K para suporte e catalisadores preparados sobre MCM-41. Foi utilizado um aparelho ASAP 2010, da Micromeritics.

3.5.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras de MCM-41, Al₂O₃/MCM-41 e os catalisadores suportados nestes suportes, foram analisados por Difração de Raios-X, utilizando um equipamento Shimadzu, XRD 6000, radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). O difratômetro foi operado com 40 kV, 30 mA e velocidade de varredura de 2° min⁻¹. Os difratogramas foram realizados no intervalo entre 1,4-50° (2 θ). Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP.

3.5.6. ESPECTROSCOPIA UV POR REFLETÂNCIA DIFUSA

Os espectros de UV por Refletância Difusa (DRS) foram obtidos no intervalo entre 200-800 nm em um espectrofotômetro Cary 500, utilizando BaSO₄ como referência. A linha base foi corrigida utilizando os suportes dos catalisadores. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP.

3.5.7. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA E QUIMISSORÇÃO DE H₂

Para as análises de Redução à Temperatura Programada as amostras de catalisadores com massas aproximadas de 0,25 g foram pré-tratadas à temperatura de 423 K, taxa de 10 K

min⁻¹ e fluxo de 30 mL min⁻¹ de gás argônio, durante 0,5 h. Após resfriamento à temperatura ambiente realizou-se análise com variação de temperatura até 573 K (para o catalisador de molibdênio a temperatura foi até 873 K), taxa de 10 K min⁻¹ e fluxo de 30 mL min⁻¹ de 1,5% de H₂ em argônio como gás de arraste. O equipamento utilizado foi uma Unidade de Multipropósito acoplada a um detector de condutividade térmica.

Ao término da redução, a amostra foi purgada com fluxo de argônio na temperatura de 573 K durante 1 h e posteriormente resfriada até a temperatura de 343 K para a realização do teste de quimissorção de hidrogênio, que foi efetuado pelo método dinâmico.

3.5.8. ADSORÇÃO DE CO E NO

Os catalisadores mono e bimetalicos, suportados sobre Al₂O₃/SiO₂ e Al₂O₃/MCM-41, também foram caracterizados por adsorção de NO e CO. Para isso foram preparadas pastilhas de aproximadamente 28 mg e 1 cm de diâmetro. A pastilha foi colocada em um suporte metálico, que por sua vez foi colocado dentro de uma cela de aço selada com janelas de CaF₂ e acoplada a um sistema de vácuo (10⁻⁶ Torr). As amostras são inicialmente evacuadas e depois calcinadas durante 20 min a 573 K. Após a calcinação a amostra é novamente evacuada e depois reduzida por 20 min a 573 K. A amostra é esfriada sob vácuo até aproximadamente 313 K. O espectro nesta temperatura é tomado como referência. Adicionam-se 5 Torr de CO (ou NO) sendo que as amostras ficam expostas à fase gás durante aproximadamente 6 min. Foram tomados dois espectros (após 1 min e após 6 min) e também o espectro da amostra evacuada após a exposição a estes gases. Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro NICOLET 20 DXB com uma resolução de 4cm⁻¹.

Estas análises foram realizadas pela autora no PLAPIQUI (Planta Piloto de Química), Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina.

3.6. TESTES DE DECOMPOSIÇÃO DE NO

A reação de decomposição de NO foi realizada em um reator de quartzo de leito fixo. Previamente, o catalisador foi reduzido *in situ* a 573 K por 4 h. A decomposição de NO foi estudada como uma função do tempo a 723 K, utilizando uma mistura de 500 ppm de NO em argônio. O fluxo total foi de 120 mL min⁻¹ e a velocidade espacial de 30000 h⁻¹. Os gases produzidos na reação foram analisados em um espectrômetro de infravermelho BOMEM,

modelo MB100, equipado com célula de gás (7,0 m de caminho ótico e 2.1 L de volume). Foram monitoradas as bandas de estiramento de NO, NO₂ e N₂O cujos intervalos são 1955-1790 cm⁻¹, 1658-1565 cm⁻¹ e 2266-2159 cm⁻¹, respectivamente. Para calcular a conversão de NO, foi utilizado um método que calcula as concentrações de NO na saída do reator a partir dos valores de absorvância¹¹⁵.

A velocidade espacial foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Velocidade espacial} = \text{Fluxo Total} / \text{Volume do reator}$$

Sendo que o volume do reator foi determinado a partir a densidade e da massa pesada do catalisador.

A seletividade a N₂O foi calculada considerando a seguinte reação:



e a equação utilizada foi:

$$S_{\text{N}_2\text{O}} = \text{ppm N}_2\text{O} / 2 (\text{ppm NO})_c$$

onde ppm (NO)_c são os ppm de NO convertidos durante a reação e ppm N₂O os ppm de N₂O formados.

Adicionalmente foi realizado um estudo para estabelecer as condições de regeneração dos catalisadores estudados. Inicialmente os catalisadores foram somente reduzidos a 573 K em fluxo de hidrogênio (3h, 4h ou 8h) não sendo possível em nenhum dos casos recuperar a atividade inicial dos catalisadores. Desta forma ficou estabelecido que após a primeira reação os catalisadores seriam calcinados 4h a 723 K em fluxo de ar sintético (20 mL.min⁻¹) e posteriormente reduzidos a 573 K em fluxo de hidrogênio (20 mL.min⁻¹) durante 4h.

3.7. TESTES DE REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO COM CO

A atividade catalítica dos catalisadores de Pd e Mo-Pd suportados sobre Al₂O₃/SiO₂ e Al₂O₃/MCM-41, também foi testada para a redução catalítica de NO com CO. Os catalisadores foram testados em um sistema em fluxo, utilizando um reator de vidro (d.i. 4 mm) posicionado verticalmente dentro de um forno elétrico. A temperatura do catalisador foi medida com um termopar posicionado dentro do leito catalítico. Foram pesadas 50 mg de catalisador, exceto para o catalisador Pd/Al₂O₃/MCM-41 que foram pesadas 44,4 mg, devido a que não tenha mais massa.

Para a reação de NO com CO foi utilizada uma mistura contendo 1500 ppm de NO e 1500 ppm de CO com balanço em hélio e o fluxo total foi de 100 mL min⁻¹. Os catalisadores foram previamente reduzidos em fluxo de H₂ por 20 min. A redução de NO com CO foi estudada para três temperaturas (523, 548 e 573 K). Os efluentes do reator foram analisados, *on-line*, por cromatografia gasosa (cromatógrafo Perkin Elmer) utilizando um detector de condutividade térmica e duas colunas Porapak Q, uma a -10 °C (1/8 d.i x 6 m) para separar o N₂, O₂, CO e NO, e outra coluna a 353 K (1/8 d.i. x 2,5 m) para separar N₂O e CO₂. O fluxo do gás de arraste foi de 16 mL min⁻¹ para as duas colunas.

Adicionalmente a reação foi monitorada por FTIR. Uma pastilha do mesmo catalisador (30 mg e d.i. 1 cm), previamente calcinado e reduzido, foi submetida à mistura de reação proveniente do cromatógrafo. A fase gás também foi monitorada para o catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂ utilizando uma célula de gás acoplada ao infravermelho.

As seletividades neste caso foram calculadas segundo as seguintes equações:

$$SN_2 = 2 \text{ ppm } N_2 / (\text{Conv.NO. ppm NO})$$

$$SN_{N_2O} = 2 \text{ ppm } N_2O / (\text{Conv NO. ppm NO})$$

sendo que ppm de N₂ e N₂O são os ppm de estes compostos formados durante a reação, e os ppm de NO, são os ppm de NO presentes na mistura reacional utilizada na reação de redução catalítica de NO com CO.

Estas análises foram realizadas pela autora no PLAPIQUI (Planta Piloto de Química), Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. REAÇÃO DE ENXERTO PARA OBTENÇÃO DE FILME FINO DE ALUMINA

Os resultados das reações de enxerto serão detalhados a seguir para a sílica desorganizada e para estrutura mesoporosa MCM-41.

4.1.1. SiO₂

Na Tabela 2 encontram-se os dados de análise elementar para as amostras de SiO₂ enxertadas com alumina. Pode-se observar um aumento praticamente linear de incorporação de alumínio nas três sínteses sucessivas. Portanto, a incorporação progressiva de óxido de alumínio na superfície da sílica foi alcançada utilizando a reação de enxerto, com isopropóxido de alumínio como precursor da alumina.

Tabela 2 : Análise elementar obtida por *EDS* das amostras de sílica enxertadas com alumina.

Amostras	Si	Al
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (I)	71,3	1,7
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (II)	65,6	3,5
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (III)	70,9	5,5

^a = desvio máximo de 10 %.

A partir da análise das imagens da microscopia eletrônica de varredura, obtidas com ampliação de 30000 vezes (Figura 15), pode-se verificar que, tanto a sílica pura, como as amostras contendo óxido de alumínio, apresentam morfologias muito semelhantes. Entretanto, pode-se observar um aumento progressivo na uniformidade da superfície com o grau de incorporação de alumínio. A uniformidade na superfície é uma característica desejável, visto que, pode significar um aumento na estabilidade térmica e mecânica do material que poderá ser submetido a condições drásticas de temperatura e fluxo de gases, por exemplo, quando serve de suporte para catalisadores. Essas condições são facilmente encontradas em sistemas de escapamento automotivo ou em processos de combustão em caldeiras e fornos. A uniformidade dos filmes de alumina dispersos pode torná-los mais resistentes a rupturas e perda de material ativo.

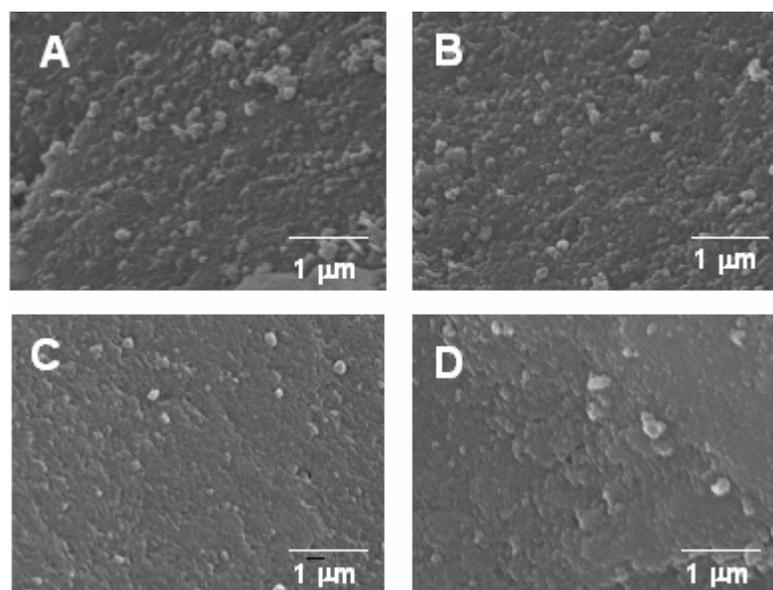


Figura 15: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 30000 vezes. A) sílica pura; B) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (I); C) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (II); D) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (III).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos materiais $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (I), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (II) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (III), são apresentadas na Figura 16, juntamente com a isoterma da sílica pura. Todas as curvas são isotermas típicas do tipo IV, características de materiais mesoporosos^{116,117}, conforme detalhado em 2.4.1. Adicionalmente, todas as curvas de dessorção mostram histerese em pressões relativamente altas ($P / P_0 > 0,5$). Esse comportamento ocorre quando a pressão de equilíbrio na adsorção é maior que a pressão de equilíbrio da dessorção. Histereses são muito comuns em materiais mesoporosos e podem ser atribuídas a fatores como condensação capilar de nitrogênio ou estrutura desordenada de poros, que podem ser alongados ou em forma de garrafa^{116,117}.

As curvas de distribuição de tamanho dos poros de todas as amostras, incluindo a sílica pura, são mostradas na Figura 17. As amostras, mesmo apresentando diferentes graus de incorporação de óxido de alumínio, apresentam uma mesma distribuição de tamanho dos poros, com máximo em torno de 7-8 nm. Essa é a mesma distribuição encontrada para a sílica pura. Esse resultado é muito importante, pois mostra que a incorporação progressiva de alumina na superfície da sílica não produz alterações na sua estrutura de poros original. Esse comportamento somente pode ser explicado considerando que a alumina encontra-se

de fato dispersa na forma de um filme muito fino. A espessura do filme é muito pequena se comparada ao tamanho dos poros da sílica, e conseqüentemente, não chega a produzir variações detectáveis na distribuição de tamanho dos seus poros. Pode-se, portanto afirmar, a partir desses resultados, que as três sucessivas reações de enxerto não produziram aglomerados de alumina na superfície da sílica.

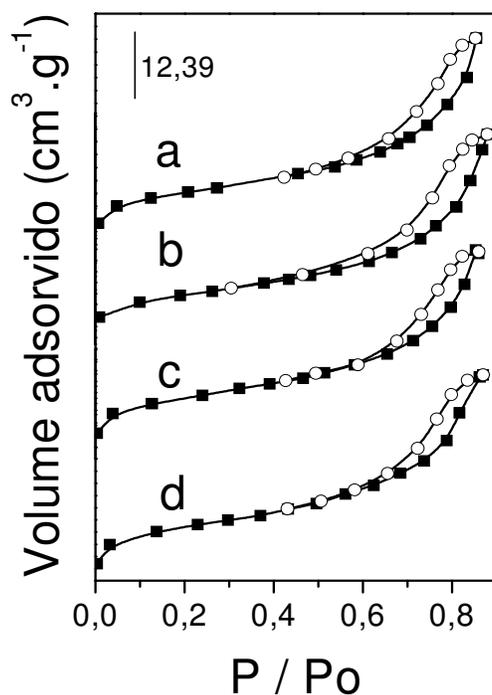


Figura 16: Isotermas de adsorção (■) e dessorção (○) de nitrogênio, obtidas à temperatura de ebulição do nitrogênio. a) sílica pura; b) Al₂O₃/SiO₂ (I); c) Al₂O₃/SiO₂ (II); d) Al₂O₃/SiO₂ (III).

A mesma interpretação é obtida quando são analisados os valores das áreas superficiais e dos volumes dos poros dos materiais, que são apresentados na Tabela 3. Pode-se observar que os valores da área específica e volume dos poros foram semelhantes para todas as amostras. A pequena diminuição da área específica com o aumento da incorporação de alumina na superfície deve ser considerada, no máximo, como uma leve tendência. Isto porque as diferenças observadas encontram-se na faixa de erro da técnica que pode alcançar 10%. Essa tendência para diminuição da área específica e volume de poros, com a incorporação de alumina na matriz sílica, pode ser explicada considerando-se a possibilidade de fechamento parcial de microporos ($\phi < 2$ nm) que não podem ser detectados a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio¹¹⁸.

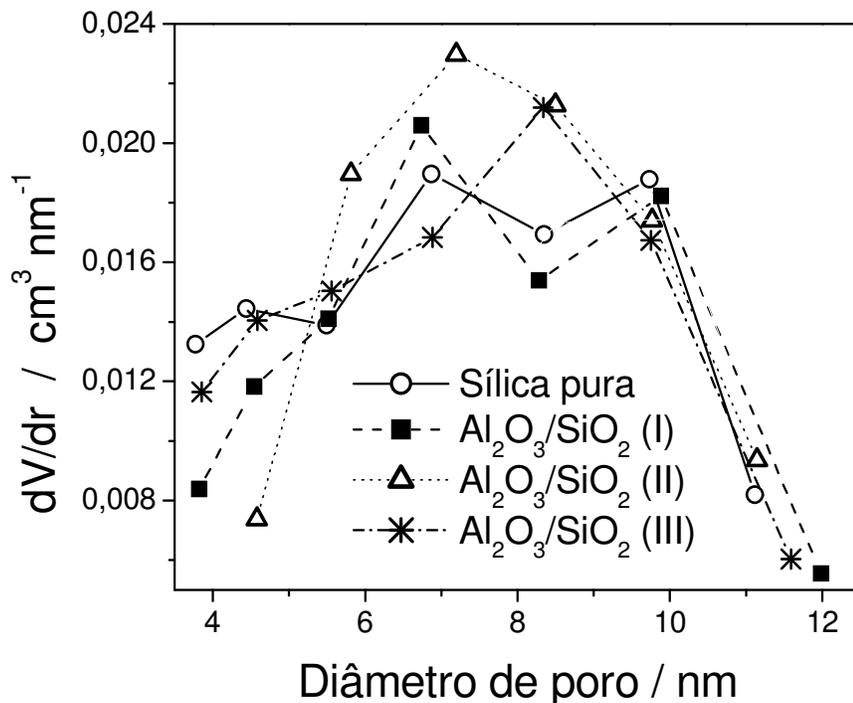


Figura 17: Curvas de distribuição de tamanho dos poros dos materiais a base de SiO₂.

Tabela 3: Resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para amostras de SiO₂.

Amostra	Área específica / m ² g ⁻¹ ^a	Volume de poros / cm ³ g ⁻¹ ^a
Sílica pura	250	0,44
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (I)	237	0,47
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (II)	238	0,40
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (III)	233	0,38

^a = desvio máximo de 10 %.

As amostras de sílica modificadas com alumina também foram caracterizadas por difração de Raios-X. Os difratogramas mostraram um perfil típico de um material amorfo, observando-se apenas uma banda larga entre 20° e 30° 2θ.

Os materiais também foram submetidos à análise por espectroscopia no infravermelho. Os espectros relativos à região de estiramento Si-O são apresentados na Figura 18. Pode-se observar claramente uma banda em *ca.* 970 cm⁻¹, devida à presença de Si-OH¹¹⁹, que diminui progressivamente com as sucessivas reações de enxerto, isto é, com o aumento da

incorporação de óxido de alumínio. No material $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (III), a banda de estiramento Si-OH praticamente desapareceu.

Portanto, nas reações de enxerto de óxido de alumínio sobre sílica, pode-se considerar que o recobrimento progressivo do óxido de alumínio ocorre preferencialmente na superfície da sílica, com tendência de recobrimento completo, na forma de um filme fino. Mesmo na amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (III), que apresenta maior grau de incorporação de alumínio (Tabela 2), a dispersão do óxido de alumínio é bastante homogênea, visto que não foi observada a formação de aglomerados que pudessem alterar a distribuição de tamanho dos poros.

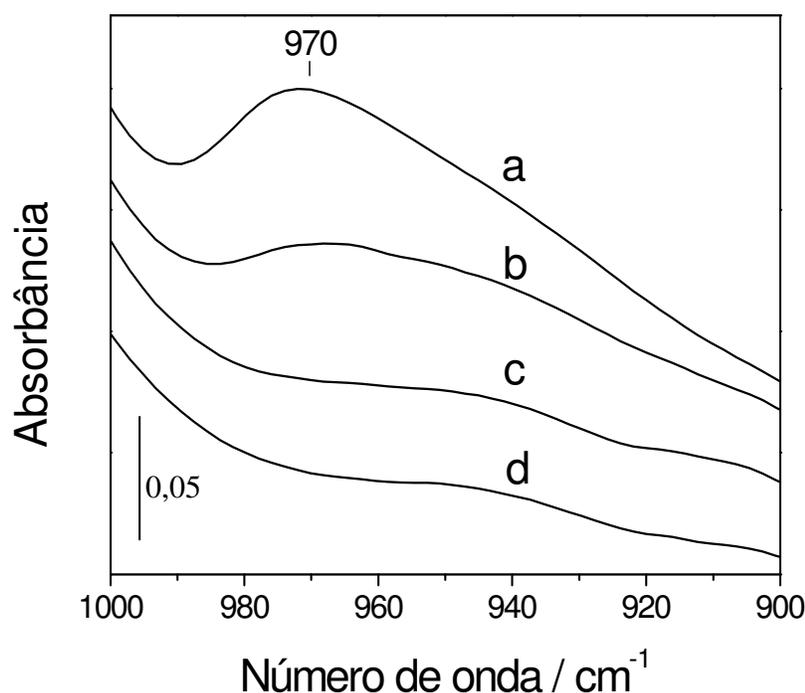


Figura 18: Espectros no infravermelho dos materiais dispersos em KBr (0,5 %). a) sílica pura; b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (I); c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (II); d) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (III).

4.1.2. MCM-41

Na Tabela 4 pode-se observar os resultados da análise elementar para a MCM-41 depois das sucessivas reações de enxerto. A quantidade de alumínio presente em cada uma das amostras é praticamente a mesma encontrada para SiO_2 (Tabela 2). Dessa forma, comprova-se que a incorporação progressiva do alumínio na superfície da sílica foi alcançada e que o método de síntese utilizado teve uma boa reprodutibilidade. Nesse caso, o objetivo principal da reação de enxerto foi a incorporação da mesma quantidade de alumina

obtida para a SiO_2 , na superfície da MCM-41 (~5% de Al), já que o mesmo grau de recobrimento da superfície não seria possível, devido ao suporte apresentar características texturais diferentes.

As imagens da microscopia eletrônica de varredura, obtidas também com ampliação de 30000 vezes (Figura 19), mostraram que as superfícies da MCM-41 pura e das amostras contendo óxido de alumínio são análogas, não sendo possível, neste caso, observar um aumento da uniformidade da superfície com o grau de incorporação de alumínio.

Tabela 4: Análise elementar obtida por *EDS* das amostras baseadas em MCM-41.

Percentual mássico do elemento ^a			
Amostras	Si	Al	O
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (I)	65,9	1,5	32,6
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (II)	64,5	3,5	32,0
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (III)	62,9	5,9	31,1

^a = desvio máximo de 10 %.

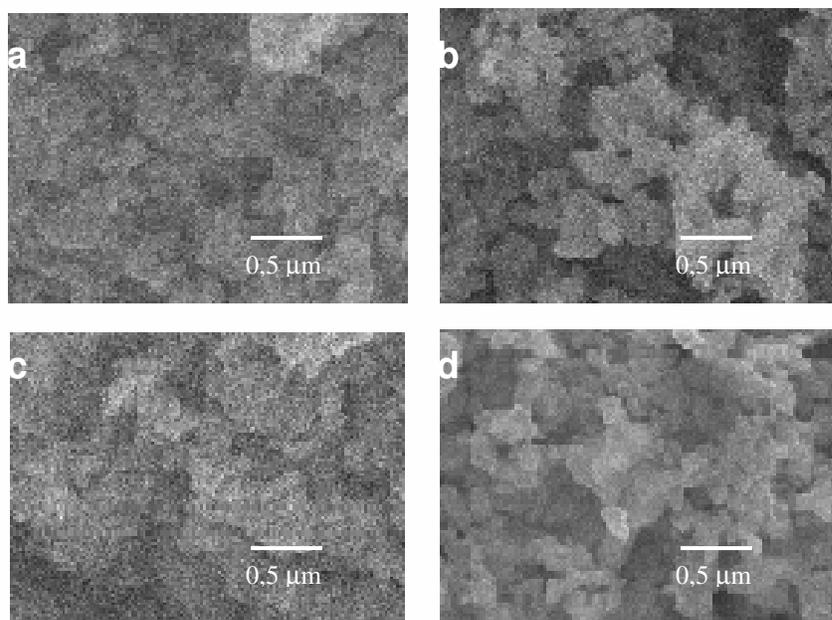


Figura 19: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 30000 vezes. a) MCM-41 pura; b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (I); c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (II); d) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (III).

De maneira geral, pode-se observar que a SiO_2 (Figura 16) apresenta uma morfologia mais compacta, característica de materiais amorfos, enquanto que a morfologia da MCM-41 (Figura 19) é mais regular, composta por partículas hexagonais independentes.

Os resultados da análise de área específica para a MCM-41 mostraram isotermas características deste tipo de material, observando-se uma mistura das isotermas do tipo I e IV (Figura 20), sendo que a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) é observada a adsorção de N_2 na monocamada. As isotermas apresentam uma inflexão em torno de $P/P_0 = 0,4$, que é característica de materiais mesoporosos do tipo MCM-41. Uma segunda inflexão acontece a $P/P_0 \geq 0,95$ que corresponde à região de condensação capilar de N_2 nas paredes dos mesoporos secundários¹¹³.

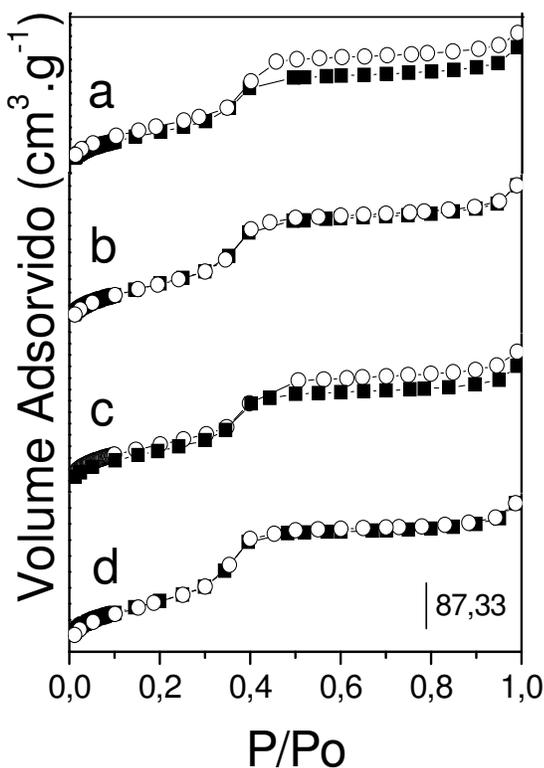


Figura 20: : Isotermas de adsorção (■) e dessorção (○) de nitrogênio, obtidas à temperatura de ebulição do nitrogênio. a) MCM-41 pura; b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (I); c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (II); d) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ (III).

Na Tabela 5 pode-se observar também que a área específica da MCM-41 pura é $657 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (valor 2,5 maior que o da sílica desorganizada) e a mesma diminuiu com a

incorporação de alumina, principalmente depois da terceira reação, devido provavelmente ao fechamento de alguns poros.

Tabela 5: Resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as amostras a base de MCM-41.

Amostra	Área específica m ² g ⁻¹ ^a	Volume de poros cm ³ g ⁻¹ ^a	Diâmetro de poro nm
MCM-41 pura	657	0,66	3,24
Al ₂ O ₃ /MCM-41 (I)	-	-	3,23
Al ₂ O ₃ /MCM-41 (II)	610	0,61	3,14
Al ₂ O ₃ /MCM-41 (III)	562	0,52	2,83

^a = desvio máximo de 10 %.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os resultados da caracterização dos catalisadores pelas diversas técnicas serão descritos a seguir.

4.3.1. ANÁLISE QUÍMICA

Na Tabela 6 estão os resultados da análise química dos catalisadores mono e bimetálicos preparados a partir dos suportes acima detalhados. De maneira geral, pode-se observar que a impregnação do paládio, quando utilizado como precursor [Pd(acac)₂], foi mais eficiente no suporte Al₂O₃/SiO₂ do que sobre Al₂O₃/MCM-41, provavelmente devido à sílica apresentar um diâmetro de poro maior do que a MCM-41 (em torno de 8 nm, ou seja mais que o dobro do diâmetro da MCM-41), o que poderia facilitar a entrada da molécula de [Pd(acac)₂]. Já no caso do molibdênio ocorreu o contrário, ou seja, quase três vezes mais molibdênio impregnou-se na superfície da MCM-41. Esse resultado é devido provavelmente à natureza do precursor.

Metalcarbonilas interagem com a alumina e outros suportes através dos sítios ácidos da superfície, conforme esquema abaixo³⁶ (Figura 21).

Aqui, dois fatores podem estar contribuindo. Primeiro, o tamanho da molécula de [Mo(CO)₆] menor que a do [Pd(acac)₂] e segundo, as propriedades ácidas do suporte. Os espectros de Infravermelho da região ν(CO) de metalcarbonilas do grupo 6 suportadas em diversos tipos de materiais mostraram que a interação desses compostos na MCM-41 é

análoga a da alumina³⁶. Na Figura 21 pode-se observar os diversos materiais e suas interações.

Tabela 6. Resultados da análise química para os catalisadores estudados.

Catalisadores	Teor de Pd (wt.%)	Teor de Mo (wt.%)	Catalisadores	Teor de Pd (wt.%)	Teor de Mo (wt.%)
Pd/SiO ₂	0,81	-	Pd/MCM-41*	1,36	-
Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,98	-	Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41	0,75	-
Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	-	0,23	Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41	-	0,67
Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,98	0,17	Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41	0,75	0,36
Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,91	0,21	Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41	0,80	1,56
			Pd/Al-MCM-41*	1,43	-

*catalisador preparado pelo GPMMP da UNICAMP.

De qualquer forma, a maior quantidade de molibdênio incorporada, sugere uma maior interação do metal com o suporte na MCM-41 em comparação à SiO₂.

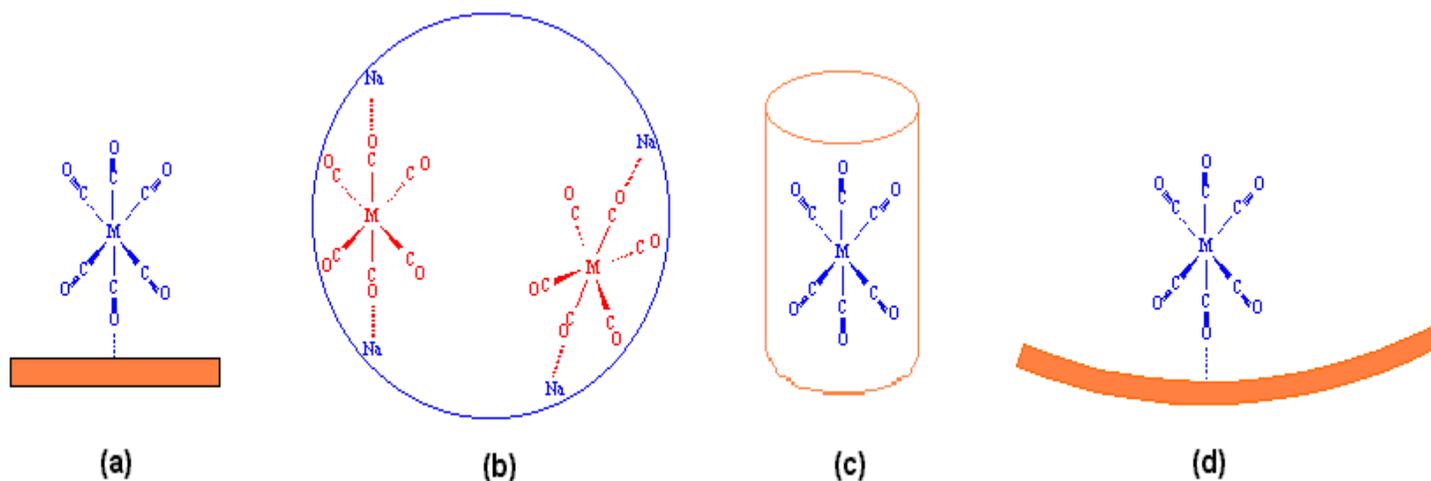


Figura 21: Modelos da interação da [Mo(CO)₆] sobre: a) γ -Al₂O₃; b) NaY; c) ZSM-5; d) MCM-41³⁶.

Kim e colaboradores¹²⁰ estudaram a preparação de catalisadores de MoO₃ suportado em diferentes óxidos inorgânicos. Para o catalisador MoO₃/SiO₂ (13% Mo) encontraram

bandas, no espectro Raman, correspondente à formação de cristalitos de MoO_3 , devido à formação de clusters de óxido de molibdênio sobre a sílica durante o processo de impregnação. Os autores atribuem este fato à menor densidade de grupos OH na superfície da sílica se comparada com os outros óxidos estudados. Também foi observado que o catalisador Phillips CrO_3 , utilizado em polimerização de olefinas, quando suportado em sílica reage com os grupos Si-OH da superfície da sílica¹²¹. Nesse estudo os autores concluem que a temperatura de ativação afeta a formação de espécies de cromo superficiais devido a que o grau de desidroxilação da sílica depende da temperatura.

4.3.2. ÁREA ESPECÍFICA

Os catalisadores preparados sobre o suporte SiO_2 apresentaram uma área específica em torno de $245 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabela 7), não ocorrendo diminuição da mesma com a impregnação de alumina, paládio e/ou molibdênio. Já os catalisadores preparados sobre a MCM-41, apresentaram uma área em torno de $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo que a maior diminuição foi observada com a incorporação do filme de alumina, conforme relatado no item 4.1.2. A Tabela 7 mostra que a variação da área específica das amostras de SiO_2 foi da ordem de 2% quando se incorpora Pd e o filme de Al_2O_3 . Para o suporte mesoporoso, a formação do filme de alumina causa uma diminuição de aproximadamente 10% da área total; sendo que quando estão presentes simultaneamente, o paládio e o filme de alumina, a área específica diminui quase 20%. Esta diminuição está relacionada com o fato de que a formação do filme de alumina e a subsequente oclusão do paládio ocorrem nos canais intrazeolíticos (2.4.1.), levando à diminuição da área específica total.

Tabela 7. Resultados da análise de área específica e volume de poro.

Catalisadores	Área BET (m ² · g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ · g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
SiO ₂	250	0,44	
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	233	0,38	
Pd/SiO ₂	248	0,49	
Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	245	0,48	
Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	236	0,50	
Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	238	0,18	
Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	254	0,85	
MCM-41	657	0,66	3,24
Al ₂ O ₃ /MCM-41	562	0,52	2,81
Pd/MCM-41*	622	0,65	4,21
Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41	531	0,55	3,23
Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41	567	0,21	2,02
Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41	548	0,55	3,16
Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41	540	0,51	3,27
Pd/Al-MCM-41	717	0,77	4,30

*catalisador fornecido pelo GPMMM da UNICAMP.

4.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 22 mostra os difratogramas de Raios-X das amostras MCM-41, Al₂O₃/MCM-41 (I), Al₂O₃/MCM-41 (II), Al₂O₃/MCM-41 (III) e dos catalisadores de paládio antes e depois de utilizados na reação de decomposição de NO. A curva a na Figura 22A mostra um difratograma característico da MCM-41. O mesmo apresenta um sinal intenso a baixos ângulos (2,40° 2θ), seguido de dois sinais menos intensos em 3,96° e 4,53° 2θ, correspondentes às difrações nos planos (100), (110) e (200), respectivamente, típicas de um arranjo hexagonal de poros paralelos, como descrito no item 2.4.1. As curvas b, c e d (Figura 22A) mostram que na medida em que o conteúdo de Al₂O₃ aumenta, a intensidade dos picos diminui, devido provavelmente a uma dispersão diferenciada das camadas de

alumina nas diferentes amostras. No entanto, os perfis obtidos indicam que a estrutura da MCM-41 é mantida durante todos esses processos. Esse decréscimo na intensidade dos picos correspondentes às difrações dos planos (110) e (200) em relação à (100) sugere que a estrutura da MCM-41 começa a ficar menos ordenada com o aumento das camadas de alumina. Essa perda de organização está representada na Figura 6b. A inclusão de átomos de paládio não causa um distúrbio adicional em relação à organização dos poros e a intensidade das difrações de (110) e (200) não diminui, mantendo-se as propriedades do sólido (Figura 22A, curva e).

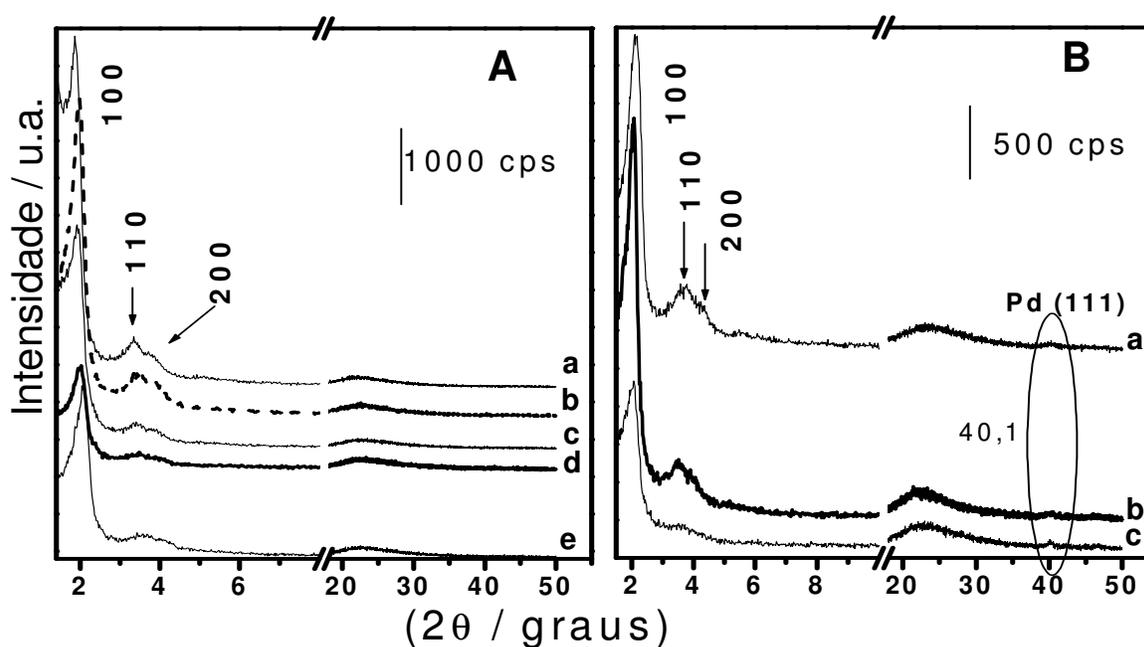


Figura 22: Difratogramas de Raios-X A: (a) MCM-41, (b) Al₂O₃/MCM-41 (I), (c) Al₂O₃/MCM-41 (II), (d) Al₂O₃/MCM-41 (III) e (e) Pd/Al₂O₃/MCM-41, B: catalisadores depois da reação (a) Pd/[Al]-MCM-41, (b) Pd/MCM-41, (c) Pd/Al₂O₃/MCM-4.

A Figura 22B mostra os difratogramas das amostras Pd/[Al]-MCM-41 (curva a), Pd/MCM-41 (curva b) e Pd/Al₂O₃/MCM-41 (curva c) depois de utilizados na reação catalítica para decomposição de NO. A presença dos picos característicos da MCM-41 indicam que a reação catalítica não provoca uma perda total de organização da estrutura. Adicionalmente, um pico em aproximadamente 40,1° 2θ nestes difratogramas, indica a presença de Pd na forma cúbica^{122,123}. É interessante notar que o óxido de paládio na fase tetragonal, presente no catalisador fresco, se transforma durante a reação na forma cúbica.

Nos difratogramas obtidos para os catalisadores bimetálicos de Pd-Mo e Mo-Pd (Figura 23) é observado que o primeiro pico, correspondente à difração no plano (100) desapareceu completamente. Esse resultado mostra que a impregnação do segundo metal provoca um desarranjo total da estrutura de poros do suporte MCM-41. Essa mudança na estrutura da MCM-41 quando incorporados os dois metais, já foi observada anteriormente nos resultados da área específica.

Também, foi comprovado que a ordem em que os metais são incorporados, na superfície do suporte MCM-41, não influencia significativamente a estrutura do suporte, sendo que a perda de organização é observada em ambos os casos.

O pico de difração em $40,1^\circ$, correspondente à presença de Pd *bulk* também não foi observado nos catalisadores bimetálicos, provavelmente devido à maior perda de organização provocada pela incorporação dos dois metais.

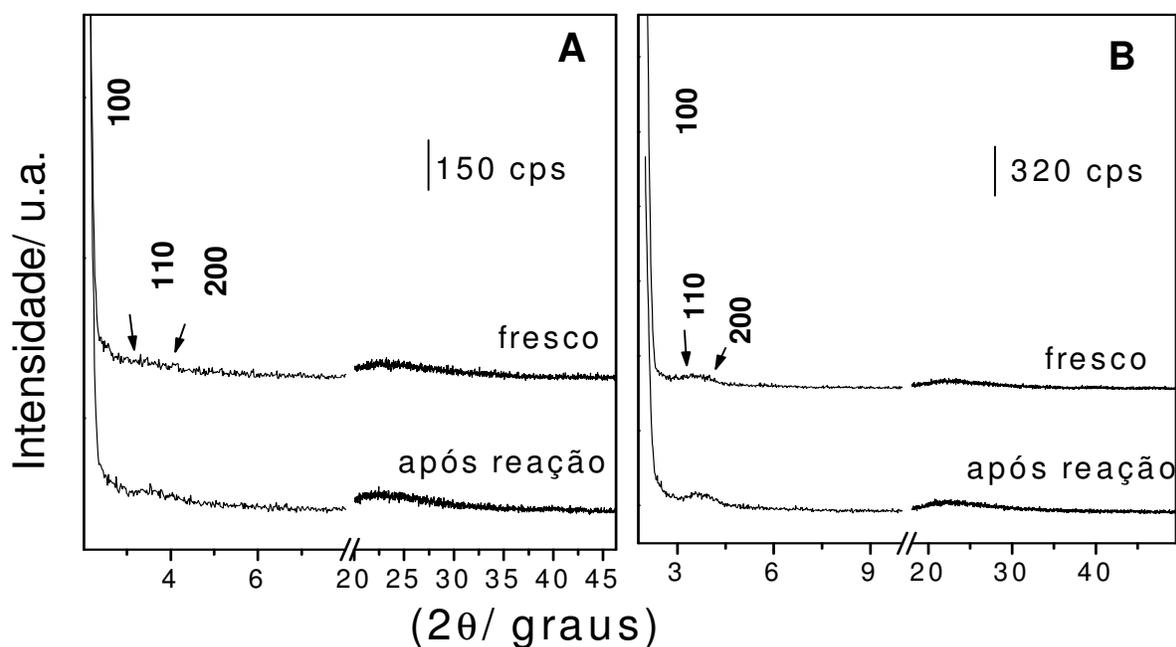


Figura 23: Difratogramas de Raios-X antes e após a reação de decomposição de NO dos catalisadores: A) Pd-Mo/Al₂O₃/MCM-41 e B) Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-4.

4.3.4. UV POR REFLECTÂNCIA DIFUSA

O tipo de sítios de paládio formado dentro dos poros dos suportes SiO₂ e MCM-41 pode ser constatado pelo espectro de UV por refletância difusa (UV-DRS) (Figura 24). As curvas mostram três bandas largas em 285, 353 e 460 nm. As bandas em 285 e 353 nm são

atribuídas à transferência de carga metal-ligante e a banda em 460 nm a transição d-d do Pd¹²⁴. O óxido de paládio ocluído na sílica, Figura 24 a e b, mostrou bandas mais intensas que o catalisador metálico suportado sobre a MCM-41, provavelmente devido ao maior tamanho das partículas de paládio na sílica¹²⁵. Também, neste caso, a presença de bandas largas devido a transições d-d em 460 nm, indica que os poros da sílica amorfa não impuseram qualquer restrição ao crescimento das partículas.

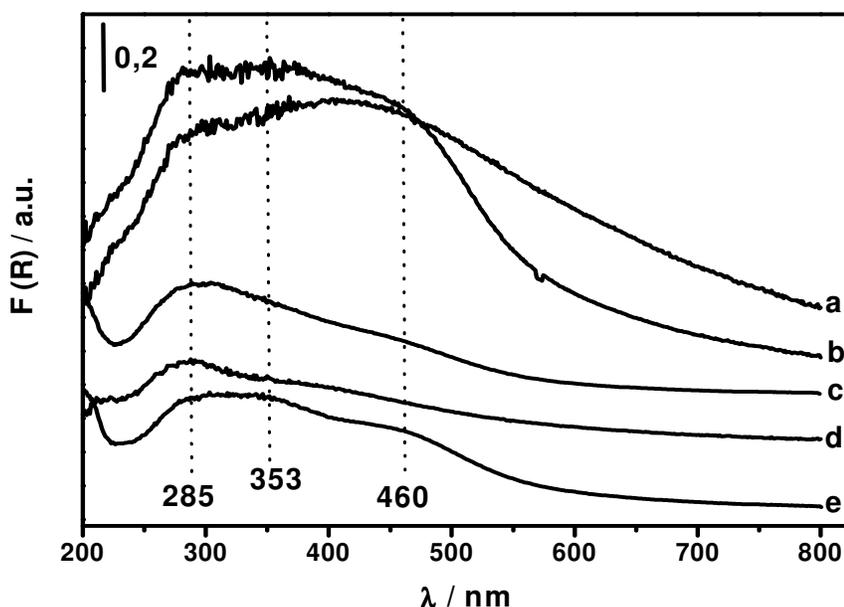


Figura 24. Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores de paládio preparados neste trabalho. a) Pd/SiO₂, b) Pd/Al₂O₃/SiO₂, c) Pd/MCM-41, d) Pd/Al₂O₃/MCM-41, e) Pd/[Al]-MCM-41.

Comparando as amostras das curvas b e d, observa-se a influência da organização da estrutura do suporte do catalisador. A banda em 353 nm apresenta-se aparentemente ausente ou muito fraca no espectro do catalisador Pd/Al₂O₃/MCM-41, indicando que espécies volumosas de Pd estão ausentes ou em pouca quantidade.

A presença de sítios de troca iônica no suporte é observada se forem comparadas as curvas c, para o paládio suportado sobre a MCM-41 e a curva e, para paládio suportado sobre o aluminossilicato [Al]-MCM-41. A presença de grande quantidade de espécies de paládio associadas na [Al]-MCM-41 é evidenciada pela intensidade das bandas em 353 e 460 nm. A utilização de acetato ou acetilacetato de paládio, como precursor do paládio

nos catalisadores, não teve uma influência significativa nas espécies de paládio formadas na superfície dos suportes.

Na Figura 25 são mostrados os espectros de UV-vis de reflectância difusa dos catalisadores bimetálicos (curvas b, c, e, f), dos catalisadores monometálicos de Pd (curvas a e d, já mostrados na Figura 24) e para o catalisador monometálico de Mo (Mo/Al₂O₃/MCM-41, curva g). Para o catalisador de Mo são observadas duas bandas, uma em aproximadamente 250 nm e outra em 320 nm. A banda em 250 nm é atribuída à transferência de carga metal-ligante para espécies MoO₄²⁻ e a banda em 320 nm a uma transição d-d do Mo⁶⁺ com coordenação octaédrica.^{126,108}

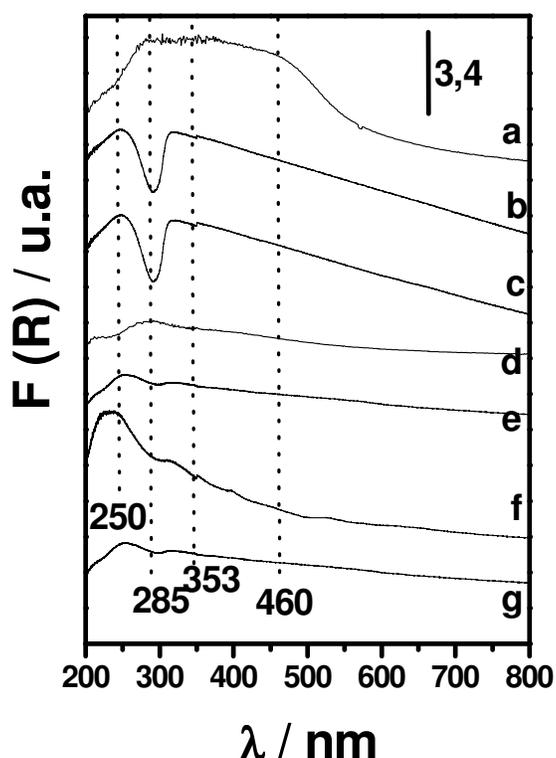


Figura 25: Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores de Pd e PdMo preparados neste trabalho. a) Pd/Al₂O₃/SiO₂, b) MoPd/Al₂O₃/SiO₂, c) PdMo/Al₂O₃/SiO₂, d) Pd/Al₂O₃/MCM-41, e) MoPd/Al₂O₃/MCM-41, f) PdMo/Al₂O₃/MCM-41, g) Mo/Al₂O₃/MCM-41

Nessa figura observa-se também que, da mesma forma que para o catalisador de Pd, os catalisadores bimetálicos suportados sobre Al₂O₃/SiO₂ apresentaram bandas mais intensas que os mesmos catalisadores suportados na MCM-41, provavelmente devido a um maior tamanho de partícula. Na curva f, nota-se um aumento na intensidade da banda de

transferência de carga (250 nm) e também um deslocamento para menores comprimentos de onda (230 nm). Schmal e colaboradores⁵² associaram o deslocamento na banda de 250 nm, para catalisadores de Mo suportados em alumina, com a polimerização de espécies de Mo implicando que essa absorção está associada com cátions Mo^{6+} com coordenação octaédrica. Deve-se salientar aqui que, mesmo partindo de molibdênio em estado de oxidação zero, nos catalisadores deste trabalho detectou-se Mo^{+6} .

4.3.5. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) E QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO.

Os gráficos de redução à temperatura programada (TPR) (Figura 26) mostram um perfil análogo para todos os catalisadores de paládio. De maneira geral, observa-se um pico de consumo de hidrogênio a temperatura ambiente atribuída à redução de partículas de óxido de paládio (Tabela 8), um pico negativo entre 328 e 338 K correspondente à decomposição do hidreto de paládio e por último uma banda larga, às vezes apresentada como um ombro ou como dois picos (entre 363 e 393 K), possivelmente devida a partículas de PdO mais fortemente ligadas ao suporte.

Foram obtidos valores elevados do grau de redução (Tabela 8) para os catalisadores estudados devido provavelmente à presença de partículas grandes facilmente redutíveis. A formação do hidreto também é uma evidência da presença de partículas grandes¹²⁷.

O grau de redução para o catalisador Pd/Al₂O₃/MCM-41 foi bem menor (~ 50%) que para o catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂ (Tabela 8). Esse resultado sugere a presença de partículas de menor tamanho, formadas na superfície da MCM-41, com interação mais forte com o suporte e conseqüentemente mais difíceis de reduzir¹²⁸. Isso confirma os resultados de UV-DRS, que também mostraram evidências da presença de partículas de maior tamanho na superfície da sílica desorganizada.

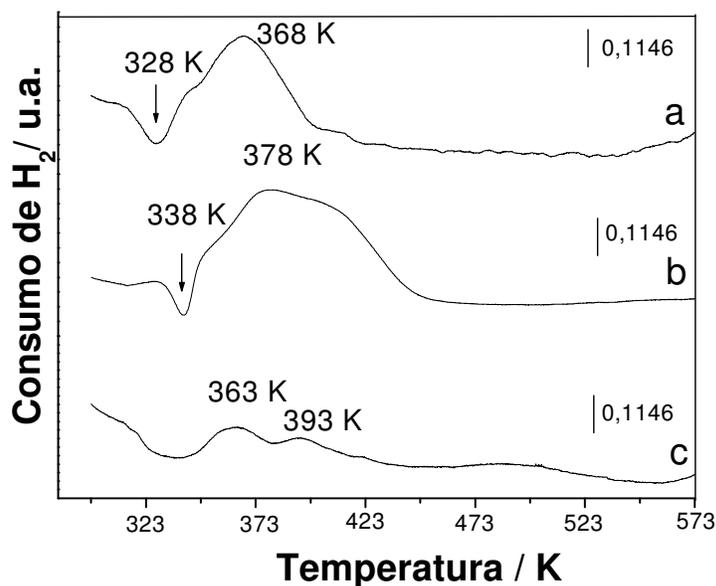


Figura 26: Redução a Temperatura Programada dos catalisadores de paládio: a) Pd/Al₂O₃/SiO₂, b) Pd/SiO₂ e c) Pd/Al₂O₃/MCM-41.

Tabela 8. Resultados dos testes de Redução a Temperatura programada e quimissorção de hidrogênio para os catalisadores estudados.

Catalisadores	Consumo de H ₂ (μmols/g catalisador)		Grau de redução (%)	Grau de Dispersão de Pd (%)
	Temp. Ambiente	Durante o aquecimento		
Pd/SiO ₂ ^a	8	69	82	33
Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ ^a	69	20	96	40
Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	4	15	80	-
Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	85	4	98	6
Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	84	4	100	7
Pd/MCM-41 ^b	-	-	-	97
Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41 ^a	45	5	55	70
Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41	-	-	-	-
Pd-Mo/Al ₂ O ₃ /MCM-41	45	12	81	12
Mo-Pd/Al ₂ O ₃ /MCM-41	52	20	95	19

^a análises feitas na COPPE; ^b catalisador fornecido pelo GPMMM da UNICAMP

O perfil de TPR para os catalisadores bimetálicos mostrado na Figura 27 é semelhante ao dos catalisadores monometálicos de paládio (Figura 26). Observa-se um pico negativo

entre 313 e 348 K, devido à decomposição do hidreto de paládio e uma banda larga entre 363 e 393 K, possivelmente devido à redução de partículas de PdO mais fortemente ligadas ao suporte. Adicionalmente, foi obtido um consumo de hidrogênio entre 513 e 593 K, que não é observado para os catalisadores de paládio e que poderia ser atribuído a partículas de paládio altamente dispersas ou a espécies Pd-Mo ligadas mais fortemente ao suporte que as espécies de óxido de paládio¹²⁷. Alguns autores se referem também à possível formação de um bronze que, como citado anteriormente no item 2.5.2, é ocasionado pelo *spillover* de hidrogênio do Pd em direção ao MoO₃, este processo pode ser representado pela equação:



sendo a estequiometria mais estável do bronze, H_{1,6}MoO₃.⁴¹

Desta forma, os valores de grau de redução obtidos para os catalisadores bimetálicos devem ser analisados com certo cuidado, já que apesar de no cálculo estar considerando a superfície pura do Pd exposto, o Mo presente também poderia estar sofrendo redução resultando em um consumo de H₂ maior que o esperado.

Para o catalisador Mo/Al₂O₃/SiO₂ observou-se apenas um pico de redução a 863 K devido à redução de MoO₃ (Figura 28). O pico em 1200 K⁵², atribuído a espécies de Mo difíceis de serem reduzidas a Mo⁰, não pode ser observado, pois a temperatura máxima programada durante a análise foi 873 K.

Os resultados de quimissorção de hidrogênio (Tabela 8) mostraram que a utilização de MCM-41 como suporte levou à obtenção de maiores dispersões quando comparadas com os catalisadores preparados sobre SiO₂. Além disso, pode-se observar que o filme de alumina sobre sílica aumentou a dispersão de Pd de 33% para 40% e sobre a MCM-41 a dispersão de paládio diminuiu significativamente, de 97% para 70, no entanto estes valores foram ainda maiores que os obtidos para a SiO₂. Por outro lado, baixas dispersões foram encontradas para os catalisadores bimetálicos, se comparadas com os resultados obtidos para os catalisadores monometálicos. Isto sugere que o molibdênio se deposita sobre as partículas de paládio, nos catalisadores Pd-Mo, diminuindo o teor de átomos de paládio expostos. Isto também foi observado em um trabalho anterior do laboratório em que esta tese foi

realizada³⁸, para estudo realizado com catalisadores de Pd-W e Pd-Mo. Os precursores utilizados foram compostos hexacarbonilas de W e Mo, impregnados na superfície do Pd utilizando uma reação fotoquímica, que foi o mesmo método de preparação utilizado nesta tese para incorporar o Mo. Os autores comentam que a grande diminuição que ocorre no valor da dispersão, quando incorporado o Mo, indica que a adsorção dissociativa do hidrogênio, que requer dois átomos de Pd vizinhos, está sendo fortemente afetada. Se for considerado que a superfície do suporte é muito maior que a superfície metálica (Pd) pode-se concluir, coincidindo com o trabalho anterior, que a reação fotoquímica promove uma maior interação do Mo com o Pd.

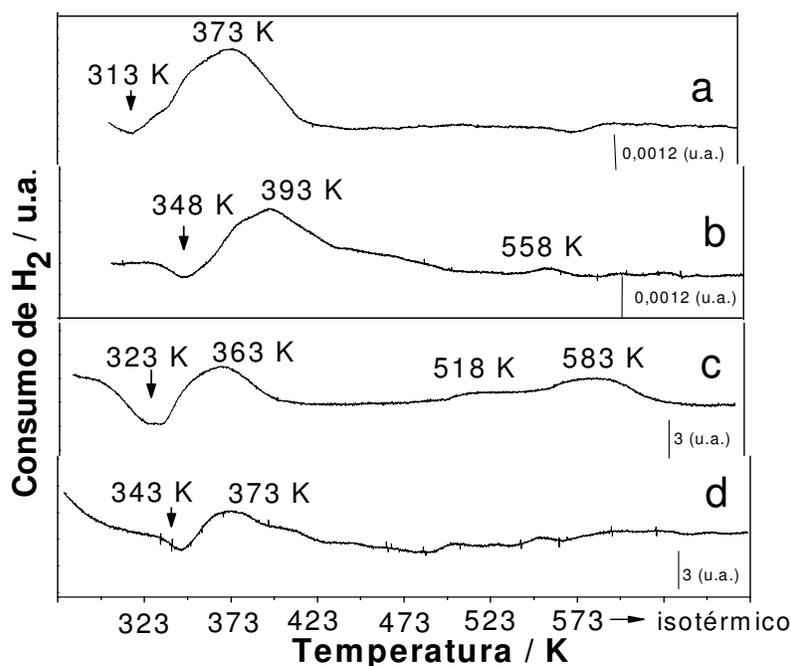


Figura 27. Redução a Temperatura Programada dos catalisadores bimetalícos: a) Pd-Mo/ Al_2O_3 /MCM-41, b) Mo-Pd/ Al_2O_3 /MCM-41, c) Pd-Mo/ Al_2O_3 / SiO_2 e d) Mo-Pd/ Al_2O_3 / SiO_2 .

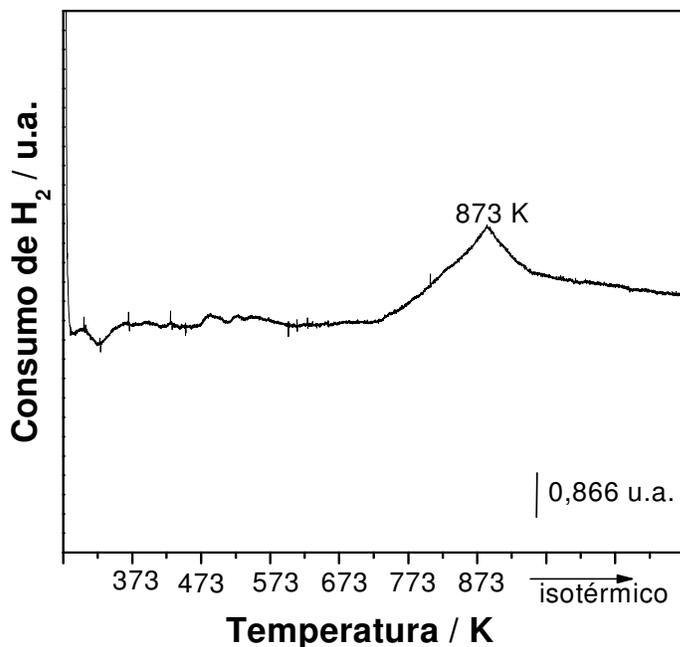


Figura 28. Redução a Temperatura Programada do catalisador Mo/Al₂O₃/SiO₂.

Adicionalmente, para os catalisadores Mo-Pd, observou-se um aumento da dispersão de paládio (Tabela 8), ou seja, quando se impregnou o catalisador de molibdênio com paládio obtiveram-se partículas um pouco menores que nos catalisadores Pd-Mo. No catalisador Mo-Pd, os átomos de molibdênio provavelmente migraram, devido aos tratamentos térmicos realizados, cobrindo parte dos átomos de paládio expostos. Porém a dispersão é ainda baixa se comparada com a dispersão dos monometálicos.

4.3.6. ADSORÇÃO DE CO E NO POR IV

Para os catalisadores Pd/Al₂O₃/SiO₂, MoPd/Al₂O₃/SiO₂, Pd/Al₂O₃/MCM-41 e MoPd/Al₂O₃/MCM-41 foram realizados também testes de adsorção de CO (Figuras 29-32). Para todos os catalisadores foram observadas as bandas características da adsorção de CO na superfície do Pd. Na região entre 1965-1979 cm⁻¹ e 1924 – 1930 cm⁻¹ são observadas duas bandas intensas que correspondem com a adsorção de CO multiplamente coordenado ao Pd. A banda em 2095 cm⁻¹ evidencia a adsorção linear do CO na superfície do Pd. As Figuras 29 e 30 mostram que a intensidade das bandas de adsorção de CO nos catalisadores monometálicos de Pd, suportados em Al₂O₃/SiO₂ e Al₂O₃/MCM-41, são

análogas, apesar da diferença no conteúdo metálico (Tabela 6), evidenciando a maior dispersão do Pd na superfície do suporte MCM-41, ou seja, mesmo que o catalisador suportado em MCM-41 tenha um conteúdo metálico menor, a dispersão é maior levando a um número maior de paládios expostos em relação ao catalisador suportado em sílica desorganizada. Nestas figuras pode-se observar também uma diminuição da intensidade da banda de adsorção linear do CO após as amostras serem evacuadas. Isto indica que as espécies lineares são adsorvidas sobre sítios de coordenação que não tem nenhuma interação com as espécies em ponte, que nesse caso já se formam pela simples exposição do gás e a banda correspondente não muda após o vácuo⁴¹.

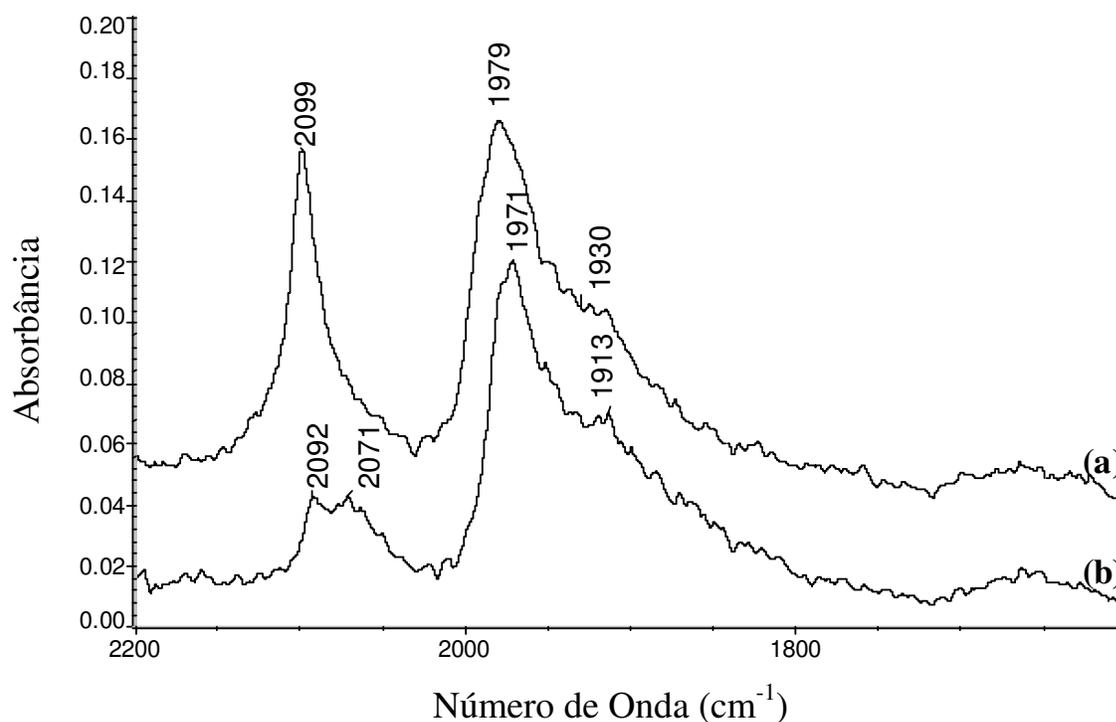


Figura 29: Espectro FTIR do catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada

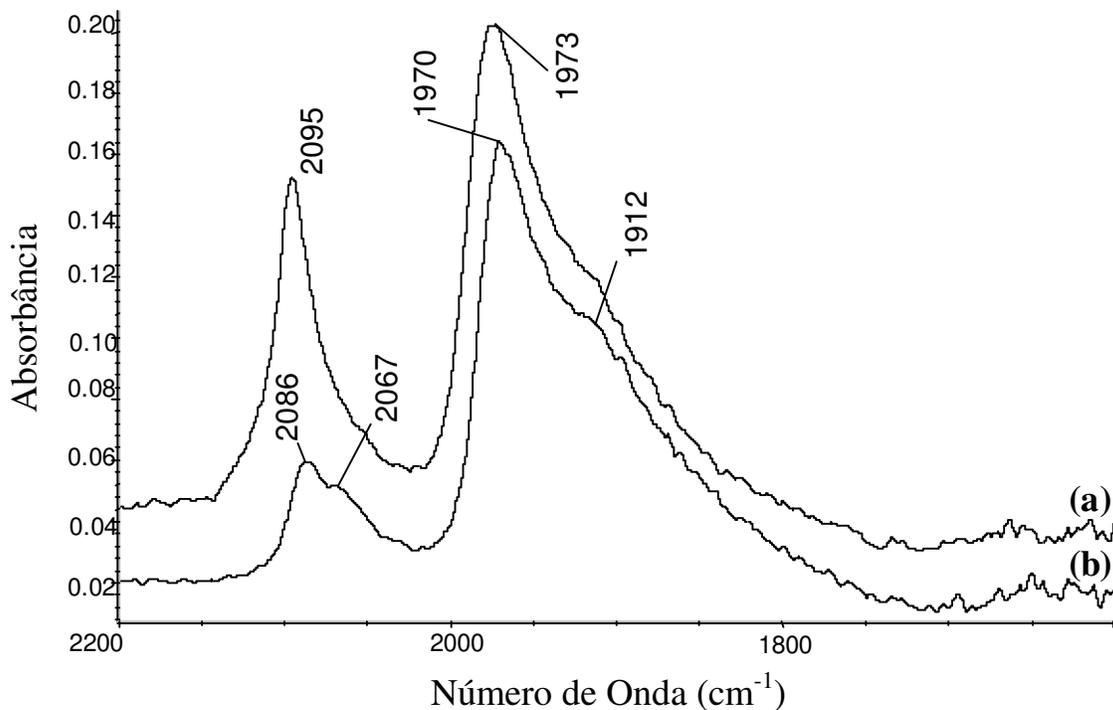


Figura 30: Espectro FTIR do catalisador Pd/Al₂O₃/MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada.

Para as bandas das espécies multiplamente coordenadas foi observado um deslocamento para menores números de onda após a evacuação da amostra. Este resultado poderia estar associado com a forte competição, das moléculas de CO adsorvidas, pelos elétrons da superfície metálica⁴¹. Quando diminui o número de moléculas de CO a retrodoação aumenta levando a um aumento da ordem de ligação da ligação M – CO e enfraquecendo conseqüentemente a ligação C – O, e isso se reflete na diminuição do número de onda no espectro infravermelho.

A adsorção de CO nos catalisadores bimetálicos (Figuras 31 e 32) mostrou as mesmas bandas que para os catalisadores monometálicos de Pd. Neste caso, bem menos intensas que para os catalisadores monometálicos, principalmente a banda das espécies multiplamente coordenadas. Isto é uma evidência de que, como foi sugerido na análise de TPR e quimissorção, o Mo encontra-se preferencialmente na superfície do Pd. Conseqüentemente, as espécies de CO multiplamente coordenadas, que requerem mais de um átomo de paládio próximos, são as mais afetadas.

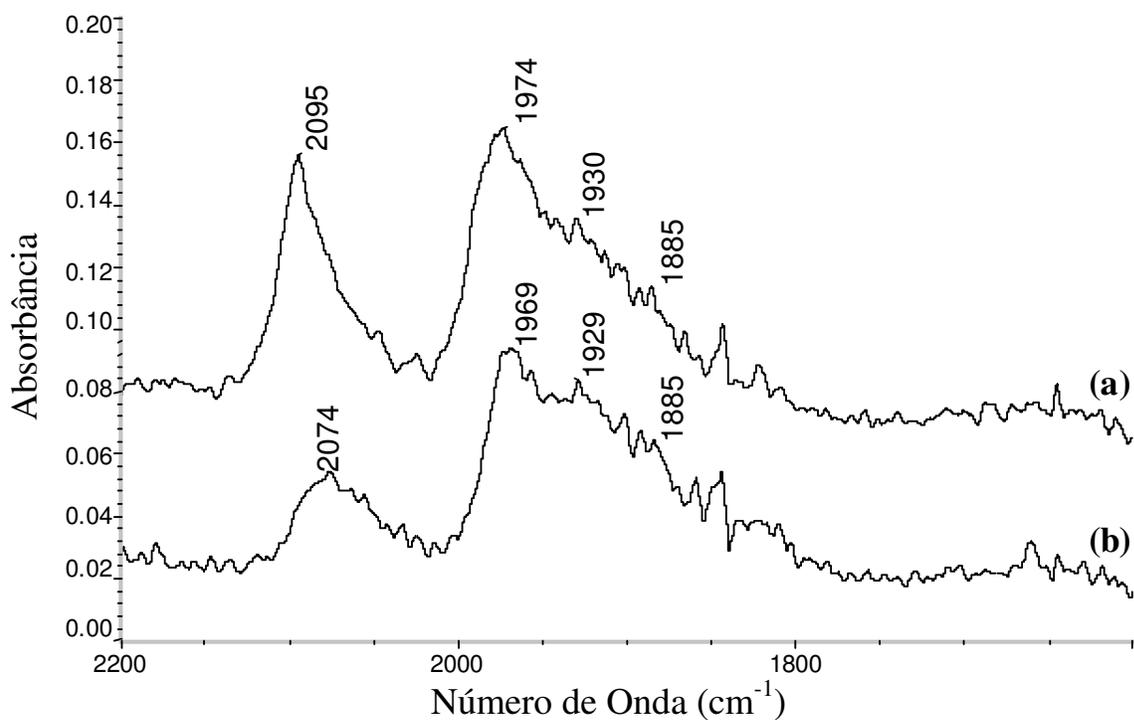


Figura 31: : Espectro FTIR do catalisador MoPd/Al₂O₃/SiO₂ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada.

Também é observado um deslocamento (entre 5-10 cm⁻¹) da banda das espécies multiplamente coordenadas para menores números de onda, evidenciando que a ligação Pd – CO é mais forte na presença de Mo. Este efeito ocorre provavelmente devido à mudança nas propriedades eletrônicas do Pd induzido pela presença de espécies de Mo. Esse resultado está em acordo com a referencia 103 e pode ser relacionado à presença de átomos de Mo oxidados, conforme foi detalhado em 2.5.1.

Como foi visto anteriormente (2.5.1), Gigola e colaboradores³⁸ observaram um deslocamento para maiores números de onda, para catalisadores de PdMo suportados em alumina, ou seja ao contrário que o obtido para os catalisadores deste trabalho. Os autores citaram estudos teóricos, que comprovaram a existência de uma pequena transferência de carga negativa dos átomos de Pd para o substrato (W). Neste contexto, pode-se dizer que embora, nesta tese, a incorporação do Mo tenha sido realizada utilizando também a reação fotoquímica de Mo(CO)₆, a interação entre o Pd e o Mo, obtida nos catalisadores

produzidos, provocou um aumento na interação do paládio com CO, ao contrário dos resultados obtidos por aqueles pesquisadores.

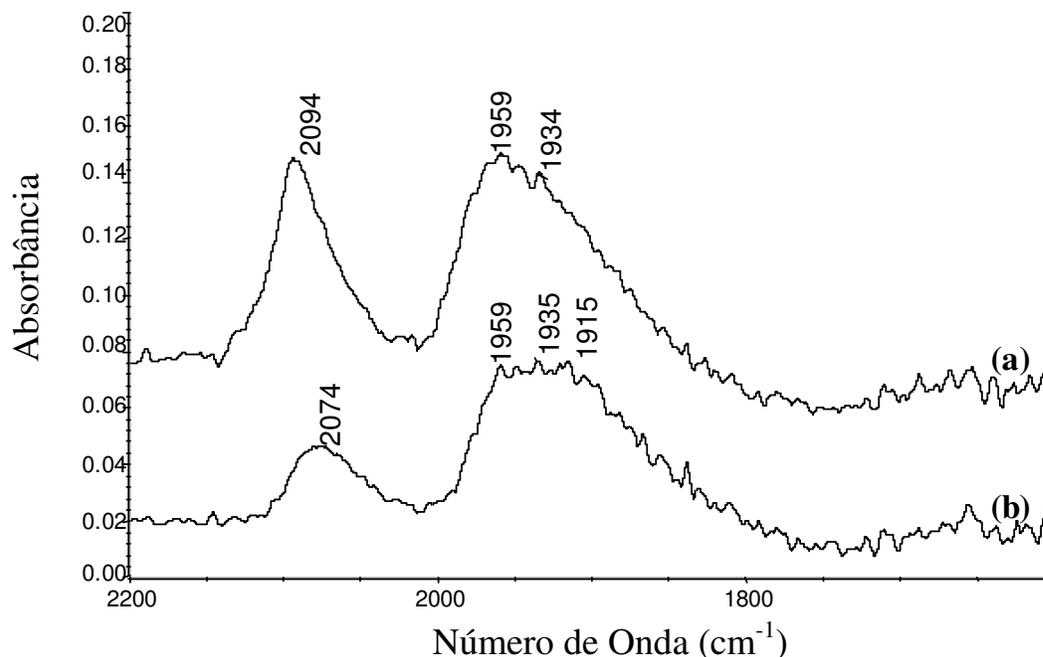


Figura 32: Espectro FTIR do catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de CO e b) amostra evacuada.

A adsorção de NO para os catalisadores Pd/Al₂O₃/SiO₂, MoPd/Al₂O₃/SiO₂, Pd/Al₂O₃/MCM-41 e MoPd/Al₂O₃/MCM-41 também foi estudada (Figuras 33-36). Foram observadas duas bandas características da adsorção de NO na superfície do Pd, uma banda intensa em 1739 –1745 cm⁻¹ que corresponde com a adsorção linear do NO na superfície do Pd e outra região de adsorção fraca observada como uma banda mais larga, entre 1650 – 1660 cm⁻¹ aproximadamente, que corresponde à adsorção de NO em ponte, com formação de dímeros ou espécies dinitrosilas¹⁰¹. Também foram observadas bandas das espécies na fase gás, NO em aproximadamente 1875 cm⁻¹ e de N₂O em 2216 cm⁻¹.

Para os catalisadores monometálicos de Pd (Figuras 33 e 34) os espectros de adsorção de NO encontrados para os dois suportes são análogos, com as bandas características das espécies de NO adsorvidas sobre o Pd. Após a evacuação da amostra ocorre uma diminuição da intensidade da banda de adsorção de NO linear, mais acentuada para o catalisador

suportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, indicando, nesse caso, uma interação mais fraca das moléculas de NO com os átomos de Pd. Possivelmente, a estrutura do suporte influencia de alguma maneira neste processo.

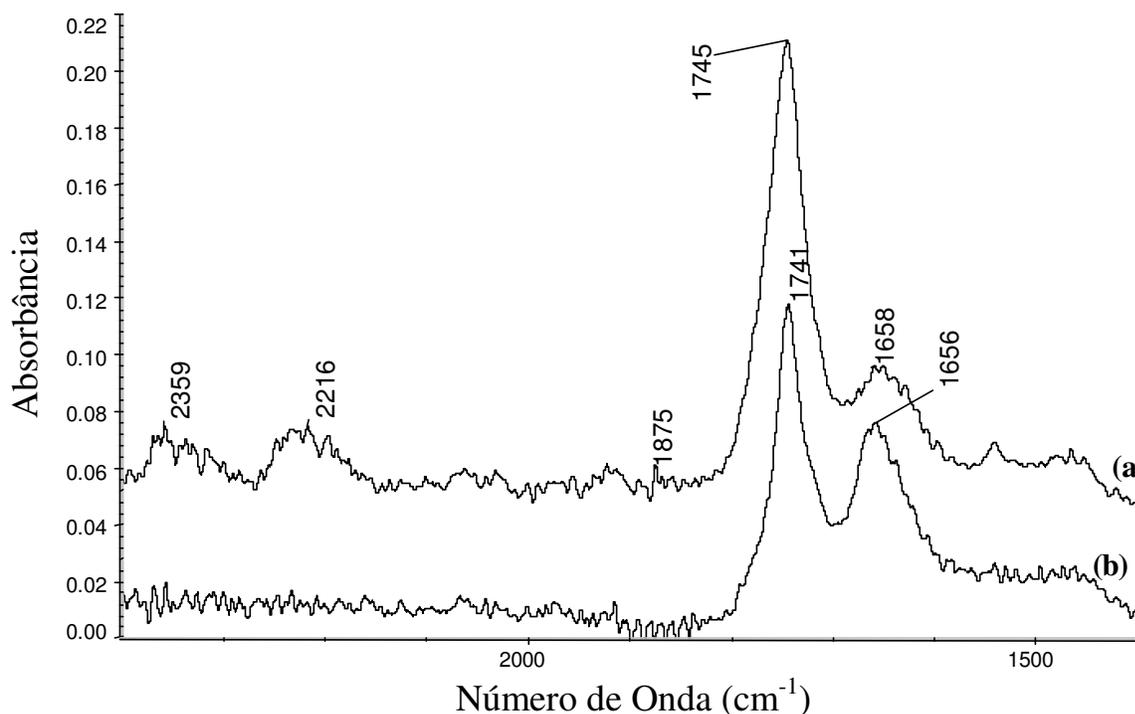


Figura 33: Espectro FTIR do catalisador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.

A adsorção de NO nos catalisadores bimetálicos é mostrada nas Figuras 35 e 36. Os espectros mostram, da mesma forma que foi observado para a adsorção de CO, uma diminuição acentuada da intensidade das bandas, principalmente a banda de adsorção linear do NO, após evacuação. Para o catalisador suportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ a diminuição foi menor, possivelmente devido ao menor conteúdo de Mo nesse catalisador (sete vezes menos Mo que o mesmo catalisador suportado em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$).

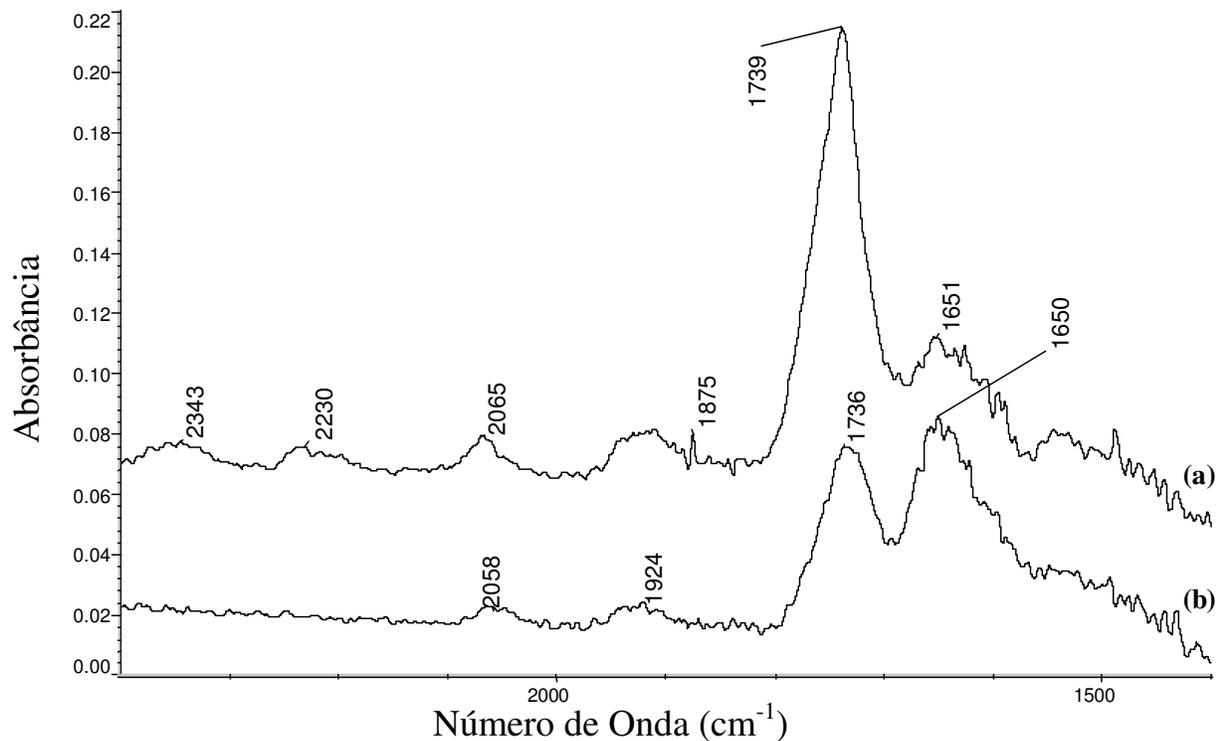


Figura 34: Espectro FTIR do catalisador Pd/Al₂O₃/MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.

De qualquer maneira, a diminuição da intensidade observada é uma evidência da interação do Mo com o Pd e que o Mo efetivamente migra para a superfície do Pd, já que neste caso o Mo foi depositado antes da impregnação do Pd. Este resultado está de acordo com os dados da quimisorção de H₂ e o TPR, que mostraram a existência de uma interação entre os dois átomos.

Neste caso não foi observado um deslocamento significativo nas bandas de adsorção de NO nos catalisadores bimetálicos em comparação com os catalisadores monometálicos de Pd.

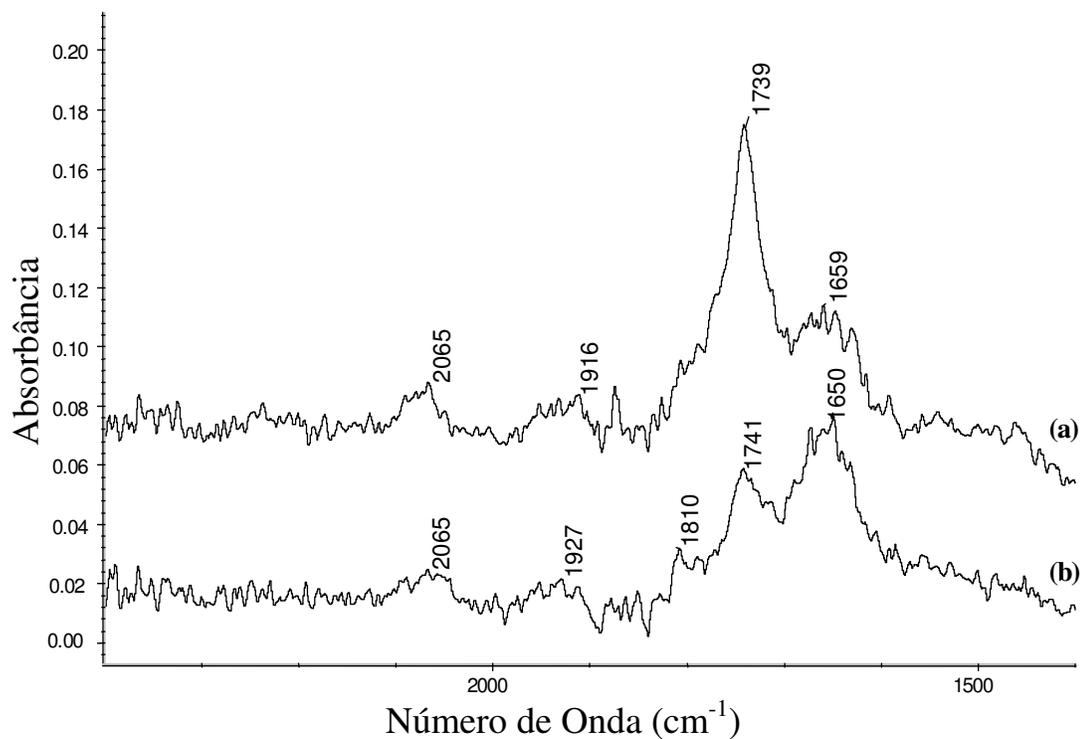


Figura 35: Espectro FTIR do catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂ a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.

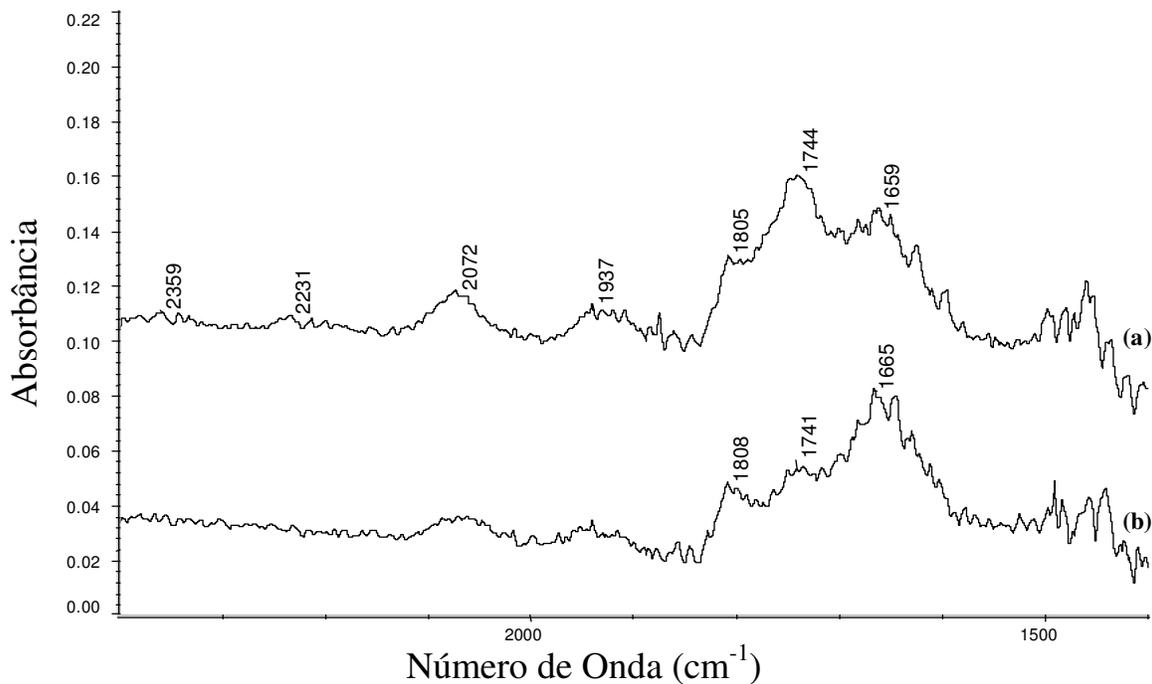
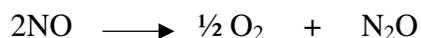


Figura 36: Espectro FTIR do catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 a 298 K: a) após exposição a 5 Torr de NO e b) amostra evacuada.

4.4. TESTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DE NO

Os testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores mono e bimetálicos estudados foram eficientes para decomposição de NO (Figuras 37-40). Pode-se observar um patamar em 100% de conversão de NO e uma posterior queda favorecendo a formação de N₂O¹²⁷. Esse comportamento é típico de catalisadores de paládio, que levam a reação:



devido a retenção de oxigênio pelo paládio na superfície do catalisador.

4.4.1. CATALISADORES MONOMETÁLICOS DE PALÁDIO

Os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores monometálicos de paládio são mostrados nas Figuras 37 e 38. Os catalisadores Pd/SiO₂ e Pd/Al₂O₃/SiO₂ permaneceram mais tempo em 100% de conversão, em relação aos outros catalisadores (Fig. 37). Quando a conversão de NO começa a diminuir, aproximadamente depois de 100 min de reação, a concentração de N₂O começa a aumentar (Figura 38).

A região de baixas conversões para os catalisadores suportados em MCM-41 (após 200 min de reação) mostra que os catalisadores Pd/Al-MCM-41 e Pd/MCM-41 apresentam os maiores valores de conversão, seguidos pelo catalisador Pd/Al₂O₃/MCM-41 (Figura 37). Esse resultado está de acordo com os maiores valores de dispersão encontrados para os catalisadores suportados em MCM-41 (Tabela 8). Para os catalisadores suportados em sílica, na mesma figura, pode-se observar que, na região de baixas conversões (>200min de reação), o catalisador Pd/SiO₂ mostrou maior conversão em relação ao catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂.

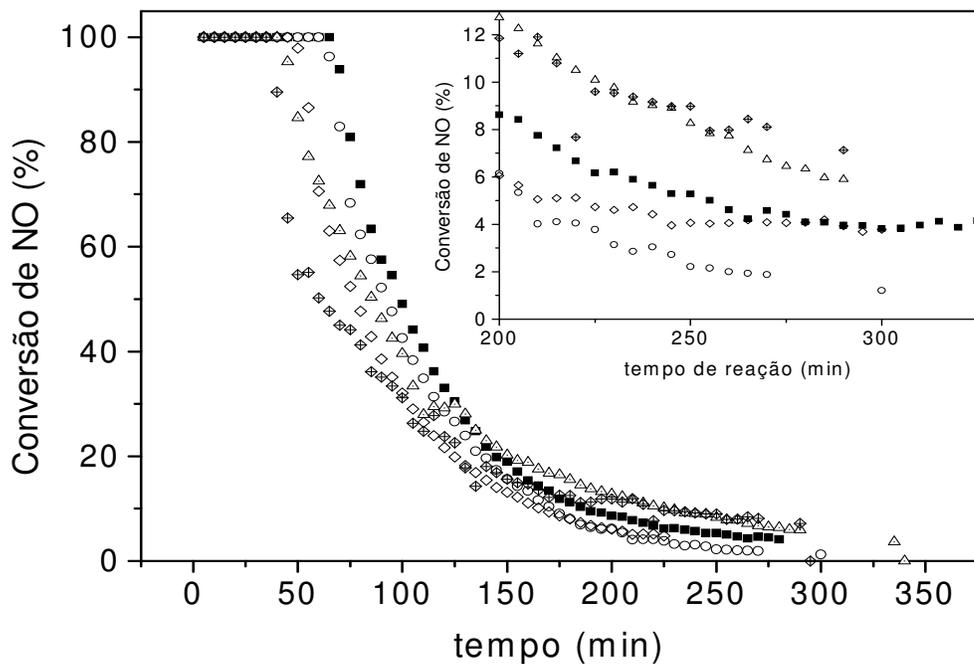


Figura 37 Conversão de NO vs tempo de reação, a 723 K (■) Pd/SiO₂, (○) Pd/Al₂O₃/SiO₂, (Δ) Pd/MCM-41, (◇) Pd/Al₂O₃/MCM-41, (◇) Pd/[Al]-MCM-41.

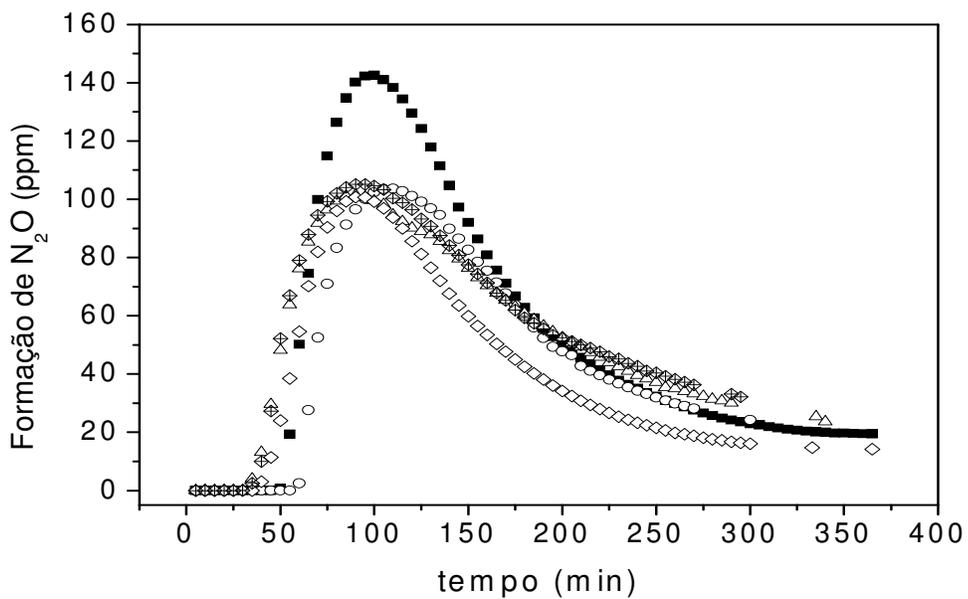


Figura 38. Formação de N₂O vs tempo de reação a 723 K. (■) Pd/SiO₂, (○) Pd/Al₂O₃/SiO₂, (Δ) Pd/MCM-41, (◇) Pd/Al₂O₃/MCM-41, (◇) Pd/[Al]-MCM-41.

Nos catalisadores suportados sobre as superfícies de SiO_2 e MCM-41, modificadas com filme de alumina, observa-se que a presença do filme de alumina não teve uma influência significativa na atividade catalítica. Esse resultado sugere que, apesar de se obter uma dispersão bastante homogênea da alumina na superfície da sílica (principalmente), a quantidade de alumina incorporada (5% de Al) não foi suficiente para proporcionar uma mudança nas propriedades do suporte. Por outro lado, pode-se observar que, quando o alumínio faz parte da estrutura da MCM-41 (Pd/[Al]-MCM-41), o catalisador mostra uma atividade análoga à do catalisador Pd/MCM-41.

Além disso, na Figura 38 observa-se que o catalisador Pd/ SiO_2 foi o menos seletivo (aquele que produz mais N_2O). Neste caso, a presença do filme de alumina levou a uma diminuição da quantidade de N_2O formado em quase 30%. Isto poderia estar relacionado com o aumento da dispersão de Pd para o catalisador Pd/ Al_2O_3 / SiO_2 , que dificulta a formação de N_2O , pois esta precisa vários átomos de Pd vizinhos com NO e nitrogênio adsorvido. Já para o suporte MCM-41 foi observado que a formação de N_2O ocorre em um tempo de reação menor do que em SiO_2 . A dispersão obtida para o catalisador Pd/ Al_2O_3 /MCM-41 foi menor que para o catalisador Pd/MCM-41, devido principalmente, à diferença no método de preparação para estes dois catalisadores. Como visto anteriormente no item 3.5, o catalisador Pd/MCM-41 foi preparado utilizando uma solução de acetato de paládio em acetona e o sistema foi evacuado até eliminar o excesso do solvente. Já para preparar o catalisador Pd/ Al_2O_3 /MCM-41, foi utilizada uma solução de acil acetato de paládio em tolueno, neste caso após as 24 horas de impregnação o líquido foi removido. Como analisado anteriormente (4.3.4.) dos resultados da análise de UV-DRS, a utilização de precursores diferentes não teve influência significativa nas espécies de paládio formadas na superfície dos suportes.

Para todos os catalisadores estudados não foi detectada a formação de NO_2 .

4.4.2. CATALISADORES BIMETÁLICOS DE PALÁDIO E MOLIBDÊNIO

As Figuras 39 e 40 mostram os resultados dos testes catalíticos para os catalisadores bimetálicos de Pd e Mo. Em geral, observou-se o mesmo comportamento que para os catalisadores monometálicos, ou seja, um patamar em 100% de conversão de NO e uma posterior queda da conversão com o aumento da formação de N_2O .

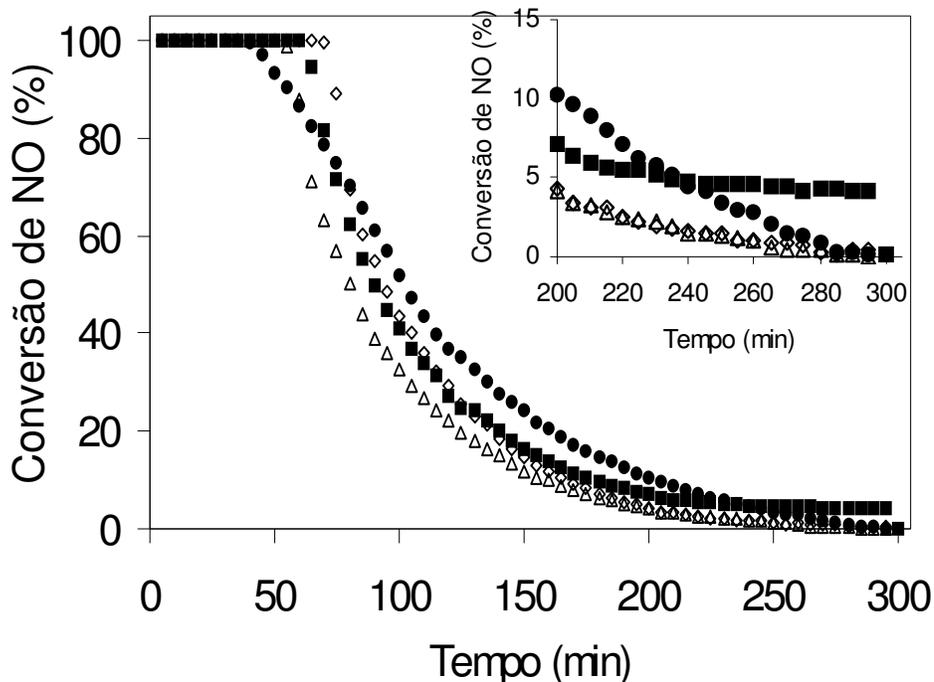


Figura 39: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Conversão vs tempo de reação. (◇) Pd-Mo/Al₂O₃/SiO₂, (■) Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂, (Δ)Pd-Mo/Al₂O₃/MCM-41, (●) Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 100 000 h⁻¹).

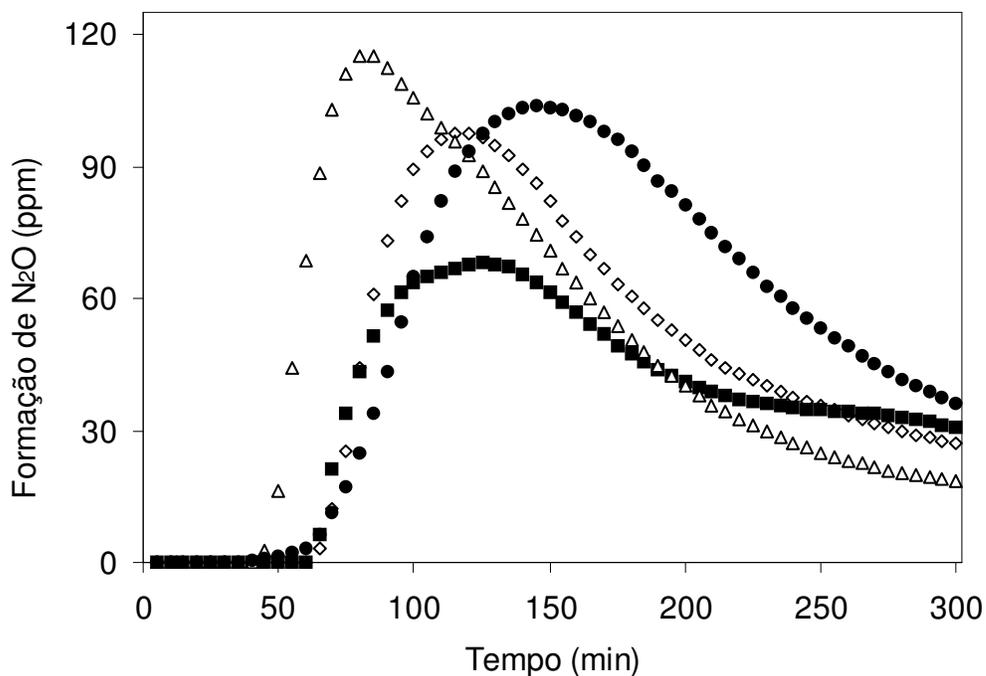


Figura 40: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Formação de N₂O vs tempo de reação. (◇) Pd-Mo/Al₂O₃/SiO₂, (■) Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂, (Δ)Pd-Mo/Al₂O₃/MCM-41, (●) Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 100 000 h⁻¹).

Embora o catalisador Pd-Mo/Al₂O₃/SiO₂ tenha apresentado o maior tempo com o patamar de 100% de conversão, os catalisadores Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂ e Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 apresentaram maior atividade residual (acima de 200 min). Além disso, os catalisadores Mo-Pd foram os mais seletivos a N₂, ou seja, levaram à formação de baixas concentrações de N₂O, quando comparados com os catalisadores Pd-Mo. Adicionalmente, o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 retardou o aparecimento de N₂O em quase 20 min em relação ao catalisador Pd-Mo/Al₂O₃/MCM-41

Se forem comparadas as seletividades a N₂O para um valor de conversão de NO de aproximadamente 40% (Figura 41), pode-se resumir o seguinte: o catalisador Pd/SiO₂ é o mais seletivo para formar N₂O, a seletividade a N₂O diminui com a incorporação do filme de alumina, mais acentuadamente para o suporte SiO₂, a menor seletividade a N₂O é obtida quando o Mo é depositado no suporte antes que o Pd e finalmente que a seletividade a N₂O do catalisador Pd/Al-MCM-41 é comparável à do catalisador Pd/MCM-41.

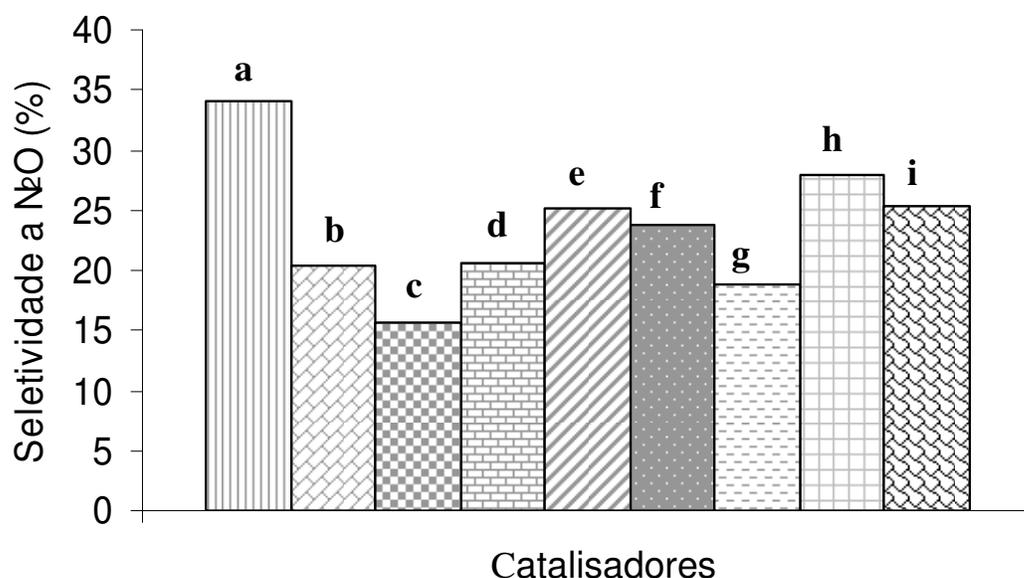


Figura 41: Comparação das seletividades a N₂O para os catalisadores estudados: a) Pd/SiO₂, b) Pd/Al₂O₃/SiO₂, c) Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂, d) Pd-Mo/Al₂O₃/SiO₂, e) Pd/MCM-41, f) Pd/Al₂O₃/MCM-41, g) Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41, h) Pd-Mo/Al₂O₃/MCM-41, i) Pd/[Al]-MCM-41. Valores calculados para 40% de conversão de NO.

4.4.3. VARIAÇÃO DE TEMPERATURA PARA O CATALISADOR Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41

A reação de decomposição de NO a diferentes temperaturas, foi estudada anteriormente no laboratório em que este trabalho foi realizado¹²⁹ e foi escolhida a temperatura de 723 K como a melhor temperatura para catalisadores de Pd suportados em alumina. Devido a isso nos testes catalíticos mostrados nos itens 4.4.1 e 4.4.2, esta foi a temperatura utilizada.

Com o intuito de comprovar se para os catalisadores suportados em MCM-41 esta seria, efetivamente, a temperatura de melhor conversão de NO, foi realizado um teste de decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 e os resultados são mostrados nas Figuras 42 e 43.

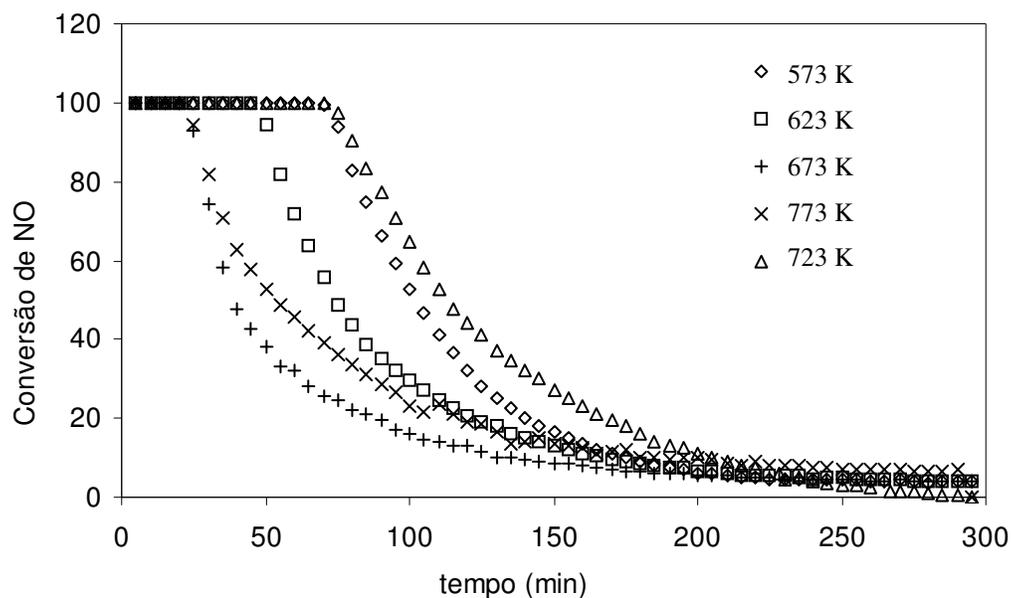


Figura 42: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Conversão vs tempo de reação para diferentes temperaturas, para o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41.

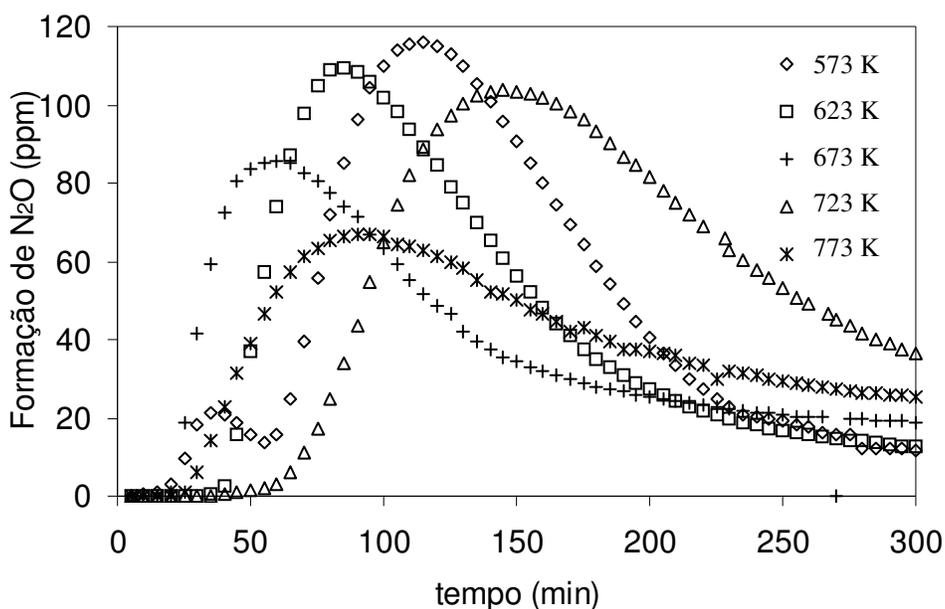


Figura 43: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO: Formação de N₂O vs tempo de reação para diferentes temperaturas, para o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41.

Como pode-se observar da Figura 43, o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 permaneceu um maior tempo em patamar de 100 % de conversão para as temperaturas de 573 K e 723 K, sendo que para esta última temperatura a formação máxima de N₂O foi menor e a formação deste gás começou aproximadamente 20 minutos depois que para a temperatura de 573 K (Figura 44). Sendo assim, fica comprovado que 723 K é a temperatura que são obtidos os melhores resultados de decomposição de NO para este catalisador suportado em MCM-41.

4.5. TESTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE REDUÇÃO DE NO COM CO

Os catalisadores Pd/Al₂O₃/SiO₂, MoPd/Al₂O₃/SiO₂, Pd/Al₂O₃/MCM-41 e MoPd/Al₂O₃/MCM-41 também foram avaliados para a reação de redução de NO com CO.

Para o catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂ foi estudada primeiramente a reação de redução catalítica de NO com CO, analisando os produtos obtidos, utilizando uma célula de gás acoplada ao Espectrômetro de IV, como foi descrito no item 3.9. A Figura 44 mostra os espectros obtidos, na fase gasosa, da mistura de reação e dos produtos da reação a três temperaturas diferentes: 523, 548 e 573 K.

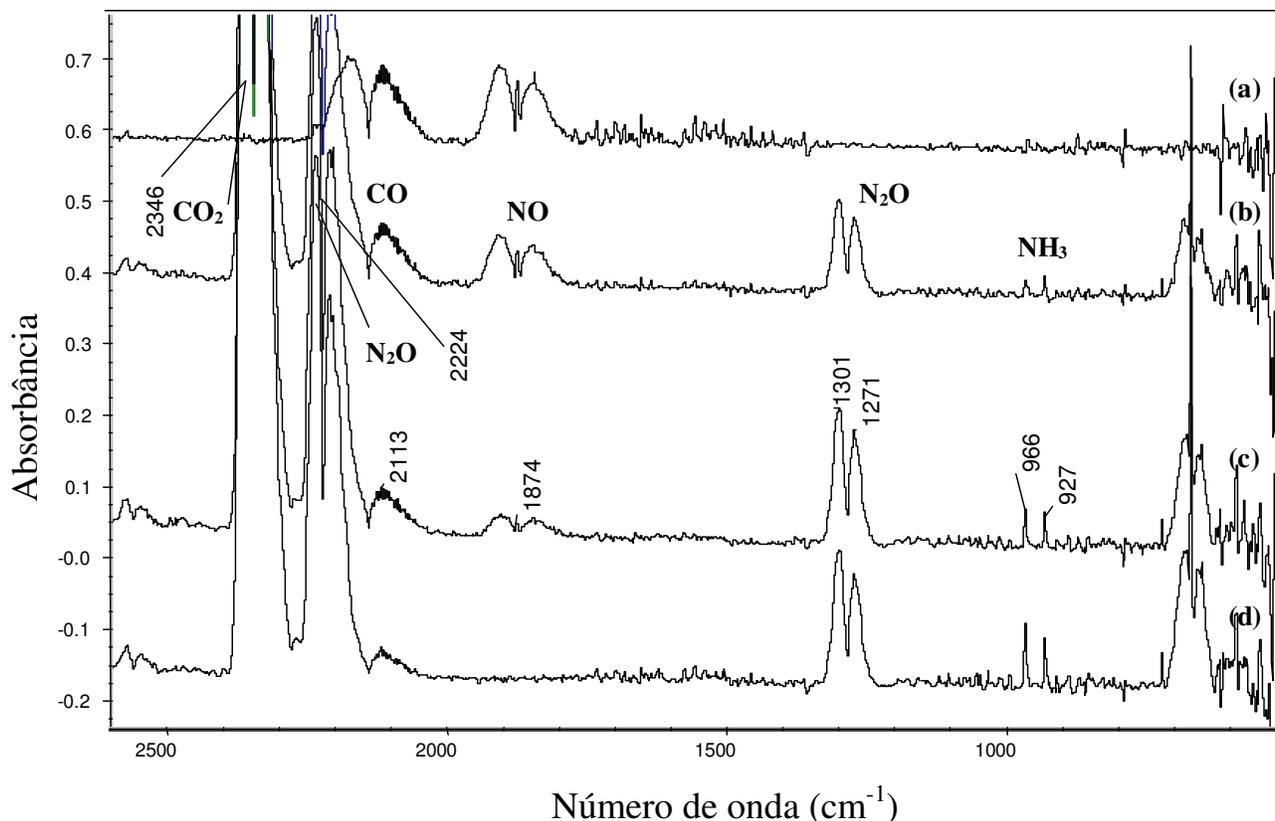


Figura 44: Redução de NO com CO para o catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂. Espectro FTIR dos compostos na fase gasosa: a) mistura de reação, b) 523 K, c) 548 K e d) 573 K.

Na Figura 44 pode-se observar que são formados como produtos da reação, na fase gasosa, além do NO e do CO não transformados, CO₂ (2246 cm⁻¹), N₂O (2224, 1301, 1271 cm⁻¹), como era esperado, e NH₃ (966, 927 cm⁻¹). As bandas entre 968 e 932 cm⁻¹ estão relacionadas com a deformação simétrica da molécula de amônia em fase gasosa¹³⁰. Como discutido no item 2.2.2, a formação de amônia está associada com a hidrólise do isocianato formado como intermediário na reação de NO + CO + H₂⁴⁹, ou com a presença de água na mistura de reação para a reação NO + CO⁵⁰, sendo que em ambos sistemas é observada a formação de isocianato, tanto para catalisadores de Pt como para o de Pd.

Para o teste realizado com o catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂ foi apenas observada a formação de amônia, que poderia estar relacionada com a interação do nitrogênio, produto da dissociação do NO, com os grupos OH presentes na superfície do suporte. No espectro da Figura 44 (curvas b, c, d), observa-se que a formação de amônia aumenta com a

temperatura, o que poderia sugerir uma maior desidroxilação da superfície e conseqüentemente uma maior formação de NH_3 .

Além disso, os espectros mostram que a conversão de NO e CO aumenta com o aumento da temperatura de reação, aumentando também a produção de amônia e não se observando a formação de espécies isocianato, como discutido anteriormente.

Como descrito no item 3.9, os produtos da reação catalítica de NO com CO também foram monitorados por IV, utilizando uma pastilha de cada um dos catalisadores estudados e expondo esta à mistura dos gases que saíram do reator. Na Figura 45 é mostrado o espectro obtido para o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ após 77 minutos de reação. Um espectro similar foi obtido para os catalisadores $\text{MoPd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ e $\text{MoPd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$.

Como pode-se observar (Figura 45), além do CO_2 e o N_2O adsorvidos na superfície do catalisador, também é observada uma banda em 1432 cm^{-1} , que corresponde à frequência de deformação assimétrica do íon amônio ligado ao Pd¹³⁰. O íon amônio é formado pela interação da NH_3 com os íons H^+ provenientes dos grupos OH da superfície do suporte.

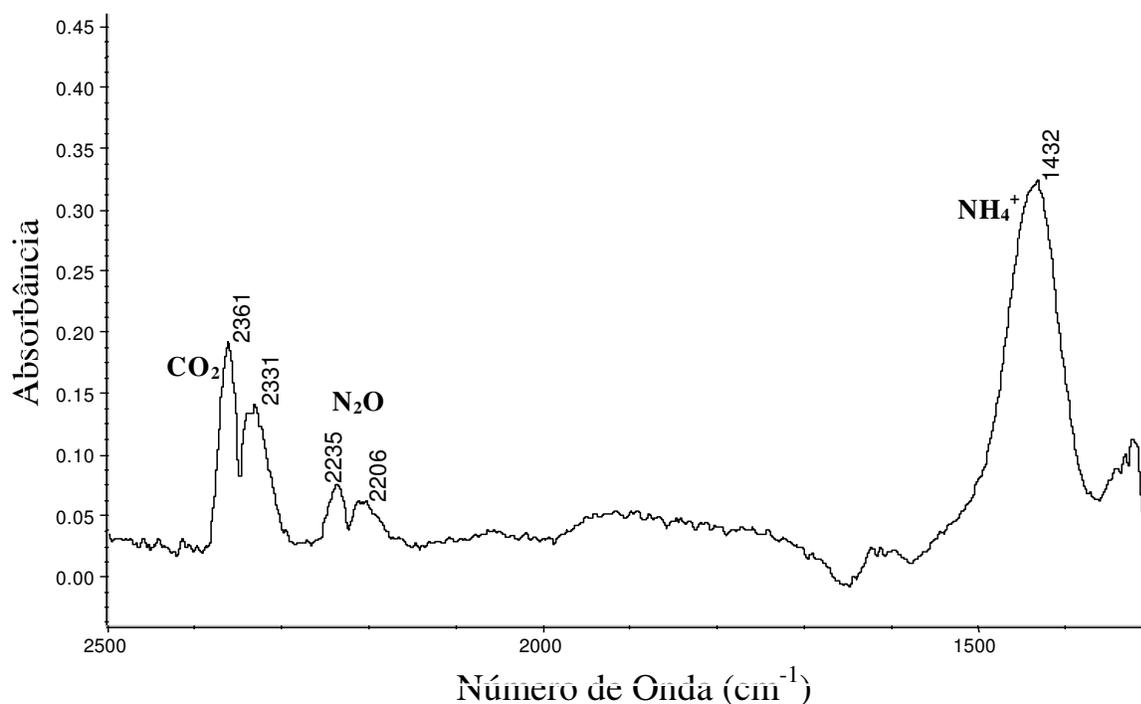


Figura 45: Espectro FTIR de uma pastilha do catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, após 77 min de reação (NO + CO).

Os produtos da reação foram também monitorados utilizando a análise de cromatografia gasosa. Nas Figuras 46-49, são mostrados os gráficos de conversão de NO e CO obtidos para os catalisadores estudados nas temperaturas de 523, 548 e 573 K.

Em geral, pode-se observar que há um aumento da conversão, tanto para NO quanto para CO, com o aumento da temperatura. Os resultados mostram também que a conversão de NO é sempre mais alta que a de CO. Este mesmo comportamento foi observado por Gigola e Pisanu⁴⁷ quando estudados catalisadores de Pd suportados em alumina. O NO é dissociado na superfície do Pd metálico, levando à formação de átomos de nitrogênio e oxigênio, o NO e átomos de nitrogênio adsorvidos se recombinam produzindo N₂O e átomos de nitrogênio formam N₂. Entretanto, os átomos de oxigênio são eliminados por reação com CO, regenerando os sítios ativos para decompor o NO.

Nas Figuras 50 e 51, observa-se que a presença do Mo, nos catalisadores bimetálicos, não melhora significativamente a atividade dos mesmos. Schmal e colaboradores⁵² obtiveram uma conversão de NO análoga para catalisadores de Pd e PdMo, quando testados na reação de NO + CO. No intervalo entre 550 e 600 K foi observada uma pequena melhora na conversão de NO para o catalisador bimetálico.

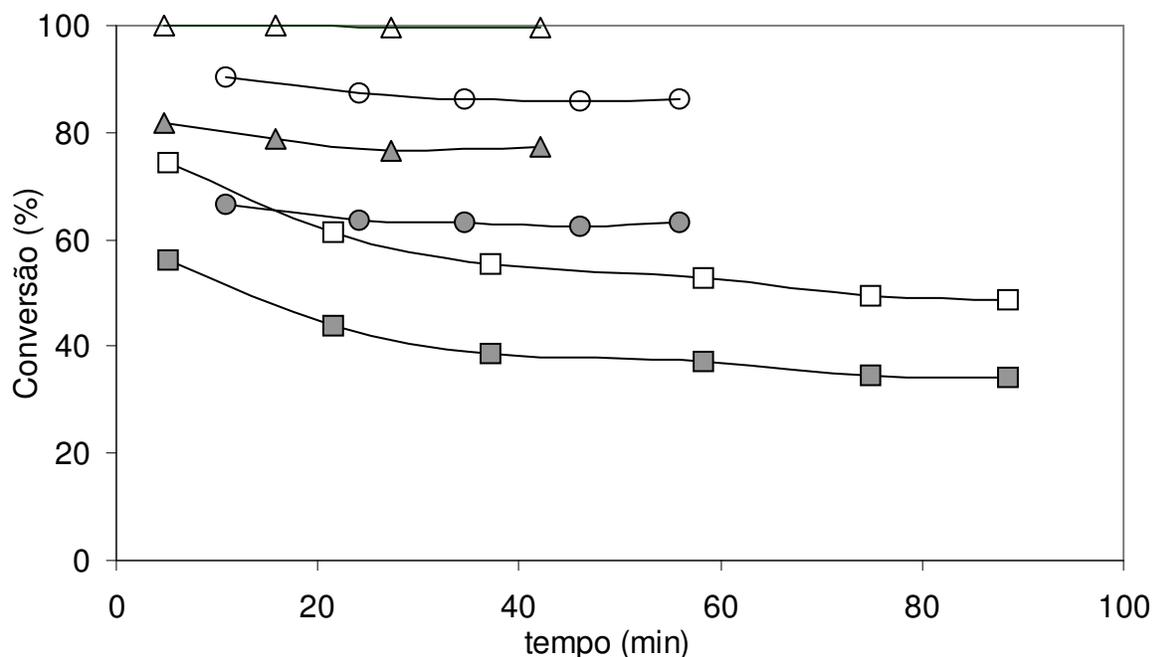


Figura 46: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Pd/Al₂O₃/SiO₂: (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm³. min⁻¹).

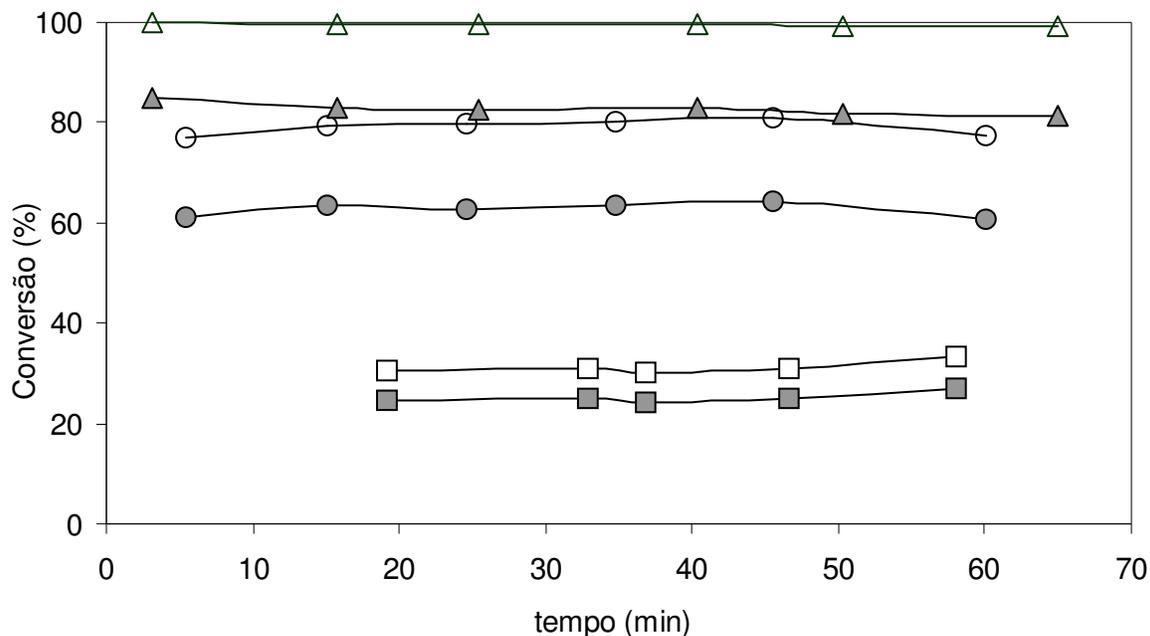


Figura 47: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Pd/Al₂O₃/MCM-41: (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm³ · min⁻¹).

Gigola e Sica¹³¹ encontraram que o aumento na atividade da decomposição de NO, atribuída à presença de tungstênio parcialmente reduzido, não melhora a reação de NO + CO, devido ao fato que o CO não é capaz de manter as espécies WO_x em estado reduzido, não promovendo a redução de NO com CO sobre catalisadores Pd/-Al₂O₃, em acordo com os resultados deste trabalho.

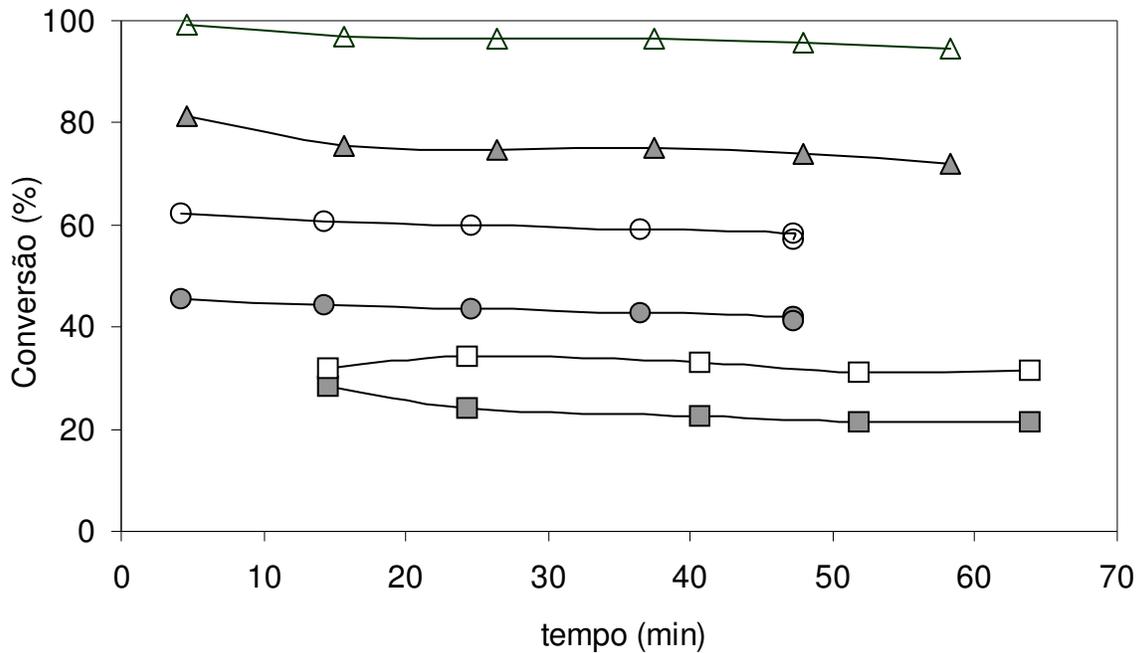


Figura 48: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂: (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm³. min⁻¹).

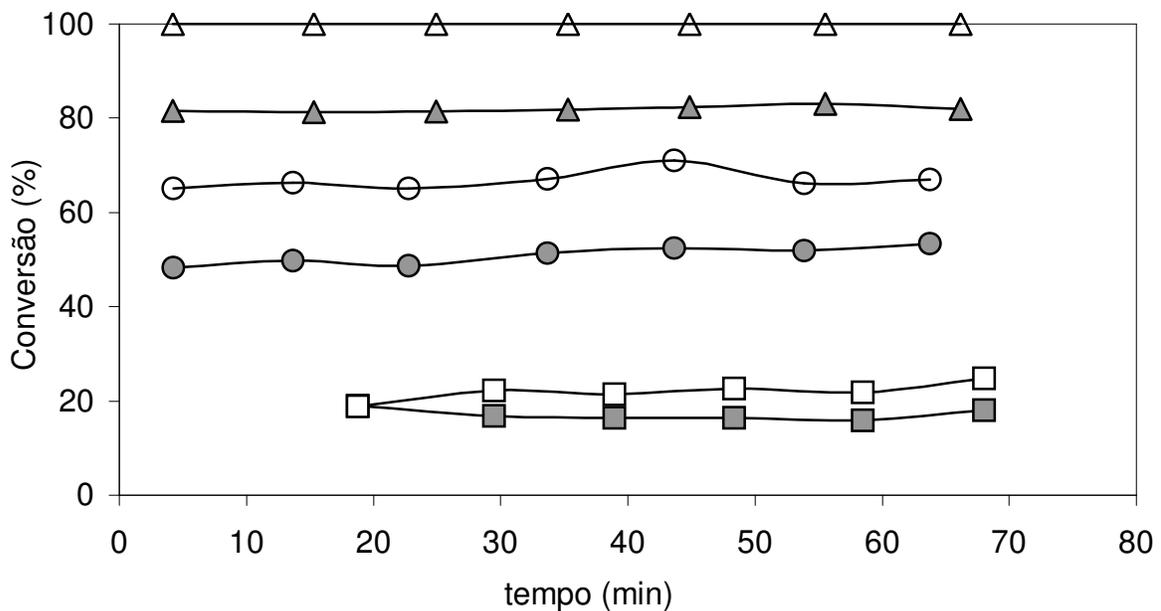


Figura 49: Conversões de NO (branco) e CO (negro) em função do tempo de reação para o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41: (□, ■) 523 K, (○, ●) 548 K, (△, ▲) 573 K. (1450 ppm CO/He + 1560 ppm NO/He, 100 cm³. min⁻¹).

As Figuras 50-52, mostram uma comparação do desempenho dos catalisadores estudados na reação de decomposição de NO com CO, nas temperaturas de 523, 548 e 573 K e após 40 minutos de reação.

Na Figura 50 observa-se que a 523 K são obtidas baixas conversões de NO e CO para todos os catalisadores estudados. A seletividade a N₂O é elevada sendo maior na presença de Mo para o catalisador bimetálico suportado em sílica. Entretanto pra o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 observa-se um leve aumento da seletividade a N₂.

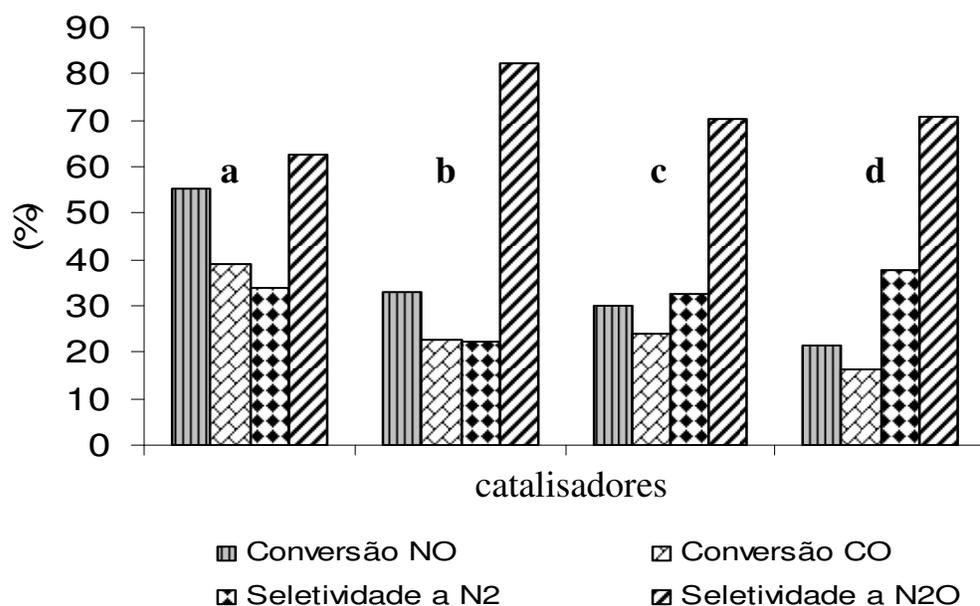


Figura 50: Comparação da conversão de NO, a conversão de CO, a seletividade a N₂ e a seletividade a N₂O, para os catalisadores estudados: a) Pd/Al₂O₃/SiO₂, b) Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂, c) Pd/Al₂O₃/MCM-41, d) Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41. Valores calculados para 40 min de reação a 523 K.

Já a 548 K (Figura 51) as conversões de NO e CO aumentam e diminui a seletividade a N₂O. Novamente a presença de Mo não proporciona uma melhora significativa no desempenho dos catalisadores bimetálicos. Para o catalisador Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 é observado também um leve aumento na seletividade a N₂.

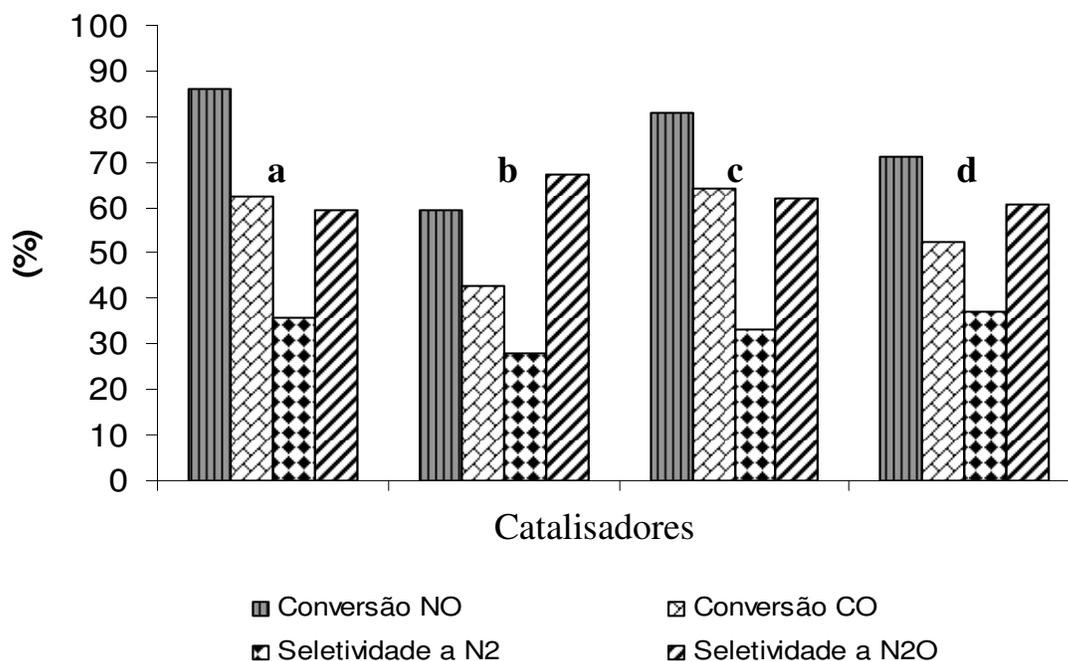


Figura 51: Comparação da conversão de NO, a conversão de CO, a seletividade a N₂ e a seletividade a N₂O, para os catalisadores estudados: a) Pd/Al₂O₃/SiO₂, b) Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂, c) Pd/Al₂O₃/MCM-41, d) Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41. Valores calculados para 40 min de reação a 548 K.

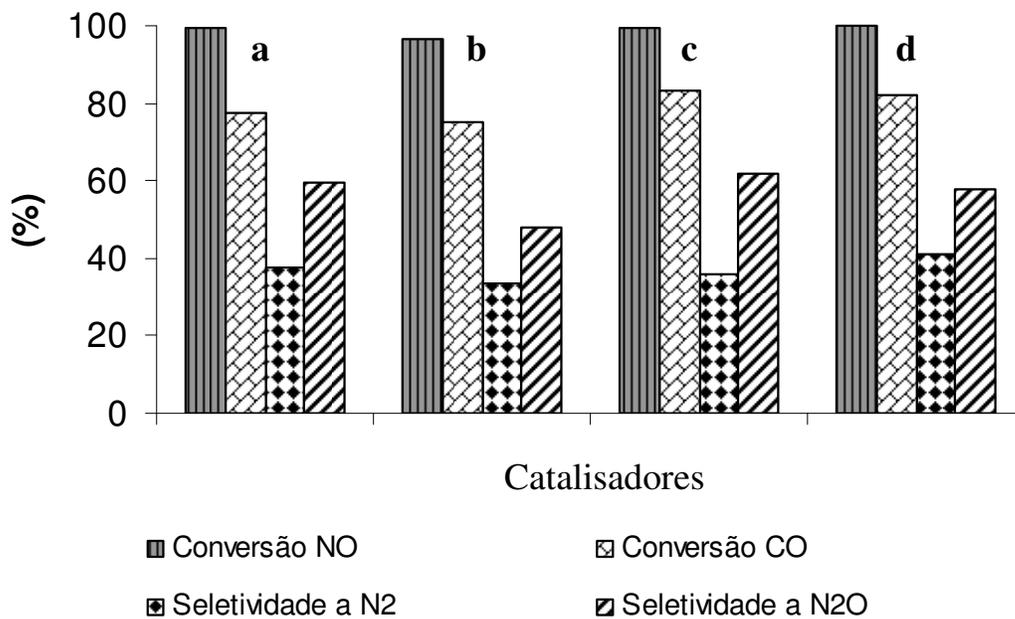


Figura 52: Comparação da conversão de NO, a conversão de CO, a seletividade a N₂ e a seletividade a N₂O, para os catalisadores estudados: a) Pd/Al₂O₃/SiO₂, b) Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂, c) Pd/Al₂O₃/MCM-41, d) Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41. Valores calculados para 40 min de reação a 573 K.

Examinando o gráfico da Figura 52, pode-se resumir que para a temperatura de 573 K, as conversões de NO e CO são elevadas e muito parecidas para todos os catalisadores, que a presença do Mo, nos catalisadores Mo-Pd ocasiona uma diminuição da seletividade a N₂O, sendo mais acentuada para o catalisador suportado em Al₂O₃/SiO₂ e leva a um pequeno aumento da seletividade a N₂. Desta forma pode-se concluir que estes catalisadores apresentam seu melhor desempenho na temperaturas de 573 K.

5. CONCLUSÕES

Sucessivas reações de enxerto de óxido de alumínio sobre a superfície de sílica gel resultam em aumento progressivo de incorporação de alumina. O recobrimento do óxido de alumínio é bastante homogêneo sobre a superfície da sílica. A incorporação de até 5,5 % em massa de alumínio ocorre preferencialmente na superfície da sílica, sem formação de aglomerados de alumina, visto que não foram detectadas variações na distribuição de tamanho de poros originais da matriz sílica. Portanto, pode-se considerar que o método de enxerto é eficiente para a obtenção de um filme fino de óxido de alumínio disperso sobre a superfície da sílica gel.

O método de enxerto também mostrou boa reprodutibilidade, obtendo-se resultados semelhantes para a sílica e a MCM-41.

As áreas dos catalisadores suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ manteve-se praticamente constante com a incorporação dos metais. Já no caso dos catalisadores suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ observou-se uma diminuição de quase 20%, quando incorporados o filme de alumina e o Pd.

Os difratogramas de Raios-X mostraram que a estrutura da MCM-41 é mantida após os tratamentos realizados durante a preparação dos catalisadores e os testes catalíticos, observando-se em alguns casos uma perda da organização dessa estrutura.

Os espectros de UV-DRS mostraram que os catalisadores suportados na sílica, apresentam partículas de Pd de maior tamanho que os catalisadores suportados na MCM-41.

A análise de TPR sugere também a presença de aglomerados de paládio, principalmente nos catalisadores bimetálicos, sendo essas partículas mais fáceis de reduzir. Conseqüentemente, foram obtidas baixas dispersões de paládio para estes catalisadores. As melhores dispersões foram obtidas para os catalisadores Pd/MCM-41 e Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$.

A intensidade das bandas de adsorção de CO nos catalisadores monometálicos de Pd, suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$, são análogas, apesar da diferença no conteúdo metálico, evidenciando a maior dispersão do Pd na superfície do suporte MCM-41.

A adsorção de CO nos catalisadores bimetálicos mostrou bandas, bem menos intensas que para os catalisadores monometálicos, principalmente a banda das espécies

multiplamente coordenadas, evidenciando que o Mo encontra-se preferencialmente na superfície do Pd.

O deslocamento da banda das espécies multiplamente coordenadas para menores números de onda, evidencia que a ligação Pd –CO é mais forte na presença de Mo. Este efeito ocorre provavelmente devido à mudança nas propriedades eletrônicas do Pd induzido pela presença de espécies de Mo. A diminuição da intensidade da banda de adsorção de NO nos catalisadores bimetálicos mostra também que há uma interação do Mo com o Pd e que o Mo efetivamente migra para a superfície do Pd.

Os testes catalíticos mostraram que todos os catalisadores estudados foram eficientes para decomposição de NO, sendo os catalisadores bimetálicos Mo-Pd/Al₂O₃/SiO₂ e Mo-Pd/Al₂O₃/MCM-41 os mais seletivos a N₂, ou seja, apresentaram menor formação de N₂O como produto de reação. Os catalisadores monometálicos de molibdênio não apresentaram atividade catalítica.

Na redução catalítica de NO com CO foram formados como produtos da reação, na fase gasosa, além do NO e do CO não transformados, CO₂, N₂O, como era esperado, e NH₃. Na superfície do catalisador, além do CO₂ e o N₂O adsorvidos, também é observado íon amônio ligado ao Pd. A presença do Mo, nos catalisadores bimetálicos, não melhora significativamente a atividade dos mesmos.

Os catalisadores Pd/ALPO e Pd/SAPO apresentaram também atividade catalítica, mas após os tratamentos de regeneração não foi possível recuperar a atividade inicial dos mesmos. Além disso, a instabilidade da estrutura do ALPO e do SAPO, torna estes suportes inadequados para serem utilizados nesta reação, nas condições experimentais utilizadas.

6. REFERÊNCIAS

1. Atkinson, R.; *Atmosp. Environ.* **2000**, 34, 2063.
2. Pimentel, A.S.; Arbilla, G.; *Quim. Nova* **1997**, 20, 252.
3. Egues, S.; Peterson, M.; José, H.J.; Kuhnen, N.C.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* **1997**, 46, 142.
4. Harrison, B.; Wyatt, M.; Gough, G.; *Royal Society of Chemical* **1982**, 5, 127.
5. Alloway B. J.; Ayres D. C.; *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic & Professional: London, 1994.
6. Harrison, R.M.; *Pollution: Causes, effects, and control*, 2th The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1995**.
7. Nakata Y.; Goto T.; Niimi Y.; Motita S.; *J. Clin. Anesth.* **1999**, 11, 477
8. Isuyama R.; *Ciência Hoje* **2000**, 28, 78.
9. Lopes, C.V.M; Krüger, V.; *Propostas para o ensino da química: Poluição do ar e lixo*; SE/CECIRS: Porto Alegre, 1997.
10. Borges, S.S.S.; Gomes, M.G.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* **1997**, 46, 242
11. Stanley E.; *Environmental Chemistry*; 7th ed., Lewis Publishers: Boca Raton, 2000.
12. Seinfeld, J.H.; *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley: New York, 1986.
13. Makalady, L.; *Perspectives in Environmental Chemistry*; Macalady, D., ed; Oxford University, 1998.
14. Harrison, R.M.; de Mora, S.J.; *Introductory Chemistry for the Environmental Sciences*, 2thed., Cambridge University Press, New York, 1996.
15. Tolentino, M.; Rocha Filho, R. C.; Silva, R. R.; *O Azul do Planeta: um retrato da atmosfera*. Ed. Moderna: São Paulo, 1995.
16. <http://www.race.nuca.ie.ufrj.br/eco/trabalhos/comu2/1.doc>, acessada em Maio de 2003.
17. http://www.saebrasil.org.br/eventos/congresso2002/papers2002/emp_n-htm#emp_n-q.htm, acessada em Maio de 2003.
18. Liu, Z.; Woo, S. I.; *Catal. Rev.* **2006**, 48, 43.
19. Fritz, A.; Pilchon, V.; *App. Catal. B: Env.iron.* **1997**, 13, 1.

20. Pârvulescu, V.I.; Grange, P.; Delmon, B.; *Catal. Today* **1998**, 46, 233.
21. Burch, R.; Breen, J. P.; Meunier, F. C.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, 1220, 1.
22. Konsolakis, M.; Yentekakis, I.; *J. Catal.* **2001**, 198, 142.
23. Chuang, S.S.C.; Tan, C-D.; *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 3000.
24. Iwamoto, M.; Hamada, H.; *Catal. Today* **1991**, 10, 57.
25. Ishihara, T.; Ando, M.; Sada, K.; Takiishi, K.; Yamada, K.; Nishigushi, H.; Takita, Y.; *J. Catal.* **2003**, 220, 104.
26. Ishihara, T.; Anami, K.; Takiishi, K.; Yamada, K.; Nishigushi, H.; Takita, Y.; *Chem. Lett.* **2003**, 32, 1176.
27. Fritz, A.; Pitchon, V.; *Appl. Catal. B* **1997**, 13, 1.
28. Muraki, H.; Shinjoh, H.; Fujitani, Y. *Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 419.
29. Wang, X.; Spivey, J.J.; Lamb, H.H.; *App. Catal. B: Environ.* **2005**, 56, 261.
30. Naito, S.; Iwahashi, M.; Kawakani, I.; Miyao, T.; *Catal. Today* **2002**, 73, 355.
31. Haneda M.; Kintaichi Y.; Nakamura I.; Fujitani T.; Hamada H.; *Journal of Catalysis* 218 (2003) 405-410.
32. Adams, K.M.; Gandhi, H.S.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, 22, 207.
33. Gandhi, H.S.; Yao, H.C.; Stepien, H.K.; *Catalysis under Transient Conditions*, ACS Symp. Ser. N° 178, Bell and Hegedus Eds, Am. Chem. Soc., 1982, p.143.
34. Halasz, I.; Brenner, A.; Shelef, M.; *Catal. Lett.* **1992**, 16, 311.
35. Wu, R. J.; Chon, T. Y.; Yeh, C. T.; *App. Catal. B: Environ* **1995**, 6, 105.
36. de Almeida, R.M.J.; Pergher, S.B.C.; Gigola, C.E.; Baibich, I.M.; *Can. J. Anal. Sci. Spectros.* **2003**, 48 (1), 55.
37. Baibich, I.M.; dos Santos, J.H.Z.; da Silveira, V.C.; Gigola, C.; Sica, A.M.; *Can. J. Anal. Sci. Spectros.* **1998**, 43 (1), 26.
38. Sica, A.M.; Baibich, I.M.; Gigola, C.E.; *J. Mol. Catal. A* **2003**, 195, 225.
39. Sica, A.M.; Dos Santos, J.H.Z.; Baibich, I.M.; Gigola, C.E.; *J. Mol. Catal. A* **1999**, 137, 287.
40. Pergher, S.B.C.; Dallago, R.M.; Veses, R.C.; Gigola, C.E.; Baibich, I.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 209, 107.
41. Eberhardt, A.M.; Benvenuti, E.V.; Moro, C.C.; Tonetto, G.M.; Damián, D.E.; *J. Mol. Catal. A* **2003**, 201, 247.

42. Shelef, M.; Otto, K.; *J. Catal.* **1968**, 10, 408.
43. Gandhi, H. S.; Shelef, M.; *J. Catal.* **1972**, 24, 241.
44. Xu, X.; Goodman, D. W.; *Catal. Lett.* **1994**, 24, 31.
45. Valden, M.; Aaltonen, J.; Kausisto, E.; Perra, M.; Barnes, C. J.; *Surf. Sci.* **1994**, 307, 193.
46. Martínez-Arias, A.; Hungria A.B.; Fernández-García, M.; Iglesias-Juez; Anderson, J. A.; Conesa, J. C.; *J. Catal.* **2004**, 221, 85.
47. Pisanu, A.M.; Gigola, C.E.; *Appl. Catal. B: Environ.* **1999**, 20, 179
48. Macleod, N.; Lambert, R.M.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 46, 483
49. Cant, N.M.; Chambers, D.C.; Liu, I.O.Y.; *Catalysis Today* **2004**, 93-95, 761.
50. Cant, N.M.; Chambers, D.C.; Liu, I.O.Y.; *Appl. Catal. B: Environ* **2003**, 46, 551.
51. Hirano, T.; Ozawa, Y.; Sekido, T.; Ogino, T.; Miyao, T.; Naito, S.; *Appl. Catal. A: General* **2007**, 320, 91.
52. Schmal, M.; Baldanza, M.A.S.; Vannice, M.A.; *J. Catal.* **1999**, 185, 138
53. Morrow, B.A.
54. Moulijn, J.^a; van Leeuwen, P.W.N.M.; van Santen, R.A.; *Studies in Surface Sciences and Catalysis*, **1993**, 79.
55. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R.; *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 1989
56. Morrow, B.A.; McFarlan, A.J.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1990**, 120, 61.
57. Wang, X.X.; Veyre, L.; Lefebvre, F.; Patarin, J.; Basset, J.M.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 66, 169.
58. Dunphy, D.R.; Singer, S.; Cook, A.W.; Smarsly, B.; Doshi, D.A.; Brinker, C. J.; *Langmuir* **2003**, 19, 10403.
59. Keranen, J.; Guimon, C. A.; Auroux, A.; Iiskola, E.I.; Niinisto, L.; *Phys Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 5333.
60. Cunha, E. V.; Faccin, F.; Moro, C. C.; Benvenutti, E. V.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 392.
61. Che, M.; Bonneviot, L.; *Successful design of Catalysis*. Elsevier Science Publishers. Amsterdam. 1988
62. Lazarin, A. M.; Borgo, C. A.; Gushikem, Y.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 499.
63. Seckin, T.; Gultek, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 3905.

64. Gushikem, Y.; Rosatto, S. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 695.
65. Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; Nakagaki, S.; *Electroanal.* **2002**, *14*, 1072.
66. Monaci, R.; Rombi, E.; Solinas, V.; Sorrentino, A.; Santacesaria, E.; Colon, G.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *214*, 203.
67. Santacesaria, E.; Sorrentino, A.; Di Serio, M.; Ruggiero, A.; *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204*, 617.
68. Benvenuti, E.V.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 469.
69. Landau, M.V.; Dafa, E.; Kaliya, M.L.; Sem, T.; Herskowitz, M.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *49*, 65.
70. Gao, X.; Wachs, I. E.; *J. Catal.* **2000**, *192*, 18.
71. Chuah, G.K.; Jaenicke, S.; Liu, S.H.; Hu, X.C.; *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *169-170*, 253.
72. Hoffmann, H. S.; Staudt, P. B.; Costa, T. M. H.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V.; *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 631.
73. Iengo, P.; Serio, M.D.; Sorrentino, A.; Solinas V.; Santacesaria, E.; *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *167*, 85.
74. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S.; *Nature* **1992**, *357*, 710.
75. Okumura, K.; Tokai H.; Niwa M.; *Photon Factory Activity Report (2003) #20 Part B*, 2002.
76. Long, R.Q.; Yang, R.T.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2232.
77. Zholobenko, V.L.; Plant, D.; Evans, A.J.; Holmes S.M.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *793*, 44.
78. Tiemann, M.; Froba M.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3211.
79. Wan K.; Liu Q.; Zhang C.; *Mater. Let.* **2003**, *57*, 3839.
80. Kleitz F.; Schmidt W.; Schüth F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, *95*, 44.
81. Biz, S.; Occelli, M.L.; *Catalysis Review* **1998**, *40*, 329.
82. Cónsul, J.M.D.; Baibich, I.M.; Benvenuti, E.V.; Thiele, D.; *Quím. Nova* **2005**, *28* (3), 393.
83. Fujiwara, S.T.; Gushikem Y.; Alfaya R.V.S.; *Coll. Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, *178*, 135.
84. Selvaraj, M.; Pandurangan, A.; Sinha, P. K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* 2399.

- 85.Chen, Y-W.; Lu, Y-H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1893.
- 86.Masson, N.C.; Pastore, H. O.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 32, 224.
- 87.Barrio, V.L.; Arias, P.L.; Cambra, J.F.; Güemez, M.B.; Pawelec, B.; Fierro, J.L.G.; *App. Catal. A: Gen.* **2003**, 242, 17.
- 88.Armor, J.N.; *App. Catal. A: Gen.* **1994**, 112, N21.
- 89.Panpranot, J.; Pattamakomsan, K.; Goodwin Jr, T.G.; Prasertthdam, P.; *Catal. Commun.* **2004**, 5, 583.
- 90.Long, R.Q.; Yang, R.T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 873.
- 91.Yang, R.T.; Pinnavaia, T.J.; Li, W.; Zhang, W.; *J. Catal.* **1997**, 172, 488.
- 92.Long, R.; Yang, R.; *Catal. Letters* **1998**, 52, 91.
- 93.Machado, F.S.; López, C.M.; *Tamices Moleculares*, 1^{er} Curso Iberoamericano. CYTED. Ediciones Técnicas INTEVEP, diciembre 1993, 87.
- 94.Pastore, H.O.; *Quím. Nova* **1996**, 19 (4), 372.
- 95.Gianotti, E.; Oliveira, E.C.; Dellarocca, V.; Coluccia, S.; Pastore, H.O.; Marchese, L.; *Studies in Surface Sciences and Catalysis* **2002**, 141, 417.
- 96.Mascareñas, A.J.S.; Oliveira, E.C.; Pastore, H.O.; *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola* **2001**, 25
- 97.Singh, P.S.; Bandyopadhyay, R.; Rao, B.S.; *App. Catal. A: Gen.* **1996**, 136, 177.
- 98.Sheldon, R.A.; Arends, I.W.C.E.; Lempers, H.E.B.; *Catal. Today* **1998**, 41, 387.
- 99.Höchtel, M.; Jentys, A.; Vinek H.; *App. Catal. A: Gen.* **2001**, 207, 397.
- 100.Tian, P.; Liu, Z.; Wu, Z.; Xu, L.; He, Y.; *Catal. Today* **2004**, 93-95, 735.
- 101.Kung, M.C.; Kung, H.H.; *Catalysis Review* **1985**, 27, 425.
- 102.Butler, I.S.; Harrod, J.F.; *Inorganic Chemistry: Principles and applications*. The Benjamin/Cummings Publishing Company. California. 1989.
- 103.Noronha, F.B.; Baldanza, M.A.S.; Schmal, M.; *J. Catal* **1999**, 188, 270.
- 104.Tonetto, G.M.; Damiani, D.E.; *J. Mol. Cat.* **2003**, 202, 289.
- 105.Jones, A.; McNicol, B.; *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*. Marcel Dekker, Inc. New York. 1986.
- 106.konopny, L.W.; Juan, A.; Damiani, D.E.; *Appl. Catal. B: Environ* **1998**, 15, 115.
- 107.Ahn, I.Y.; Kim, W.J.; Moon, S.H.; *Appl. Catal. A: General* **2006**, 308, 75.

108. Delannay, F.; *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Marcel Dekker, Inc. New York. 1984.
109. *Manual de Caracterização de Catalisadores*. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás.
110. Webb, P.A. Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation. 1997.
111. Ichikawa, S.; Poppa, H.; Bondart, M.; *J. Catal* **1985**, 91, 1.
112. Pastore, H.O.; Munsignatti, M.; Bittencourt, D.R.S.; Rippel, M.; *Micropor. Mesopor. Mater* **1999**, 32, 211.
113. Ruiz J.A.C.; Tese de Doutorado (2003). UNICAMP.
114. 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.
115. Dallago, R.M.; Schifino, J.; Baibich, I.M.; Veses, R.C.; *Canadian J. of Anal. Sci. Spect.* **2004**, 49, 78.
116. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.
117. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1982, Chap. 3, 4.
118. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K.; *Pure and Appl. Chem.* **1994**, 66, 1739.
119. Thevenin, P.O.; Alcalde, A.; Pettersson, L.J., Järås, S. G.; Fierro, J.L.G.; *J. Catal.* **2003**, 215, 78.
120. Kim, D.S.; Wachs, I.E.; Segawa, K.; *J. Catal* **1994**, 146, 268.
121. Panchenko, V.N.; Zakharov, V.A.; Pankshtis, E.A.; *Appl. Catal. A: General* **2006**, 313, 130.
122. Pérez-Zurita, M.J.; Cifarelli, M.; Cubeiro, M.L.; Alvarez, J.; Goldwasser, M.; Pietri, E.; Garcia, L.; Aboukais, A.; Lamonier, J-F.; *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, 206, 339.
123. Han, Y.F.; Wang, J.H.; Kumar, D.; Yang, Z.; Goodman, D.W.; *J. Catal* **2005**, 232, 467.

- 124.Noronha, F.B.; Aranda, D.A.G.; Ordine, A.P.; Schmal, M.; *Catal. Today* **2000**, 57, 275.
- 125.Lyubovsky, M.; Pfefferle, L.; *Catal. Today* **1999**, 47, 29.
- 126.Duan, A.; Wan, G.; Zhao, Z.; Xu, C.; Zheng, Y.; Zhang, Y.; Don, T.; Bao, X.; Chung, K.; *Catalysis Today* **2007**, 119, 13.
- 127.Tonetto, G.M.; Ferreira, M.L.; Damiani D.E.; *J. Mol. Catal A: Chem.* **2003**, 193, 121.
- 128.Burch, R.; Breen, J.P.; Meunier, F.C.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, 1220, 1.
- 129.Dallago, R.M.; *Catalisadores de PdMo e PdW/ γ -Al₂O₃ para decomposição de gases contaminantes, obtidos a partir de precursores organometálicos*. Tese de Doutorado. UFRGS. Instituto de Química. 2002.
- 130.Davydov, A.A.; *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxide*. John Wiley & Sons. 1990.
- 131.Sica, A.M.; Gigola, C.E.; *Appl. Catal. A: General* **2003**, 239, 121.
- 132.Oliveira, E.C.; Pastore, H.O.; *Study Surface Science Catalysis*, **2002**, 141, 297.

7. ANEXOS

7. 1. ANEXO 1

ALPO E SAPO

7.1.1 INTRODUÇÃO

Os materiais ALPO e SAPO também foram testados nesta tese como suportes dos catalisadores, pois em trabalhos anteriores, foi comprovado que a presença de fósforo melhorou a atividade dos catalisadores de Pd na reação de decomposição direta de NO.

As peneiras moleculares do tipo ALPO apresentam uma composição fixa de Al/P=1 e uma grande variedade de estruturas e tamanhos de poros⁹³. Atualmente, mais de vinte estruturas tridimensionais, microporosas e termicamente estáveis foram sintetizadas com a composição de aluminofosfatos, ALPO. Destas, nove são análogas às estruturas zeolíticas conhecidas, as demais são estruturas completamente novas, com poros nas regiões de pequenos, médios, grandes e ultragrandes; sempre, porém, no regime de microporosidade⁹⁴.

A estrutura do ALPO é eletrostaticamente neutra e o átomo de alumínio pode ter quatro, cinco, ou seis oxigênios vizinhos⁹³. A coordenação cinco e seis gera uma flexibilidade geométrica e eletrostática que favorece a adoção de novos tipos de estruturas. Estes compostos possuem uma superfície ligeiramente hidrofílica e uma boa estabilidade térmica (até 1273 K) e hidrotérmica (até 873 K, na presença de vapor de água), assim como propriedades fracamente ácidas. A origem desta acidez não é clara, mas, parece ser uma função complexa da composição estrutural, carga da estrutura, natureza, quantidade do elemento incorporado e tipo de estrutura. Trabalhos têm mostrado a presença de sítios de Brønsted e Lewis na superfície destes sólidos⁹⁵.

O fósforo se incorpora aos aluminosilicatos naturais, mas é mais comum incorporar silício em ALPO, para formar silicoaluminofosfato (SAPO) (Figura 53). A introdução do silício nos sítios ocupados pelo fósforo gera estruturas carregadas negativamente com propriedades de troca iônica e propriedades para catálise ácida, entre moderadas e fracas. Os SAPOS também apresentam boa estabilidade térmica e hidrotérmica⁹³.

Como é mostrado na Figura 53, outros metais também podem ser incorporados na estrutura do ALPO, modificando suas propriedades.

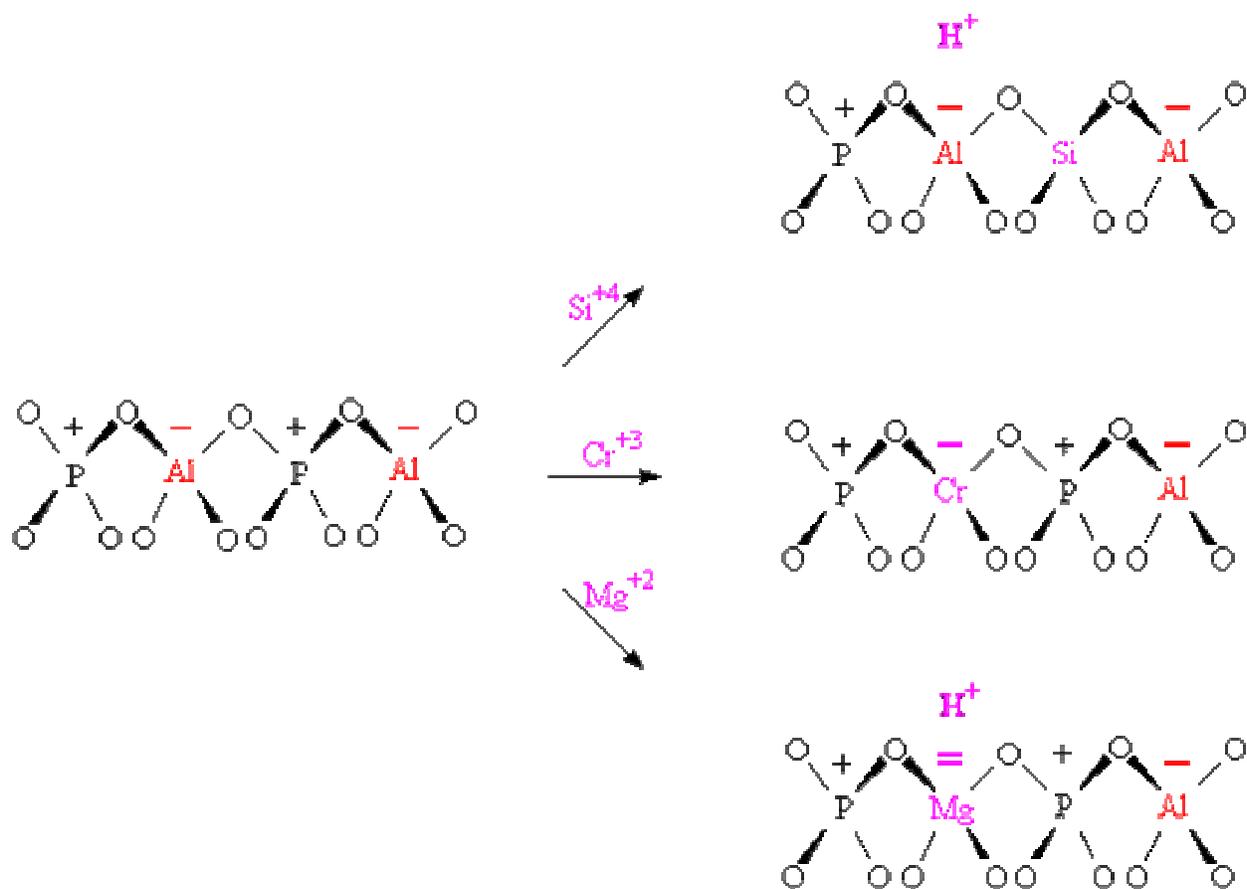


Figura 53: Incorporação de Si^{+4} , Cr^{+3} e Mg^{+2} na estrutura do ALPO. Adaptada da ref. 96.

Estudos realizados recentemente mostram que os aluminofosfatos apresentam atividade catalítica em reações relacionadas com a petroquímica, como craqueamento de hidrocarbonetos e de reforma, alquilação de aromáticos e oligomerização de olefinas⁹⁷⁻¹⁰⁰.

7.1.2.PARTE EXPERIMENTAL

7.1.2.1.SÍNTESE DE ALPO⁹⁵

A síntese do ALPO foi realizada adicionando a solução 1 (sulfato de alumínio ($\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) em água) na solução 2 (ácido fosfórico em água). À solução resultante foi adicionada uma suspensão aquosa de brometo de cetiltrimetilammonio (CTABr). Manteve-se agitação por 30 min e a seguir adicionou-se uma solução aquosa de hidróxido de tetrametalamônio (TMAOH) 25% até ajustar o pH em 10,5. A mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente e posteriormente submetida a um tratamento hidrotérmico por 48 h

a 343 K. A composição final do gel em pH de 8,50 foi de Al_2O_3 :1,27 P_2O_5 : 2CTABr :7,35 TMAOH : 410 H_2O . As amostras foram submetidas a uma extração alcalina com uma solução de isopropilamina em etanol ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$), seguida de um tratamento a 773 K (1 K.min^{-1}) em fluxo de argônio e nessa mesma temperatura em fluxo de oxigênio por 10 h.

7.1.2.2. SINTESE DE SAPO

O meso-SAPO utilizado neste trabalho foi fornecido pelo laboratório de peneiras moleculares do Instituto de Química da UNICAMP, sintetizado segundo o procedimento da referência 113. A composição final do gel utilizado na síntese foi a seguinte: Al_2O_3 : 1,27 P_2O_5 : 0,762 SiO_2 : 2 CTABr: 7,35 TMAOH: 409,6 H_2O .

7.1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1.3.1. ANÁLISE QUÍMICA

Na tabela 9 pode-se observar que a estrutura do ALPO favorece a impregnação de paládio, obtendo-se quase quatro vezes mais paládio incorporado que o encontrado no suporte SAPO. Adicionalmente, a quantidade de molibdênio impregnada na superfície do SAPO, é quase o dobro que para o suporte $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM-41}$ e mais de cinco vezes maior que a obtida para $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Tabela 6). Isto provavelmente devido a maior acidez deste suporte em relação às sílicas, pela maneira que metalcarbonilas interagem com o suporte, conforme foi relatado anteriormente (seção 2.4.2.).

No caso dos catalisadores bimetálicos (Tabela 9), observa-se que no catalisador Mo-Pd/ALPO impregnou-se uma quantidade de paládio mais de quinze vezes maior que a obtida para o catalisador Mo-Pd/SAPO. Isto poderia ser devido à menor área específica do SAPO em relação ao ALPO.

Tabela 9. Resultados da análise química.

Catalisadores	Teor de Pd (wt.%)	Teor de Mo (wt.%)	Catalisadores	Teor de Pd (wt.%)	Teor de Mo (wt.%)
Pd/ALPO	0,40	-	Pd/SAPO	0,12	-
Mo/ALPO	-	0,67	Mo/SAPO	-	1,27
Mo-Pd/ALPO	0,83	0,64	Mo-Pd/SAPO	0,05	1,03

7.1.3.2. ÁREA ESPECÍFICA

A Figura 54 mostra as isotermas de adsorção/dessorção da amostra de *meso*-SAPO e o ALPO. A isoterma é basicamente uma mistura dos tipos I e IV, característica de materiais mesoporosos do tipo MCM-41. Diferentemente de uma isoterma pura do tipo I, temos uma parte inclinada, evidenciada com uma linha reta, que é típica do material mesoporoso. O crescimento abrupto do volume adsorvido em pequenas pressões mostra que esses materiais também têm microporos, ou seja, ambos são materiais mesoporosos com algum grau de microporosidade.

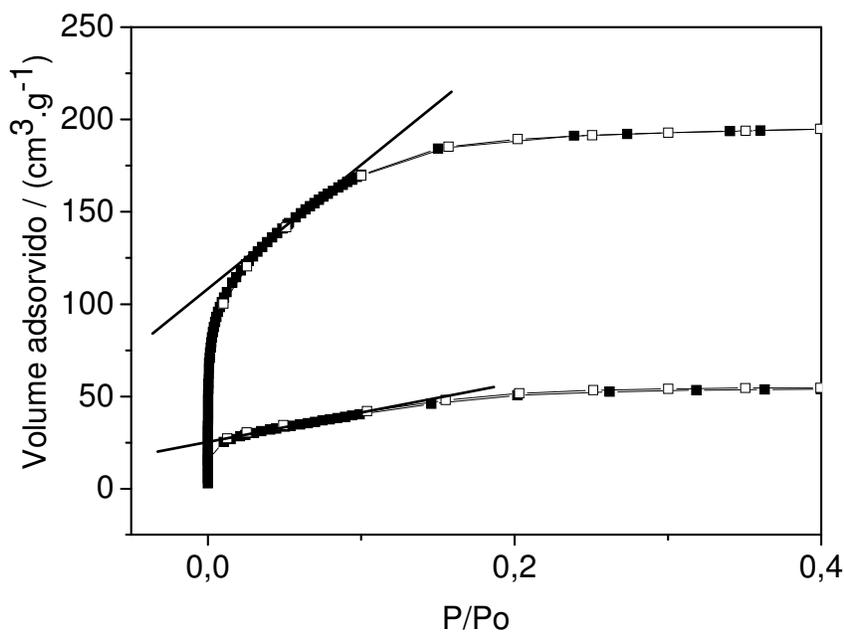


Figura 54. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o ALPO (a) e SAPO (b). Fornecido pelo GPMMM da UNICAMP.

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram calculados os parâmetros área específica, volume de poro e diâmetro de poro que são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Resultados de área específica e volume de poro para ALPO e SAPO.

Catalisadores	Área BET (m ² . g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ . g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
ALPO*	760	0,32	
Pd/ALPO	-	-	-
Mo/ALPO	205	0,07	1,38
Mo-Pd/ALPO	263	0,17	2,63
SAPO*	182	0,10	2,19
Pd/SAPO	-	-	-
Mo/SAPO	-	-	-
Mo-Pd/SAPO	-	-	-

*Resultados fornecidos pelo GPMMM da UNICAMP.

Como mostra a tabela 10, a área específica do ALPO foi de 760 m². g⁻¹, mais de cinco vezes a área do meso-SAPO que foi de 182 m². g⁻¹. Isto está evidenciado na baixa adsorção observada para o SAPO na isoterma (Figura 54). A determinação da área específica para os catalisadores Pd/ALPO, Pd/SAPO, Mo/SAPO e Mo-Pd/SAPO, não foi possível apesar de ter testados várias condições de pré-tratamentos. Aparentemente, a estrutura do suporte colapsa com os tratamentos realizados antes da análise.

7.1.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Na Figura 55 são mostrados os difratogramas de Raios-X dos catalisadores suportados em ALPO e SAPO. A Figura 55 A, mostra os catalisadores antes de terem sido submetidos à reação de decomposição de NO. A curva obtida para o SAPO puro (a), corresponde a uma organização hexagonal de poros não paralelos, típica de fosfatos mesoporosos, observando-se as difrações nos planos (100) e (110). Estes materiais são bastante instáveis e em geral é observado apenas o primeiro pico de difração^{95,132}.

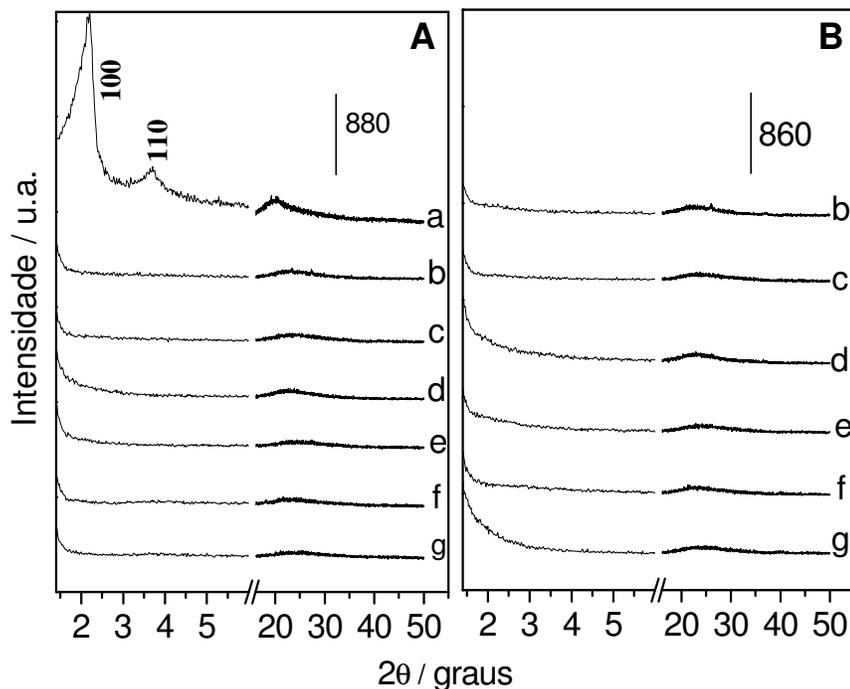


Figura 55: Difratomogramas de Raios-X antes (A) e após (B) a reação de decomposição de NO dos catalisadores: a) SAPO puro, b) Mo/SAPO, c) Pd/SAPO, d) Mo-Pd/SAPO, e) Mo/ALPO, f) Pd/ALPO e g) Mo-Pd/ALPO.

As curvas b – g (Figura 55A), mostram os difratogramas dos catalisadores de Pd, Mo e Mo-Pd suportados no SAPO e no ALPO. Como pode-se observar o perfil característico do arranjo hexagonal desaparece completamente indicando que a deposição dos metais nestes materiais provocou uma amorfização da estrutura de poros. Este efeito é aumentado após a utilização dos catalisadores na reação de decomposição de NO (Figura 55B) observando-se um aumento da intensidade da banda larga que aparece entre 20 -30 ° 2θ, que corresponde com a espessura das paredes amorfas.

7.1.3.4. UV POR REFLECTÂNCIA DIFUSA

As Figuras 56 e 57 mostram os espectros de reflectância difusa obtidos para os catalisadores suportados em SAPO e ALPO, respectivamente. Em ambos os casos é observado que os sítios de Pd e Mo, formados nos poros destes suportes, são análogos aos da sílica e a MCM-41 (Figuras 24 e 25).

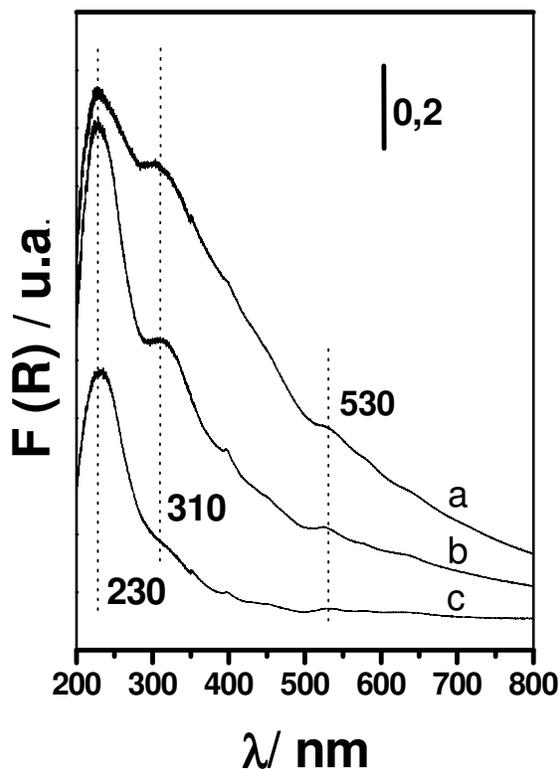


Figura 56: Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores: a) Pd/SAPO, b) Mo-Pd/SAPO e c) Mo/SAPO

As bandas em 230 e 310 nm, atribuídas à transferência de carga metal-ligante para o Pd, aparecem deslocadas para menores comprimentos de onda, em relação à SiO_2 e à MCM-41 que aparece em 285 e 352 nm, respectivamente. Isto poderia ser devido a que no ALPO e no SAPO existe uma interação diferente com o Pd, como consequência da presença do fósforo na estrutura dos mesmos. Além disso, a banda em 460 nm, atribuída à transição d-d do Pd não é observada nestes catalisadores.

No caso do Mo, a banda em 250 nm, atribuída à transferência de carga metal-ligante para espécies MoO_4^{2-} , também encontra-se deslocada para menores comprimentos de onda, em relação ao observado para SiO_2 e MCM-41.

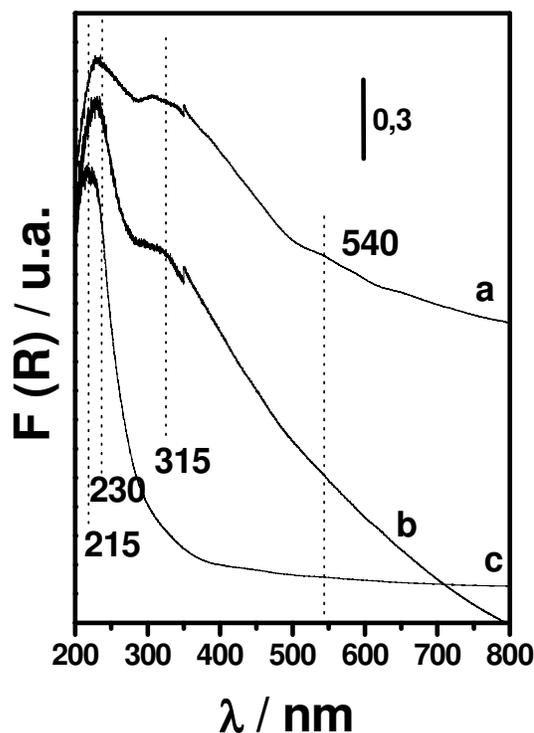


Figura 57: Espectro de reflectância difusa UV-vis para os catalisadores: a) Pd/ALPO, b) Mo-Pd/ALPO e c) Mo/ALPO.

7.1.3.5. TESTES CATALÍTICOS PARA DECOMPOSIÇÃO DE NO

Para os catalisadores Pd/ALPO e Pd/SAPO foram realizados alguns testes na reação de decomposição de NO.

No caso do Pd/ALPO, primeiramente foi realizada a reação a uma velocidade espacial de 30000 h^{-1} com o catalisador fresco, previamente reduzido 4 h a 573 K, depois este catalisador foi calcinado por 4 h a 723 K e reduzido 3 h a 573 K com o intuito de regenerar a superfície do mesmo e recuperar os sítios ativos. Neste caso observou-se que a atividade inicial não foi recuperada (Figura 58). Este mesmo catalisador foi calcinado 4h a 723 K e reduzido 4 h a 573 K e se observou uma melhora em relação ao pré-tratamento anterior, mas não foi recuperada a atividade do catalisador fresco. Após 8 h de calcinação a perda de atividade foi quase completa. Foi então realizado um teste com o catalisador fresco a uma velocidade espacial menor (7000 h^{-1}) e observou-se, contrário ao esperado, uma diminuição do tempo em 100 % de conversão de NO.

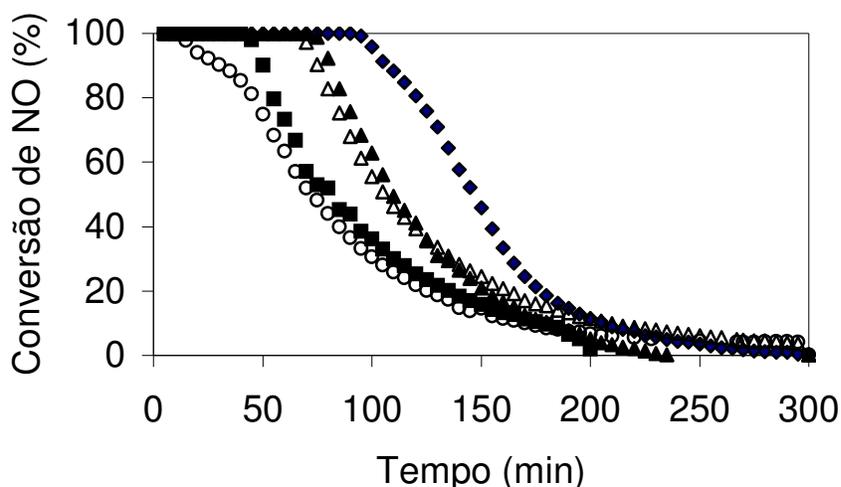


Figura 58: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/ALPO: conversão vs tempo de reação. (◆) catalisador fresco, (■) calcinado 3 h e reduzido, (▲) calcinado 4 h e reduzido, (○) calcinado 8 h e reduzido, (Δ) catalisador fresco a 7000 h^{-1} (723 K , 500 ppm NO/Ar , $30\,000 \text{ h}^{-1}$).

Quanto à seletividade (Figura 59), pode-se observar que o catalisador fresco, apesar de formar maior quantidade de N_2O (150 ppm), este somente começa a se formar aos 70 min de reação. Para o catalisador calcinado 3 h, a mesma quantidade de N_2O aparece com 40 min de reação. Com 8 h de calcinação forma-se aparentemente menor quantidade de N_2O , mas provavelmente devido à baixa conversão de NO, já que o N_2O começa a formar-se nos primeiros minutos de reação. Para o teste realizado na velocidade espacial de 7000 h^{-1} , o catalisador Pd/ALPO forma menos N_2O , 40 ppm menos que na velocidade espacial de 30000 h^{-1} .

O catalisador Pd/SAPO, também foi previamente reduzido 4 h a 573 K . Neste caso, foi também realizada a reação com o catalisador fresco e regenerado de duas formas: na primeira o catalisador foi reduzido 4 h a 573 K e na segunda o catalisador foi calcinado 4 h a 723 K e depois reduzido 4 h a 573 K (Figura 60). Como se pode observar nenhum dos dois tratamentos de regeneração do catalisador levou a atividade inicial, pelo contrário, este se desativou completamente.

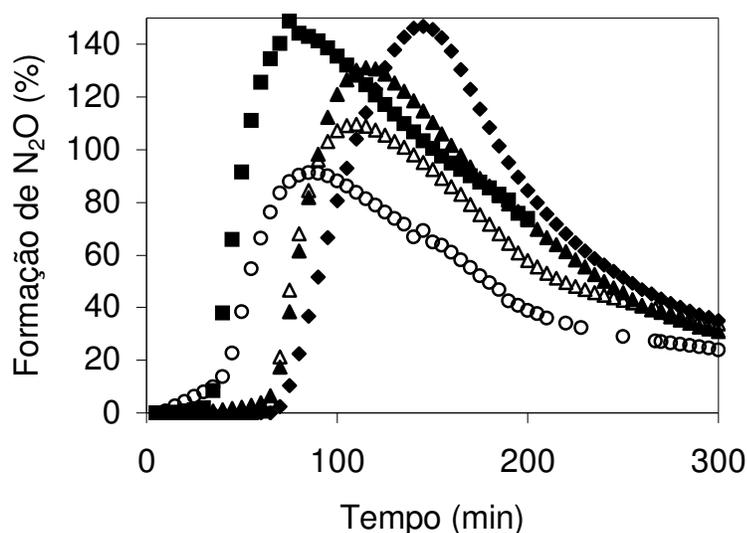


Figura 59: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/ALPO: Formação de N₂O vs tempo de reação. (◆) catalisador fresco, (■) calcinado 3 h e reduzido, (▲) calcinado 4 h e reduzido, (◇) calcinado 8 h e reduzido, (Δ) catalisador fresco a 7000 h⁻¹ (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h⁻¹).

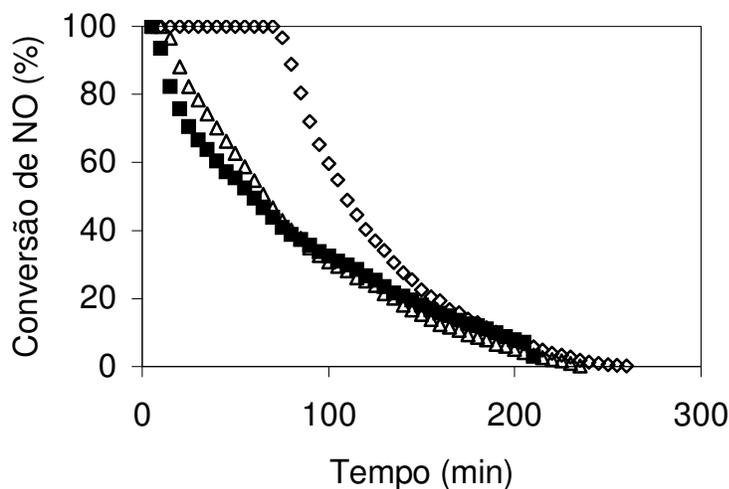


Figura 60: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/SAPO: conversão vs tempo de reação, (◇) catalisador fresco, (■) reduzido, (Δ) calcinado e reduzido (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h⁻¹).

Quanto à seletividade da reação (Figura 61), observa-se que para o catalisador fresco, o N₂O começa a ser produzido aos 65 min de reação, formando-se aproximadamente 120 ppm do mesmo, quantidade essa 30 ppm menor que a formada para o catalisador Pd/ALPO,

nas mesmas condições. Os tratamentos de regeneração utilizados não deram o resultado esperado, ao contrário, o catalisador foi desativado.

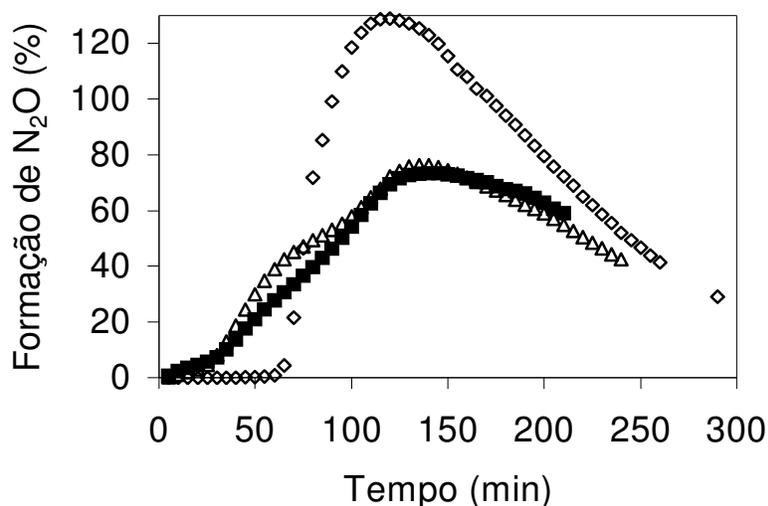


Figura 61: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Pd/SAPO: formação de N₂O vs tempo de reação. (◇) catalisador fresco, (■) reduzido, (Δ) calcinado e reduzido (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h⁻¹).

Os catalisadores bimetálicos, suportados sobre ALPO e SAPO, foram também testados na reação de decomposição de NO (Figuras 62-65). Estes catalisadores foram reduzidos a 573 K durante 4 horas e realizada a primeira reação (catalisador fresco). Este mesmo catalisador foi calcinado durante 4 h a 723 K e depois reduzido por 4 h a 573 K (repetição).

O catalisador Mo-Pd/ALPO, permaneceu 55 minutos no patamar de 100 % de conversão de NO. Após este tempo começa a formar-se o N₂O e o catalisador se desativa, permanecendo com uma atividade residual de aproximadamente 5% de conversão de NO. Quando repetida a reação observou-se uma conversão de NO inicial e logo o catalisador se desativa completamente.

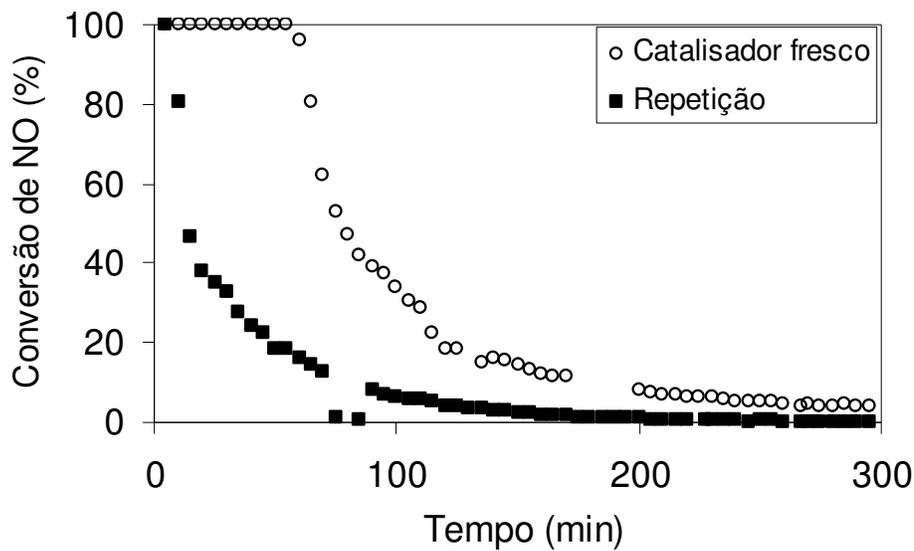


Figura 62: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/ALPO: conversão vs tempo de reação (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h⁻¹).

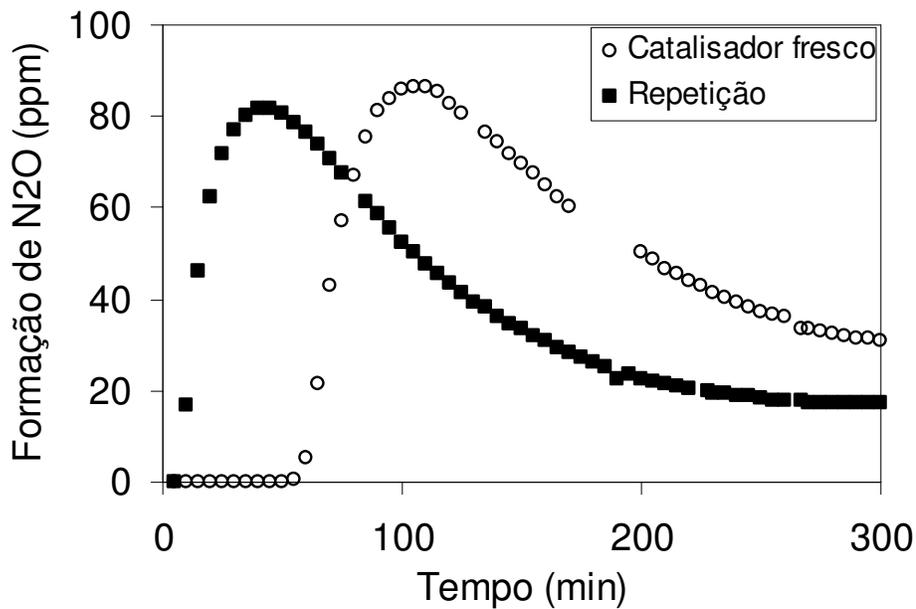


Figura 63: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/ALPO: formação de N₂O vs tempo de reação. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h⁻¹).

Para o catalisador Mo-Pd/SAPO foi observada apenas conversão de NO de 100%, nos primeiros minutos de reação (Figura 64), sendo que, quando regenerado o comportamento foi muito parecido que para o catalisador fresco. Neste caso, a formação de N₂O ocorre desde o início da reação.

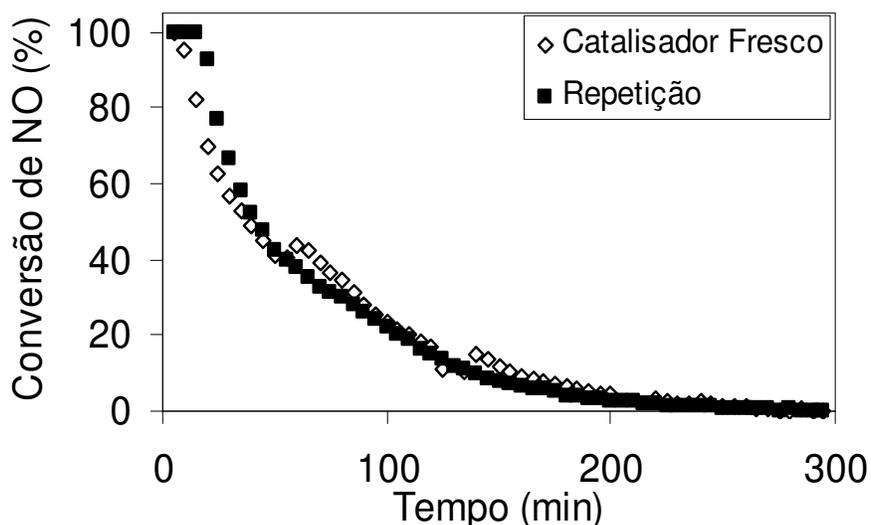


Figura 64: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/SAPO: conversão vs tempo de reação (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h⁻¹).

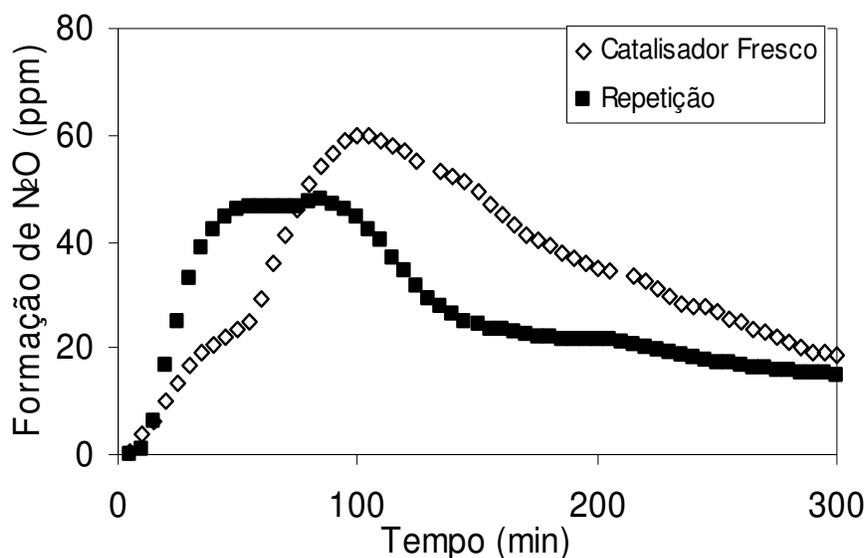


Figura 65: Resultados dos testes catalíticos para decomposição de NO para o catalisador Mo-Pd/SAPO: formação de N₂O vs tempo de reação. (723 K, 500 ppm NO/Ar, 30 000 h⁻¹).

Os resultados obtidos para os catalisadores suportados em ALPO e SAPO poderiam estar influenciados pela perda de organização da estrutura, como foi observado da análise de Difração de Raios-X. Provavelmente isto poderia dificultar a chegada das moléculas nos sítios ativos do Pd. Desta maneira, pode-se afirmar que a instabilidade da estrutura do ALPO e do SAPO torna estes suportes inadequados para serem utilizados nesta reação, nas condições experimentais utilizadas. A possibilidade dos catalisadores serem regenerados é um fator muito importante em catálise.

7.2. ANEXO 2

ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS