

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Decomposição de NO em Cobre Suportado
sobre Zeólitas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Andréa Marins de Oliveira

Porto Alegre
Agosto/2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Decomposição de NO em Cobre Suportado
sobre Zeólitas**

Andréa Marins de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Cinética e Catálise

Orientadores:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Prof^a. Dr^a. Sibebe Berenice Castellã Pergher

Porto Alegre

Agosto/2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado *Decomposição de NO em Cobre Suportado sobre Zeólitas*, elaborada por Andréa Marins de Oliveira, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio (DEQUI – UFRGS)

Prof^aDr^a Ione Maluf Baibich (IQ – UFRGS)

Prof^aDr^a Nádia Regina C. F. Machado (DEQ – UEM)

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, Jorge Euclides de Oliveira e Terezinha de J. Borges Marins, pelo apoio emocional e financeiro sem o qual nada disso seria possível.

Aos professores das disciplinas obrigatórias do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, por terem me dado a oportunidade de provar que uma química industrial teria a capacidade de cursar o mestrado na área de engenharia.

Aos amigos que fiz no DEQUI/UFRGS, em especial à Karina Moita de Almeida e à Letícia Christmann Espíndola, durante o período do mestrado.

À Prof^a. Dr^a Ione Maluf Baibich por ter cedido as instalações do laboratório K-108 do IQ/UFRGS onde todo o trabalho foi desenvolvido.

Aos amigos do laboratório K-108 do IQ/UFRGS por terem acolhido esta visita com os braços abertos e principalmente aturado as crises de desespero quanto as reações não davam certo.

Ao MSc. Rogério Marcos Dallago por ter compartilhado toda a parte de tratamento dos dados deste trabalho.

Agradeço também ao A. Karim Sapag e à Ana Carlota Belisário dos Santos pelas análises texturais realizadas em San Luis – Argentina e no CENPES/PETROBRAS, respectivamente.

À MSc. Rosângela Assis Jacques pelas análises de absorção atômica e a Dr^a Dirce Pozebon pelas análises de ICP.

Ao André Sampaio Mexias pelas análises de Difração de raios-X (DRX).

Ao Prof. Dr. Renato Cataluña Veses por ter me cedido o equipamento e o material para a realização das análises de redução a temperatura programada (TPR).

Aos meus orientadores, Dr. Celso Camilo Moro e a Dr^a. Sibeles B. Castellã Pergher, pelo apoio, incentivo e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela bolsa - auxílio durante uma parte deste trabalho.

Resumo

No presente trabalho visou-se o estudo da eliminação dos compostos de nitrogênio, NO_x , usando a decomposição direta sobre catalisadores de cobre suportado em zeólitas (ZSM-5, MCM-22 e Beta). Os catalisadores foram preparados pelo método de troca iônica com o meio básico obtendo-se catalisadores com teores de cobre variando entre 0,21% a 3,3% em peso. Os mesmos foram caracterizados através de análise química pela técnica absorção atômica (AA), área superficial (BET), isotermas de adsorção de nitrogênio, difração de Raios-X (DRX) e redução a temperatura programada (TPR).

Os testes de atividade catalítica foram realizados através da reação de decomposição do NO em um reator tubular com leito fixo e fluxo contínuo. A mistura reacional era composta por 500 ppm de NO em hélio. Os produtos da reação foram analisados por espectrometria de infravermelho com transformada de fourier (do inglês, Fourier Transformed Infrared, FTIR), usando célula de gás.

As medidas de absorção atômica permitiram calcular um nível de troca em relação a Cu^{2+} variando entre 7 e 46% nos catalisadores CuZSM-5, CuMCM-22 e CuBeta. As análises de DRX e das isotermas de adsorção de nitrogênio mostraram que a incorporação de cobre não alterou de forma significativa as estruturas das zeólitas. A análise de redução a temperatura programada (TPR) apresentou duas espécies de cobre presente nos catalisadores, Cu^{2+} e Cu^+ .

Na reação de decomposição dos compostos de nitrogênio, a atividade e a seletividade dos catalisadores é influenciada pela temperatura e pela acessibilidade do metal nas cavidades e nos poros das zeólitas. A partir dos testes de atividade catalítica provou-se que os suportes zeolíticos (MCM-22 e Beta) conduziram a valores de conversão de NO comparáveis ou melhores

aos do suporte zeolítico ZSM-5, citado como sendo o melhor, até hoje, estudado para tal reação.

Abstract

In the present work, the study of elimination of nitrogen compounds was sought using the direct decomposition on copper catalysts supported in zeolites (ZSM-5, MCM-22 and Beta). The catalysts were prepared by the method of ionic change with the basic media obtaining catalysts with copper contents varying between 0,21% and 3,3% in weight. The same ones were characterized through chemical analysis using atomic absorption (AA), superficial area (BET), isotherms of adsorption of nitrogen, X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR).

The catalytic activity test were accomplished through the reaction of NO decomposition in a tubular reactor with fixed bed and continuous flow. The reactional mixture was composed by 500 ppm of NO in helium. The reactions products were analyzed by Fourier Transformed Infrared spectrometry (FTIR), using a cell of gas.

The atomic absorption measures allowed to calculate a change level in relation of Cu^{2+} varying between 7% and 46% in the catalysts CuZSM-5, CuMCM-22 and CuBeta. The XRD analysis and the nitrogen's isotherms of adsorption showed that the copper incorporation did not alter in a significant way the structures of the zeolite material. The temperature programmed reduction presented two species of copper in the catalysts Cu^{2+} and Cu^+ .

In the decomposition reaction of nitrogen compounds, the activity and selectivity of the catalysts is influenced by the temperature and by the accessibility of the metal in the cavities and porous of the zeolites. Starting from the catalytic activity tests it was proven that the zeolites supports (MCM-22 and Beta) drove the NO conversion values comparable and better to the zeolite support, ZSM-5, mentioned as being the best catalyst studied, up today, for this reaction.

Sumário

Resumo	vi
Abstract	viii
Sumário	x
Introdução	1
Revisão Bibliográfica	3
2.1 Introdução.....	3
2.2 Poluição pelo NO.....	5
2.3 Zeólitas	7
2.3.1 Zeólita ZSM-5.....	16
2.3.2 Zeólita MCM-22.....	17
2.3.3 Zeólita BETA	18
2.4 Decomposição do NO.....	19
2.4.1 Metais suportados e óxidos.....	20
2.4.2 Metal – zeólitas	20
2.4.3 Perovskitas.....	29
2.4.4 Ligas amorfas.....	29
2.4.5 Membranas como catalisadores	29
Materiais e Métodos	30
3.1 Materiais	30
3.2 Reagentes	31
3.3 Preparação dos Catalisadores.....	32
3.4 Técnicas de Caracterização	33
3.4.1 Análise Química	33
3.4.2 Difração de Raios-X	34
3.4.3 Análise Textural.....	34
3.4.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)	36
3.5 Atividade Catalítica	38
3.5.1 Cálculo das medidas de conversão	40
Resultados e Discussão	44
4.1 Preparação dos Catalisadores.....	44
4.2 Caracterização dos Catalisadores	44
4.2.1 Cu-ZSM-5.....	44
4.2.2 Cu-MCM-22	50
4.2.3 Cu-Beta	58
4.3 Atividade Catalítica	60
4.3.1 Efeito da Temperatura.....	61
4.3.2 Conversão em função do tempo	63
4.3.3 Seletividade.....	67

4.4 Comparação entre as zeólitas	69
Conclusões e Sugestões	70
5.1 Conclusões	70
5.2 Sugestões.....	71
Bibliografia	72
Apêndice A – Tratamento dos Dados Experimentais	78
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas	xiv

Lista de Figuras

Figura 2.1:	Química do NO na atmosfera superior.....	6
Figura 2.2:	Estrutura das unidades de construção secundária.....	8
Figura 2.3:	Distribuição das densidades de esqueleto (número de átomos T por 1000 Å ³).....	11
Figura 2.4:	Unidades de construção das estruturas da zeólita ZSM-5 e ZSM-11.....	12
Figura 2.5:	Caixa Sodalita e suas combinações para a formação das Zeólitas Y, SOD, FAU, LTA.....	13
Figura 2.6:	Catálise com seletividade de forma.....	15
Figura 2.7:	Estrutura da Zeólita ZSM-5.....	17
Figura 2.8:	Estrutura da zeólita MCM-22.....	18
Figura 2.9:	Estrutura da Zeólita BETA.....	19
Figura 2.10:	Esquema de mecanismo proposto para a decomposição do NO.....	27
Figura 2.11:	Esquema do mecanismo proposto para decomposição do NO.....	28
Figura 3.1:	Programa de Temperatura usado para ativação das zeólitas.....	32
Figura 3.2:	Programa de Temperatura usado para a calcinação dos catalisadores.....	33
Figura 3.3:	Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer.....	35
Figura 3.4:	Esquema do equipamento usado para as análises de TPR-H ₂	38
Figura 3.5:	Esquema do sistema usado para as medidas de atividade catalítica.....	38
Figura 3.6:	Esquema do reator utilizado na análise.....	39
Figura 3.7:	Evolução do acúmulo de NO no interior da célula de detecção.....	42
Figura 4.1:	Difratograma de raios X: a) ZSM-5, b) CuZ50 e c) CuZ80.....	45
Figura 4.2:	Expansão da região onde deveriam aparecer a formação de Cu ₂ O e CuO.....	45
Figura 4.3:	Isotermas de adsorção para: a) Z50, b) CuZ50, c) Z80, d) CuZ80.....	46
Figura 4.4:	Perfis da distribuição do volume de poros para: a) Z50, b) CuZ50, c) Z80, d) CuZ80.....	48
Figura 4.5:	Perfis de TPR para: a) CuZ50 e b) CuZ80.....	49
Figura 4.6:	Difratogramas de raios X para: a) M15, b) M50, c) CuM15 e d) CuM50.....	51
Figura 4.7:	Isotermas de adsorção de nitrogênio para: a) M50, b) CuM15, c) CuM50.....	52
Figura 4.8:	Perfis de distribuição de tamanho de poros para: a) M50, b) CuM15, c) CuM50.....	54
Figura 4.9:	Modelagem computacional do espaçamento de poros da zeólita MCM-22.....	55
Figura 4.10:	Perfil da distribuição do tamanho de poros da MCM-22.....	56
Figura 4.11:	Perfis de TPR para: a) CuM15 e b) CuM50.....	56
Figura 4.12:	Difratograma de raios X para: B25 e CuB25.....	57
Figura 4.13:	Isoterma de adsorção de nitrogênio para o catalisador CuB25.....	58

Figura 4.14: Perfil de TPR para o catalisador CuB25.....	59
Figura 4.15: Conversão do NO em relação a temperatura dos catalisadores preparados a partir da zeólita ZSM-5.	60
Figura 4.16: Conversão de NO em função da temperatura para os catalisadores CuM15 e CuM50.....	61
Figura 4.17: Conversão do NO em relação a temperatura para o catalisador CuB25.	61
Figura 4.18: Conversão de NO em função do tempo de reação para os catalisadores CuZ50 e CuZ80.	62
Figura 4.19: Conversão de NO em função do tempo de reação para os catalisadores CuM15 e CuM50.....	64
Figura 4.20: Conversão de NO em função do tempo de reação para o catalisador CuB25.	65
Figura 4.21: Indicativo de seletividade para a reação de decomposição do NO no catalisador CuM15.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Padrões norte-americanos de emissão de poluentes (“Clean Air Act”).	3
Tabela 2.2: Tabela dos tipos de veículos e os limites de emissão	4
Tabela 2.3: Códigos de Tipos Estruturais	9
Tabela 2.4: Classificação das Zeólitas de acordo com o tamanho de poros.	13
Tabela 2.5: Bandas de Infravermelho resultantes da adsorção de NO sobre Cu-Zeólitas.	25
Tabela 3.1: Denominação dos catalisadores usados no estudo.	33
Tabela 3.2: Regiões de infravermelho usadas para identificação de compostos no estudo da atividade catalítica.	40
Tabela 4.1: Comparação dos valores de difração de raios-X tabelados e os obtidos para a ZSM-5	44
Tabela 4.2: Valores de área superficial obtidos para ZSM-5.	47
Tabela 4.3: Comparação entre valores de literatura e obtidos para a MCM-22.	50
Tabela 4.4: Valores de área superficial específica e volume de poros específicos obtidos para a zeólita MCM-22.	53
Tabela 4.5: Valores de área superficial específica e volume de poros específicos para o catalisador CuB25.	58
Tabela 4.6: Comparação entre os três suportes zeolíticos estudados.	68
Tabela A.1: Estimativa da absorvância da célula de detecção.	75
Tabela A.2: Dados usados para o cálculo da conversão de NO.	76

Lista de Abreviaturas

FWD – “Framework Directive”

HC – Hidrocarbonetos

MP – Material Particulado

CHO - Aldeídos

TWC – “Three Way Catalysts”

FTIR – “Fourier Transformed Infrared”

PAN – Nitrato de Peroxiacetila

SBU – Unidade de Construção Secundária

IZA – “International Zeolite Association”

10 MR – Anéis de dez membros

FCC – Processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

D6R – Anéis duplo de seis membros

3D – Tridirecional

2D – Bidirecional

pH – Potencial de Hidrogênio

ELO – “Extra Lattice Oxygen”

HK – Horváth – Kawazoe

Abs – Absorbância

Abs_E – Absorbância na entrada da célula de gás do sistema de detecção

AA – Absorção Atômica

MF – Muito Forte

F – Forte

M – Médio

FR – Fraco

A_{BET} – Área Superficial medida pelo método BET

A_{micro} – Área de microporos

A_{ext} – Área externa

V_{total} – Volume Total

V_{micro} – Volume de microporos

V_{ext} – Volume externo

Capítulo 1

Introdução

No meio ambiente, atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera estão em perfeito equilíbrio. Uma interação entre o ar e o solo, onde seres vivos habitam, foi estabelecida através de vários processos tais como: precipitação, infiltração, lençol freático, evaporação e transpiração. Quando um episódio de poluição ocorre, todo o ciclo é afetado. Em determinados níveis, poluentes atmosféricos podem causar efeitos nocivos no homem variando desde náusea e dificuldades respiratórias até câncer. Tais poluentes também podem ser depositados no solo ou em lagos ou rios, onde afetariam sistemas ecológicos e eventualmente a saúde humana quando consumidos em alimentos contaminados.

O novo sistema de diretrizes (do inglês, "Framework Directive", FWD) é responsável pelo cuidado com os efeitos provocados pela poluição do ar nas vidas humanas e nos ecossistemas, incluindo mecanismos que garantam sua proteção. Um requisito fundamental da FWD é a definição de um programa de avaliação da qualidade do ar ambiental que deve conter três componentes principais: o monitoramento da qualidade do ar, preparar inventários das emissões e modelagem atmosférica¹.

Os principais poluentes atmosféricos são: monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) provenientes de combustão parcial de combustíveis e os compostos de nitrogênio, usualmente conhecidos como NO_x.

Os óxidos de nitrogênio, NO_x, são provenientes de fontes naturais, cita-se como exemplo, atividade vulcânica, queima de florestas provocadas por causas naturais e atividade microbiológica. No entanto, os automóveis são os maiores responsáveis para a formação de tais compostos, que são as principais causas de poluição do ar devido a formação de fumaça fotoquímica e da chuva ácida. A toxidez do monóxido de nitrogênio ainda não foi completamente estabelecida para as concentrações encontradas no ar nos grandes centros urbanos porém, em dias com

intensa radiação solar o NO é oxidado a NO₂, este sim, é um composto altamente prejudicial para os seres humanos pois aumenta a susceptibilidade às infecções respiratórias. O composto é altamente agressivo às mucosas e reage nos pulmões formando nitrosaminas que são compostos conhecidamente carcinogênicos.^{2,3}

O uso de catalisadores é uma das formas de diminuir a emissão destes gases devido à sua transformação em gases inertes.

Os catalisadores usados atualmente para automóveis com motores à gasolina são os chamados catalisadores de três vias (do inglês, "Three Way Catalysts", TWC) que usam Pt/Rh. Os mesmos são bastante efetivos para os limites de emissões gasosas permitidos atualmente, porém eles requerem que a relação ar/combustível seja mantida próxima do ponto estequiométrico.

Nos últimos anos vários sistemas catalíticos têm sido estudados para a reação de decomposição do NO, especialmente catalisadores baseados em metais preciosos (Pt, Au...) e materiais zeolíticos modificados com metais de transição (Cu, Co...)⁴.

Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo o estudo de diferentes suportes zeolíticos, MFI (ZSM-5), MWW (MCM-22) e BEA (Beta), na preparação de catalisadores de cobre, para a reação de decomposição dos óxidos de nitrogênio, NO_x, através da avaliação da conversão do NO usando como sistema de detecção um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, "Fourier Transformed Infrared", FTIR), acoplado a uma célula de gás.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

A crescente preocupação com a qualidade do ar e com o meio ambiente levou, em diversos países no mundo, a adoção de regulamentos mais rigorosos para controlar a emissão dos gases de combustão provenientes de automóveis e de motores estacionários. Regulamentações ainda mais estritas serão introduzidas num futuro próximo. Os óxidos de nitrogênio, NO_x , são as principais causas de poluição do ar devido à formação de fumaça fotoquímica e da chuva ácida.

Nos Estados Unidos, foi promulgada em 1955 a primeira legislação sobre ar limpo. A mais recente emenda foi feita em 1990 e restringiu ainda mais o controle da poluição. A nova reforma na legislação estabeleceu padrões da qualidade do ar para a saúde, cuidou para que houvesse uma redução significativa das emissões de poluentes de fontes móveis (automóveis), um controle da chuva ácida, além de uma exata execução de projetos e programas de licença⁵. Na Tabela 2.1⁶ são apresentados os valores a serem atingidos até 2004.

Tabela 2.1: Padrões norte-americanos de emissão de poluentes (“Clean Air Act”).

Poluentes	Limites	
	atuais	a partir de 2004
CO (g.km^{-1})	2,1	1,0
NO (g.km^{-1})	0,2	0,1
HC (g.km^{-1})	0,15	0,07

HC = hidrocarbonetos

O programa nacional para o controle de emissões atmosféricas por fontes móveis foi criado pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, em 1986, e foi denominado de Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE. O limite máximo de emissão de poluentes foram fixados, com cronograma específico para três categorias de veículos, sendo elas: Veículos leves de passageiros (automóveis), Veículo leves comerciais (pick-up, vans, utilitários, etc.) e Veículos pesados (ônibus e caminhões)⁷.

Tabela 2.2: Tabela dos tipos de veículos e os limites de emissão

Poluentes	Limites			
	Veículos Leves de Passageiros	Veículos Leves Comerciais		Veículos Pesados
		<1700kg	>1700kg	
CO (g.km ⁻¹)	2,0	2,0	6,2	4,0
HC (g.km ⁻¹)	0,3	0,3	0,5	1,1
NO _x (g.km ⁻¹)	0,6	0,6	1,4	7,0
MP (g.km ⁻¹)	0,05	0,13	0,16	0,25
CHO (g.km ⁻¹)	0,03	0,03	0,06	----
Emissão evaporativa	6,0	----	----	----

MP = material particulado CHO = aldeídos HC = hidrocarbonetos

Um grande número de catalisadores para eliminação de NO foram testados, dentre eles estão: metal – metal suportados, monocristais e fases mistas, óxidos e óxidos mistos (com propriedades ácidas ou básicas), zeólitas e heteropoliácidos, ligas e ligas amorfas, membrana e catalisadores monolíticos.

O emprego de tão larga variedade de catalisadores para eliminação de NO está logicamente associado a diferentes formas de reação. É possível dividir estes caminhos em quatro categorias ou métodos⁴:

- Redução Catalítica Seletiva de NO com amônia, típica de plantas de indústrias químicas e fontes estacionárias;
- Redução Catalítica de NO em presença de CO e/ou hidrogênio, típico do controle de poluição automotiva;
- Redução Catalítica Seletiva de NO em presença de hidrocarbonetos e particularmente metano, um método que ainda não atingiu uso industrial mas pode ser aplicado tanto para o controle da poluição automotiva quanto para plantas industriais;

- Decomposição direta de NO, que é ambição de todos, já que eliminaria a necessidade do uso de redutores, que, eventualmente, em troca eliminaria a poluição adicional associada aos outros três métodos supra citados.

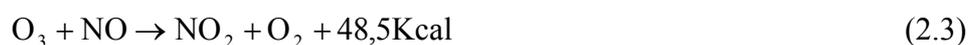
2.2 Poluição pelo NO

NO é o maior poluente da atmosfera. O mesmo tem a habilidade de gerar contaminantes secundários através de sua interação com outros poluentes primários, tais como: moléculas carbonílicas correspondentes, radicais alcóolicos, etc. Além da geração em automóveis, também são resultantes da combustão de combustíveis fósseis em fontes estacionárias tais como: caldeiras industriais, termoelétricas, incineradores de lixo, gaseificadores, motores e turbinas à gás ou da decomposição de um grande número de produtos orgânicos pela luz ou através de microorganismos.

NO é o componente principal na fotoquímica da troposfera e da estratosfera. Ele reage com poluentes fotoquímicos como ozônio, formaldeído, hidroperóxidos orgânicos e nitratos de peroxiacila que são todos muito reativos e tem uma vida muito curta. Esta é uma reação muito rápida que gera mais óxidos de nitrogênio e nitratos orgânicos. O NO₂ formado contribui substancialmente com a formação da chuva ácida. Dentre as reações envolvendo ozônio, a que envolve clorofluorcarbonos são as mais perigosas já que tem um efeito determinante no clima terrestre. A média normal de ozônio na atmosfera está ao redor de 10⁻¹⁰ %(v/v) e sua interação com NO contribui também para sua diminuição. A depleção química do ozônio, em uma importante parte devida aos óxidos de nitrogênio, é um fenômeno prolongado. Produtos carcinogênicos também são formados durante essas reações.

Os hidrocarbonetos presentes no ar não reagem entre eles sob ação da radiação solar, nem mesmo em uma pequena proporção, mas apresentam alta reatividade a espécies intermediárias como os peróxidos. Tais espécies reagem com poluentes primários, NO, NO₂, O₃ e hidrocarbonetos (HC), segundo um mecanismo parcialmente conhecido. O complexo fotoquímico HC-NO_x-O_x é formado durante as interações do HC no ciclo fotolítico do NO; a mistura de produtos gerados é denominada de “fumaça fotoquímica” e contém O₃, CO, nitrato de peroxiacetila (PAN), nitrato de alquila, cetonas, etc.^{4,8}

O ciclo fotoquímico dos óxidos de nitrogênio se inicia com a luz solar ($\lambda = 3000\text{-}4600 \text{ \AA}$). NO₂ é inicialmente decomposto da seguinte forma⁴:



Até o equilíbrio dinâmico ser alcançado:



Na presença de oxigênio, NO é oxidado muito rapidamente a NO₂ que é parcialmente responsável pela chuva ácida e a fumaça urbana. Estas tem efeito negativo na agricultura e também podem predispor a doenças respiratórias pela diminuição da capacidade das estruturas bronco-pulmonares funcionarem de maneira apropriada.

As várias transformações químicas, algumas citadas anteriormente, sofridas pelo NO na atmosfera são ilustradas na Figura 2.1⁵, onde é possível observar as várias reações passíveis de ocorrência.

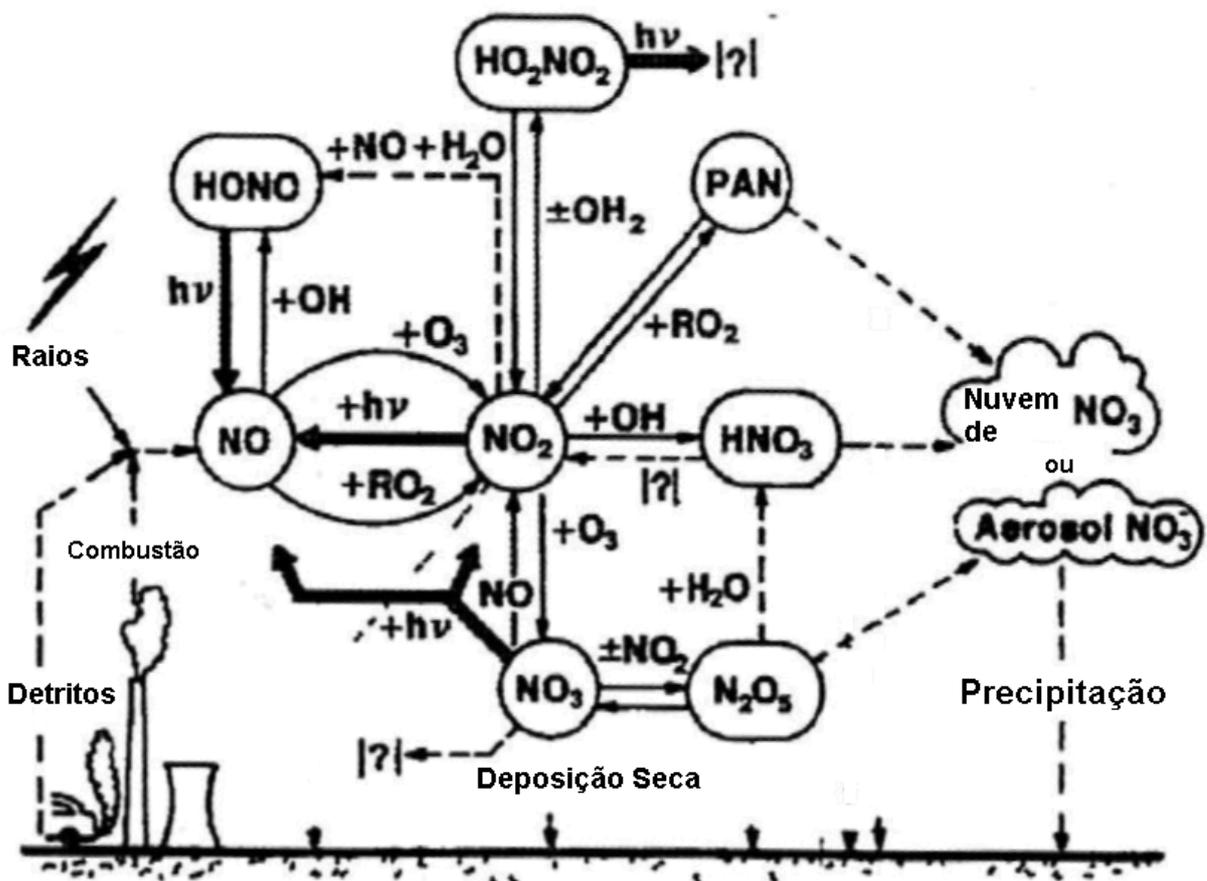


Figura 2.1: Química do NO na atmosfera superior.

A seguir é feita uma breve descrição dos suportes zeolíticos utilizados neste trabalho.

2.3 Zeólitas

O nome zeólita vem do grego, "zeo" (fervor) e "lithos" (pedra), porque elas liberam vapor d'água quando aquecidas suavemente.

As zeólitas são sólidos porosos cujo diâmetro de poros possuem pequenas variações e têm em sua composição átomos de silício e alumínio, ligados por átomos de oxigênio, arranjados em uma estrutura cristalina. Em geral, as zeólitas apresentam poros com aberturas de até 20 Å e, por isso, são chamados de microporosos.

As unidades primárias de construção das zeólitas são formadas por tetraedros TO_4 onde T pode ser silício, alumínio, gálio, boro, germânio, titânio, entre outros. Além disso, é possível definir outro tipo de classificação para zeólitas devido a pequenas agregações dos tetraedros, sendo denominadas, unidade secundária de construção (do inglês, "secondary buildings units", SBU). Graças a estas unidades pode-se classificar e descrever facilmente as diversas estruturas zeolíticas conhecidas e também gerar denominações novas^{9,10}.

Na Figura 2.2¹⁰, abaixo, é mostrada as dezesseis SBU propostas para descrever as estruturas zeolíticas conhecidas até o momento.

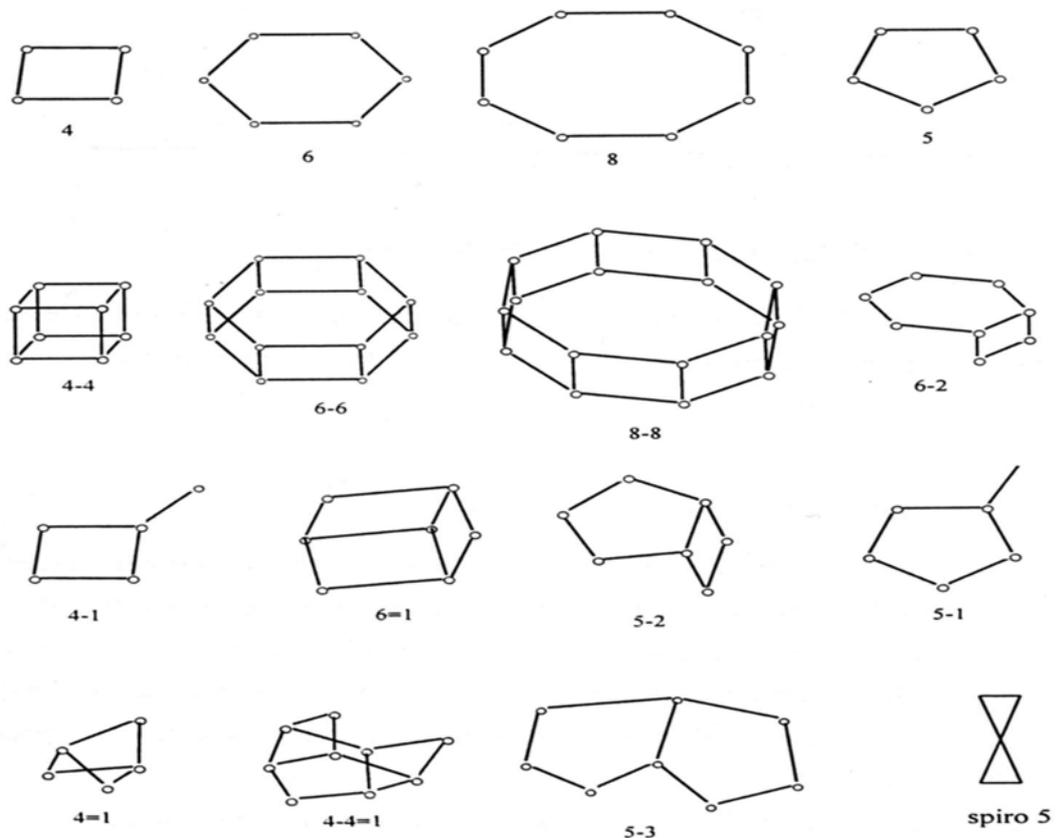


Figura 2.2: Estrutura das unidades de construção secundária.

As aplicações industriais de tais materiais dependem fundamentalmente da capacidade de adsorção e difusão de moléculas de diversos tamanhos, que estará condicionada pelo diâmetro livre dos canais e pela topologia dos mesmos, também estabelece-se outra classificação que leva em conta apenas estes parâmetros.

Os canais se dispõem em uma, duas ou nas três direções espaciais gerando sistemas mono, bi ou tridimensionais (direcionais). Ainda há a possibilidade de interconexão entre os canais aumentando desta forma o volume interno. A forma do canal pode variar apesar de estarem delimitados pelo mesmo número de tetraedros, levando a existência de canais circulares, elípticos, com lóbulos ou bolsas. Alguns tipos de zeólitas apresentam cavidades, exemplo disto é a zeólita Y.

Classificação Estrutural das Zeólitas⁹

Além da composição química que é bem variada, as zeólitas são usualmente classificadas de acordo com seu esqueleto estrutural. Na verdade, a maioria das topologias das zeólitas conhecidas são designadas por um código de identificação de três letras pela “International Zeolite Association (IZA)”. A Tabela 2.3¹¹, abaixo apresenta alguns dos diferentes tipos de códigos estruturais descritos no Atlas de Tipos de Estruturas Zeolíticas da IZA por W.M.Meier e D.H.Olson¹¹.

Cada tipo de esqueleto pode ser descrito de acordo com suas unidades secundárias de crescimento (SBU), pela densidade de seu esqueleto (número de átomos tetraédricos, sítios T, da rede/1000 angstroms), pelo sistema de canais, simetria de cristal e conteúdo da cela unitária (número de sítios T e a configuração dos sítios T).

Tabela 2.3: Códigos de Tipos Estruturais

Código	Estrutura	Código	Estrutura	Código	Estrutura
ABW	Li-A-(BW)	EPI	Epistilbita	MER	Merlionita
AEI	AIPO ₄ -18			MFI	ZSM-5
AEL	AIPO ₄ -11	ERI	Erionita	MFS	ZSM-57
AET	AIPO ₄ -8			MON	Montesomaita
AFG	Afganita	EUO	EU-1	MOR	Mordenita
AFI	AIPO ₄ -5	FAU	Faujasita	MTN	ZSM-39
AFO	AIPO ₄ -41				
AFR	SAPO ₄ -0				
AFS	MAPSO-46	FER	Ferrierita	MTT	ZSM-23
AFT	AIPO ₄ -52				
AFX	SAP_56				
AFY	CoAPO-50	GIS	Gismondina	MTW	ZSM-12
AHT	AIPO-H2			NAT	Natrolita
ANA	Analcima	GME	Gmelinita	NES	NU-87
APC	AIPO ₄ -C	GOO	Goosecreekita	NON	Nonasil
APD	AIPO ₄ -D	HEU	Heulandita	OFF	Offretita
AST	AIPO ₄ -16	JBW	NaJ(Barrer7White)		
KFI	ZK-5	PAR	Parteita		
ATN	MAPO-39			PAU	Paulingita
ATO	AIPO ₄ -31			PHI	Filipsita
ATS	MAPO-36			RHO	Rho
ATT	ALPO ₄ -TAMU			RON	Roggianita
ATV	AIPO ₄ -25	LAU	Laumonita	RSN	RUB-17
AWW	AIPO ₄ -22	LEV	Levina	RTE	RUB-3
BEA	Beta			RTH	RUB_13
BIK	Bikitaita	LIO	Liotita	RUT	RUB-10
BOG	Boggsita			SGT	Sigma-2

Código	Estrutura	Código	Estrutura	Código	Estrutura
BPH	Berryfosfato-H			SOD	Sodalita
BRE	Brewsterita	LOS	Losod	STI	Stilbita
CAN	Cancrinita	LOV	Lovdarita	THO	Thomsonita
CAS	Cesium AluminoSilicato				
CHA	Chabazita	LTA	Linde Type A	TON	Theta-1
CHI	Chiavenita	LTL	Linde Type L	VET	VPI-8
CLO	Cloverita			VFI	VPI-5

Classificação pela densidade do esqueleto

Dentre vários materiais porosos, FAU tem uma das menores densidades de esqueleto (12,7 átomos T por cela unitária). A Figura 2.3 apresenta as densidades do esqueleto determinadas para os diferentes tipos de estrutura e as compara com aqueles materiais mais densos. Comparado ao quartzo ou coesita, a faujasita possui aproximadamente metade da densidade de esqueleto, e realmente, possui a estrutura mais aberta. Na verdade, quanto maior o tamanho dos poros ou cavidades, menor é a densidade do esqueleto da zeólita.

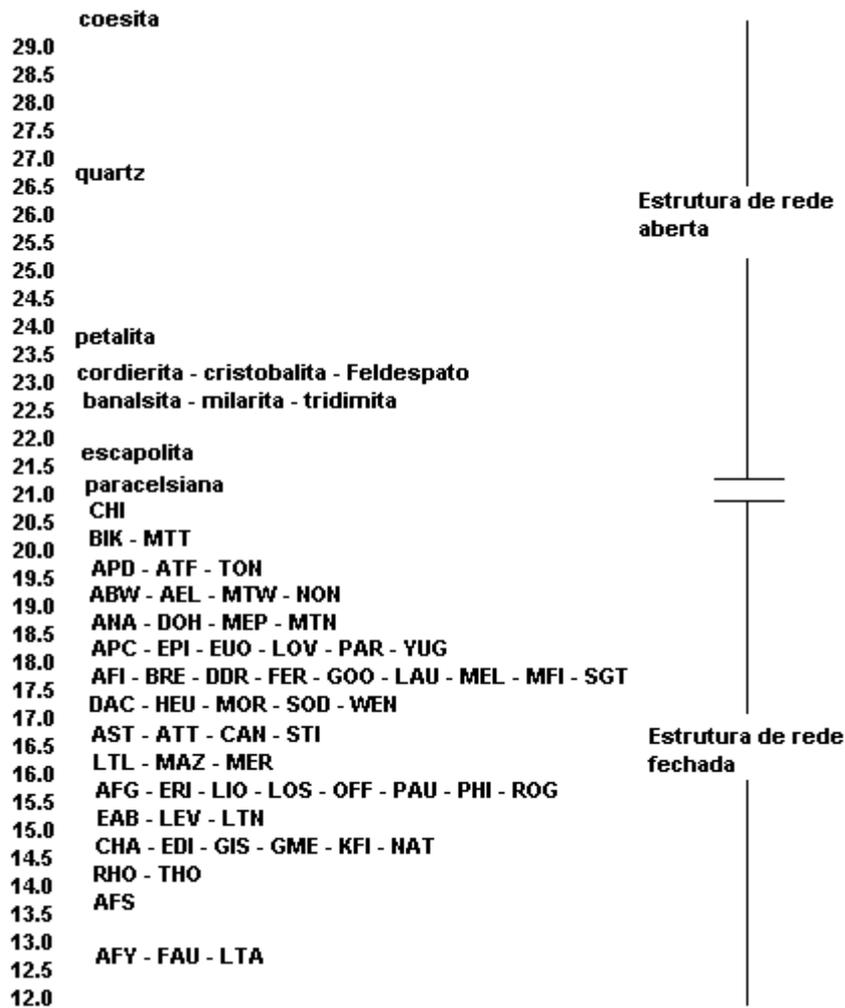


Figura 2.3: Distribuição das densidades de esqueleto (número de átomos T por 1000 A³).

Classificação pela unidade secundária de construção

Os vários tipos de SBU necessários para a construção do esqueleto das zeólitas foram apresentados anteriormente na Figura 2.2. Frequentemente, o esqueleto pode ser construído utilizando apenas uma SBU. Por exemplo, as estruturas da ferrierita, ZSM-11, ZSM-5 e Mordenita podem todas serem construídas pela unidade secundária de construção 5-1, mas no entanto em outros casos há necessidade de utilização de mais de uma unidade secundária de construção, por exemplo, ZSM-39 que usa as seguintes SBU, 5 e 5-1.

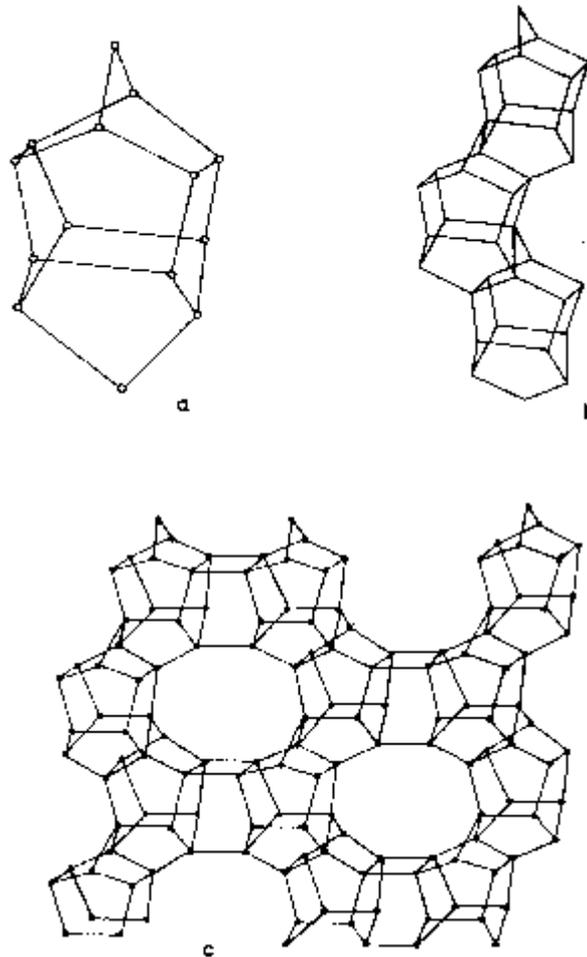


Figura 2.4: Unidades de construção das estruturas da zeólita ZSM-5 e ZSM-11.

Além da SBU, a maioria das zeólitas compartilha outras unidades estruturais comuns: cadeiras, gaiolas poliédricas ou lâminas. Um exemplo é a sodalita (SOD) que compartilha o mesmo poliedro, caixa sodalítica ou octaedro truncado, tais caixas estando reunidas em um arranjo cúbico através do compartilhamento das suas faces quadradas, como é apresentado na Figura 2.5.

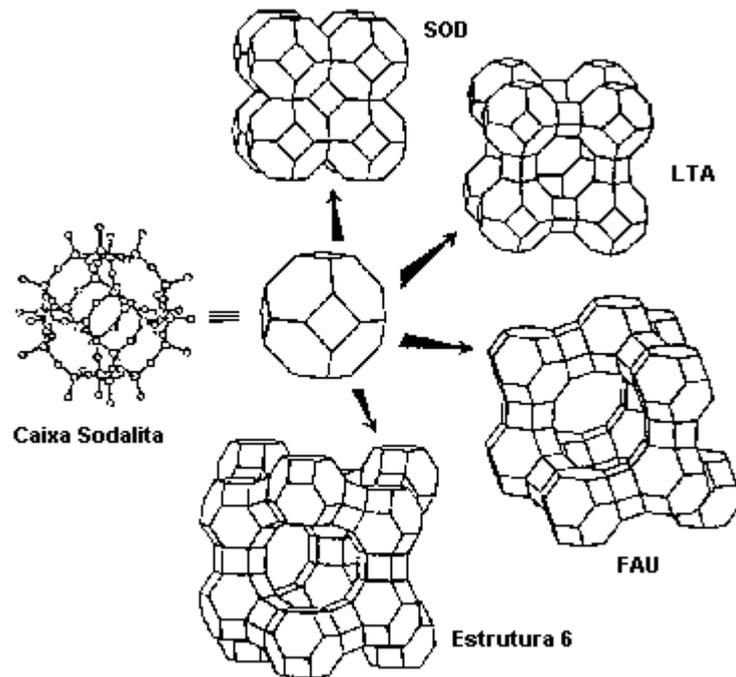


Figura 2.5: Caixa Sodalita e suas combinações para a formação das Zeólitas Y, SOD, FAU, LTA.

Classificação pela estrutura de poros

O arranjo das unidades estruturais no esqueleto das zeólitas resulta na geração de poros e cavidades de dimensões variadas, responsáveis pelo peneiramento molecular e os efeitos de confinamento durante a adsorção de moléculas. Geralmente, as zeólitas são classificadas como um material de poro pequeno, com abertura de poros que pode consistir de seis, oito, ou nove tetraedros (anéis com 6-, 8-, 9-membros, MR), como materiais de poros médios (10MR) ou materiais com poros grandes (12MR). Exemplos de cada tipo de materiais incluem a LTA (linde type A), MFI (ZSM-5) e FAU (faujasita), respectivamente. Tal classificação é melhor ilustrada na **Tabela 2.4** a seguir:

Tabela 2.4: Classificação das Zeólitas de acordo com o tamanho de poros.

Zeólita	Átomos de O que formam a abertura	Diâmetro do Poro (Å)	Exemplos
Poro Extragrande	>12	9<0	MCM-9, VPI-5
Poro Grande	12	6<0<9	Y, β , Ω
Poro Mediano	10	5<0<6	ZSM-5, ZSM-11
Poro Pequeno	8	3<0<5	Erionita, A

Propriedades das Zeólitas¹⁰

Algumas propriedades físico-químicas que as zeólitas apresentam e que determinam sua aplicação industrial podem ser resumidas da seguinte forma:

Capacidade de troca iônica

Tal capacidade é determinada pela presença dos cátions de compensação da carga dos tetraedros de alumínio no interior da zeólita. Logo, a capacidade de troca pode ser modificada variando a relação Si/Al da zeólita, aumentando ao diminuir esta relação. E também depende em maior ou menor grau da relação carga/raio dos cátions presentes no interior e dos que se pretende trocar. Um exemplo da aplicação industrial da capacidade de troca iônica, é o uso da zeólita A na formulação de detergentes, ela substitui o uso de fosfatos que são nocivos para o meio ambiente¹².

Capacidade de adsorção

A estrutura microporosa das zeólitas proporciona a estas uma grande área superficial, estando os canais e/ou cavidades distribuídos uniformemente, o que possibilita a adsorção seletiva de moléculas de diferentes tamanhos em função da dimensão dos canais. A composição química, relação Si/Al, determina o grau de hidrofobicidade/ hidrofiliçidade, sendo mais hidrófobas quanto menor é a quantidade de alumínio, que também contribui para a adsorção seletiva das moléculas com tamanho comparáveis em função da sua polaridade. Há, também, a possibilidade de modificar esta capacidade de adsorção segundo o cátion presente no interior da estrutura zeolítica.

Como aplicação industrial da capacidade de adsorção pode-se dar como exemplo a purificação de gases industriais (adsorção de CO₂ e água).

Propriedades ácido – base

- Seletividade de forma

O tamanho e a disposição dos canais das zeólitas podem variar em uma grande faixa. Assim, encontram-se diâmetros de canal que oscilam entre 2,1Å, caso da sodalita até o diâmetro 7,4Å, caso da faujasita . Em função de tais características estruturais, as zeólitas limitam, em tamanho, o acesso ao

seu interior dos reagentes e portanto o tipo de reações que podem produzir, como é mostrado na Figura 2.6.

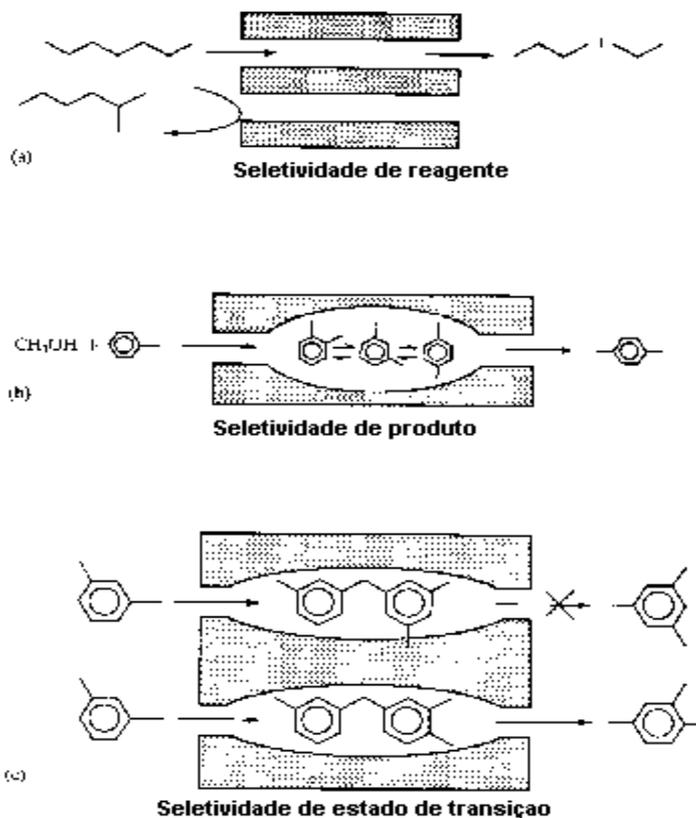


Figura 2.6: Catálise com seletividade de forma.

- Catálise ácida

Um sólido ácido é capaz de converter uma molécula básica adsorvida em sua forma ácida conjugada. Portanto, o sítio ácido é capaz tanto de transferir próton do sólido para a molécula adsorvida (este tipo de centros ácidos são chamados de sítios de Brönsted) ou um par de elétrons da molécula adsorvida para a superfície do sólido (este tipo chamada de sítios ácidos de Lewis). Em geral, as zeólitas possuem ambos em sua estrutura.

A atividade catalítica intrínseca das zeólitas foi inicialmente relacionada com a presença de sítios ácidos em seus canais. Tais sítios ácidos são responsáveis pela atividade no craqueamento (processo FCC), na isomerização de olefinas (migração de ligação dupla), oligomerização de olefinas, na alquilação aromática e na isomerização de parafinas e alquilaromáticos.

- Catálise básica

As zeólitas que contêm cátions de compensação de carga em seu interior podem catalisar reações que transcorrem via carbânios e têm grande aplicação em química fina.

- Catálise bifuncional

Em algumas ocasiões é possível, mediante impregnação da zeólita com uma solução de sal adequada, através de intercâmbio com cátions que compensam a carga no interior dos poros, ou por substituição isomórfica, introduzir um elemento metálico. A presença de tal elemento na estrutura da zeólita leva aos chamados catalisadores bifuncionais, onde se combina a atividade catalítica de tais elementos com as propriedades ácidas e a seletividade de forma que a estrutura zeolítica pode conferir.

- Catálise por metais

A substituição de átomos de silício por um átomo metálico como por exemplo titânio, vanádio ou cromo, em uma estrutura zeolítica contendo apenas silício amplia o uso das zeólitas como catalisadores ao permitir introduzir um centro metálico que pode ser ativo para determinadas reações e que atuará em conjunto com a seletividade de forma que a estrutura da zeólita pode conferir. A primeira substituição foi feita usando Ti e realizou-se no início dos anos 80 sobre a zeólita ZSM-5.

2.3.1 Zeólita ZSM-5

A Zeólita ZSM-5 possui seu nome derivado do lugar onde foi descoberta e do pesquisador que fez tal feito ("Zeolite Socony Mobil"), também conhecida como Pentasil (alto percentual de Silício), possui dois sistema de canais elípticos que se cruzam: um retilíneo e o outro sinusoidal, por onde se ingressam por aberturas de 10MR (do inglês, anéis de 10 membros, MR). Esta zeólita não possui cavidade. Sua estrutura está esquematizada na Figura 2.7.

Sua forma ácida apresenta sítios de Brønsted. A superfície externa possui sítios ácidos pois a mesma usualmente contém mais alumínio quando comparada às

camadas mais internas do cristal. Em geral, as propriedades catalíticas estão associadas com a acidez da superfície. Os prótons na zeólita estão localizados em lugares definidos espacialmente. Aumentando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ há um aumento na estabilidade térmica e diminuição em suas características hidrofílicas.

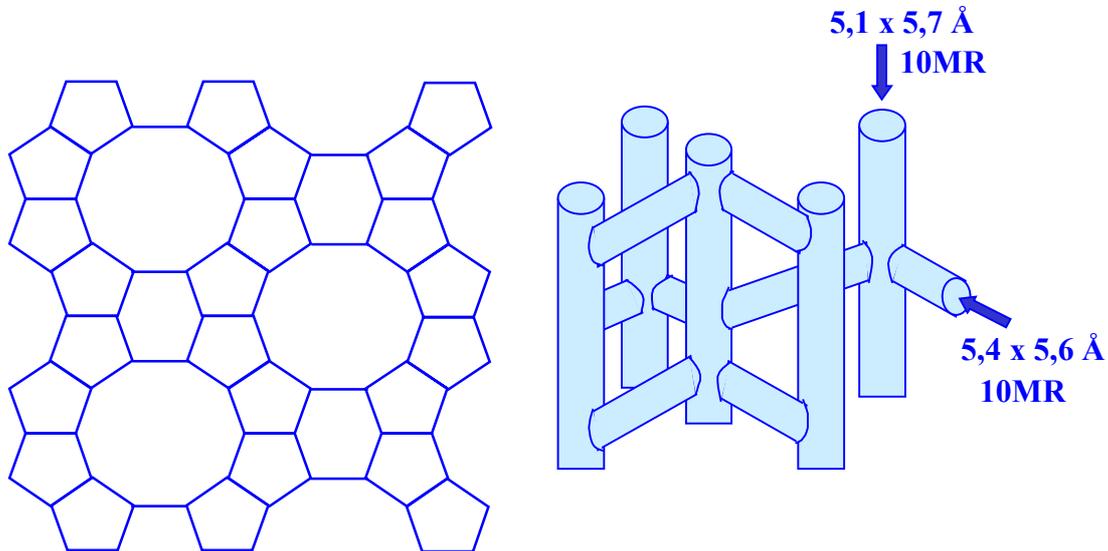


Figura 2.7: Estrutura da Zeólita ZSM-5

2.3.2 Zeólita MCM-22

A síntese de uma nova zeólita denominada MCM-22 apareceu patenteada pelo grupo Mobil Oil Corp. em 1990. Nesta reivindicava-se a autoria de preparações de MCM-22 em um intervalo de relações Si/Al entre 15 e 75 na presença de cátions de sódio e usando como agente orgânico hexametilenimina¹³.

A Zeólita MCM-22 possui dois sistemas de poros independentes, ambos acessíveis por anéis de 10 membros (10MR). Um dos sistemas de poros é definido por canais de dez membros sinusoidais e bidirecionais. O outro consiste em grandes supercavidades com um diâmetro interno livre de 7,1Å (anel de 12 membros, 12MR) e uma altura interna de 18,2 Å. As supercavidades estão interconectadas através de anéis duplos de 6 membros (D6R). A Figura 2.8 ilustra esquematicamente a estrutura da MCM-22, onde se pode observar os dois sistemas de poros.

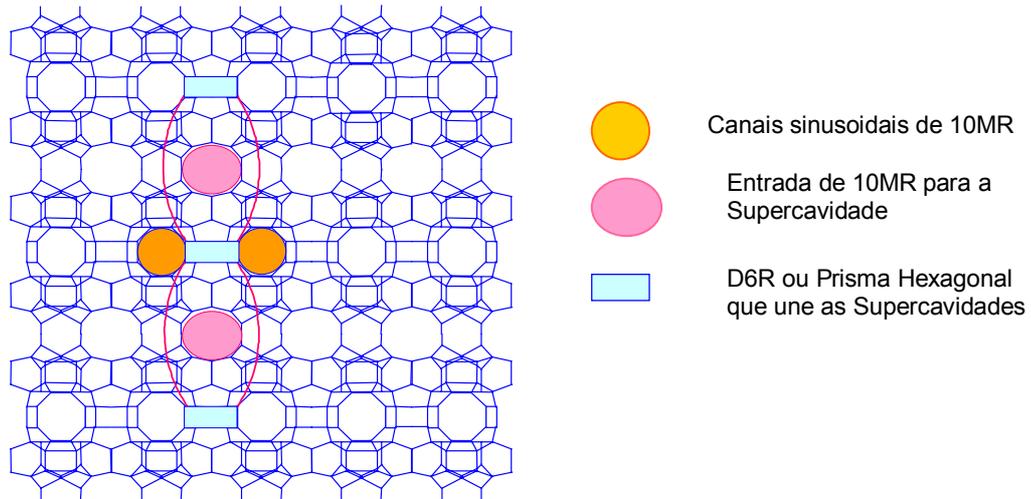


Figura 2.8: Estrutura da zeólita MCM-22¹⁴.

2.3.3 Zeólita BETA

A estrutura complexa da zeólita Beta foi descrita por Cambor *et al.*¹⁵ como uma estrutura com crescimento desordenado e distorcido de vários polimorfos hipotéticos, todos contendo canais 3D/12MR. Os polimorfos hipotéticos podem ser construídos usando uma camada tetragonal 2D ao longo da sua direção normal após rotação de 90° com ou sem translação ao longo do seu eixo tetragonal. Diferentes sequências de translações conduzem a diferentes polimorfos hipotéticos e a estrutura da própria zeólita Beta pode ser vista como um empilhamento de camadas 2D tetragonais com uma sequência de translações distorcidas. Os polimorfos descritos são denominados A e B porém é possível que exista um terceiro, C. A Figura 2.9 ilustra um polimorfo da família das zeólitas beta.

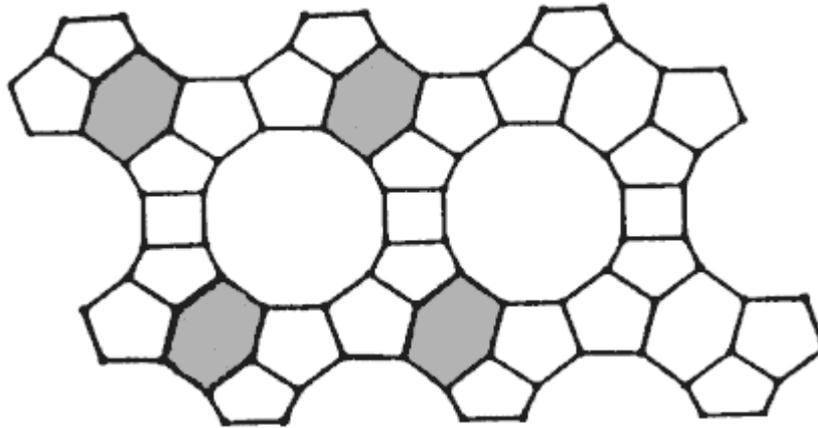


Figura 2.9: Estrutura da Zeólita BETA¹⁶.

A estrutura peculiar da zeólita Beta lhe confere algumas propriedades catalíticas interessantes. Por ser um material com alta relação Si/Al possui uma alta estabilidade térmica e hidrotérmica e devido à presença de alumínio é capaz de gerar centros ácidos fortes. Por isso é possível o emprego da mesma como catalisador em reações catalisadas por centros ácidos. Logo, pode-se utilizar a zeólita beta em uma larga variedade de processos de transformação de hidrocarbonetos em que são necessários tais requisitos, tais como, craqueamento catalítico de gásóleo, isomerização, alquilação entre outros.

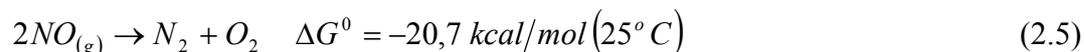
No craqueamento catalítico de gásóleo, a zeólita beta dá uma boa atividade e seletividade a destilados médios (gasolina e diesel) e uma grande quantidade de olefinas leves (isobuteno e isoamilenos) que podem ser usados para a obtenção de gasolinas com alta octanagem¹⁷.

É possível, também, preparar e encapsular alguns tipos de corantes como cátions do tipo triarilmetila no interior dos poros da zeólita que podem atuar como fotossensibilizadores heterogêneos em reações fotoquímicas¹⁷.

2.4 Decomposição do NO

A decomposição do NO representaria a solução mais atrativa no controle de emissões gasosas, já que a reação não requereria que qualquer reagente fosse adicionado ao NO saído da corrente dos gases de exaustão, e que potencialmente levaria à formação apenas de N_2 e O_2 . Redutores adicionais tais como hidrocarbonetos, CO, H_2 ou amônia, poderiam levar à produção de poluentes secundários. Neste caso, tais poluentes seriam completamente evitados, a menos da formação de N_2O .

A reação, apesar de termodinamicamente favorável,



por apresentar uma energia livre de gibbs maior que 20 kcal/mol a 25°C, não foi demonstrada em rendimento consideráveis até recentemente por Iwamoto *et al.* e Iwamoto e Yahiro, como é relatada por Armor⁵ em sua revisão. Para uma decomposição bem sucedida do NO, a dessorção do oxigênio deve ocorrer em temperaturas menores do que 500°C.

Até agora, as zeólitas trocadas e/ou impregnadas com Cu são os sistemas catalíticos que apresentaram os melhores resultados para tal reação.

A seguir são apresentados algumas categorias de catalisadores estudados para a reação de eliminação do NO.

2.4.1 Metais suportados e óxidos

Vários catalisadores não suportados foram avaliados para a decomposição do NO por diversos autores e todos indicaram através de análise cinética a alta inibição dos mesmos pelo oxigênio. Dentre os catalisadores estudados pode-se citar: CeO₂, NiO, MgO, Y₂O₃ e SnO₂. Pârvulescu *et al.*⁴ *apud* Hightower e Leirsburg demonstraram que a decomposição catalítica do NO resultando em N₂ e O₂ através de metais nobres ou catalisadores óxidos é muito lenta para ser considerada em aplicação prática.

A introdução de prata pela precipitação ou coprecipitação no catalisador Ag-Co₂O₃ gera um sistema que pode ser um candidato para a reação de decomposição do NO. Tais estudos, no entanto, indicaram a necessidade de uma alta relação Co/Ag. Porém, a grande vantagem deste catalisador é que sua inibição pelo oxigênio diminui expressivamente¹⁸.

2.4.2 Metal – zeólitas

Uma mudança significativa nas investigações sobre a decomposição do NO aconteceu quando Iwamoto e Hamada¹⁸ descobriram que zeólitas trocadas ionicamente com cobre, particularmente a ZSM-5, são catalisadores efetivos para tal reação. Desde então, tais catalisadores foram objeto de muitos estudos e grandes foram os esforços para melhorar suas propriedades além de caracterizar e elucidar o mecanismo no qual a reação se processa¹⁹⁻²².

Alguns fatores parecem ser mais importantes para a reação de decomposição do NO: a natureza das zeólitas, o tipo de metais usados, seu teor nas zeólitas, etc.

A principal diferença entre os catalisadores suportados em zeólitas e os suportados em óxidos advém da distinção entre a estabilidade térmica dos oxigênios adsorvidos sobre tais catalisadores. Nos óxidos suportados, oxigênio adsorvido pode existir em altas temperaturas com estabilidade significativa.

Comparativamente com outros suportes, a quantidade de NO adsorvido nas zeólitas trocadas ionicamente com cobre é muito maior que em $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e em $\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estudos comparativos usando a faujasita, a zeólita Y, mordenita e ZSM-5 feitos por Iwamoto *et al.*¹⁸ indicaram que a superioridade da ZSM-5 é evidente para o mesmo teor de cobre trocado.

Uma questão advém da alta reatividade da ZSM-5: estaria a mesma relacionada com suas propriedades ácidas ou texturais? Centi e Perathoner²³ tentaram solucionar tal questão e sugeriram que duas diferenças significativas fazem a estrutura da ZSM-5 mais adequada do que as outras zeólitas estudadas. A primeira diferença é que em todos os outros casos, parte do cobre está localizado em posição inacessível, onde o efeito de blindagem da rede do oxigênio se faz presente e previne ou limita as possibilidades de interações com as moléculas do reagente. A segunda diferença está relacionada com a covalência da ligação entre o metal e a rede zeolítica. Portanto, a carga local, vista pelas moléculas de coordenação dos íons de cobre, é consideravelmente diferente de uma zeólita para outra.

A modificação na relação silício/alumínio é interpretada como modificação na acidez. Porém, como foi estudado por Inui *et al.* segundo citação de Pârvulescu *et al.*⁴, as propriedades ácidas não têm influência direta na decomposição do NO. A mudança na acidez exerce um controle indireto pela modificação na carga local, como citado anteriormente. Exercendo um controle do comportamento redox do metal presente e da capacidade de troca catiônica (mais cobre incorporado).

Outras duas importantes características da textura da zeólita são apresentadas a seguir. A primeira são seus canais estreitos que evitam a formação de grande agregados metálicos, que seriam inativos nesta reação, como já foi mencionado acima no caso dos óxidos metálicos. A segunda, especula-se que os canais lineares permitiriam a migração do cobre para posições ativas usando o oxigênio das zeólitas como veículo durante o tratamento em condições oxidantes²⁴.

Outra certeza que se tem sobre a decomposição do NO é que o cobre deve estar em excesso em relação à capacidade de troca da zeólita. As maiores atividades sempre ocorrem na faixa de temperatura entre 450 – 500°C^{4,5}.

A literatura não apresenta nenhuma explicação inequívoca do porque Cu-ZSM-5 deve estar em excesso em relação à capacidade de troca. Uma das poucas certezas é que o cobre deve estar localizado muito próximo da rede do alumínio.

Uma das possibilidades para o aumento da troca iônica com o cobre é a mudança do pH. Iwamoto e Hamada¹⁸ indicaram que um pH entre 7 e 8 seria o ideal para a super troca (excesso em relação à capacidade de troca). Tal comportamento é explicado considerando que a troca entre o cátion Na^+ e $\text{Cu}_2(\text{OH})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ou $\text{Cu}_3(\text{OH})_2^{4+}$ formados em pH específico, provavelmente ocorrem nas zeólitas.

A natureza do sal precursor pode influenciar a atividade catalítica da Cu-ZSM-5 por causa das diferentes dispersões medidas nos catalisadores correspondentes. Porém, experimentos realizados por Pârvulescu *et al.*²⁵ partindo de acetato ou nitrato de cobre apresentaram atividades catalíticas similares.

Shimokawabe *et al.*²⁶ estudaram os sítios (s1 e s2) no catalisador CuZSM-5 de formação das espécies NO_x abaixo de 250°C apresentando resultados que sugeriam que o N_2 produzido é acompanhado pela formação de espécies do tipo $-\text{NO}_3$ adsorvidas no (s1) na decomposição do NO de acordo com as seguintes reações:



enquanto o N_2O produzido é acompanhado pela formação tanto de espécies adsorvidas do tipo NO_2 e oxigênio, de acordo com as seguintes reações, em outro sítio (s2):



O desproporcionamento do NO, $3 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$, então implicaria na formação de N_2O e do sítio s2, onde a formação do N_2 é dificultada pelo bloqueio do sítio s1 pelas espécies adsorvidas tipo NO_3 a temperaturas inferiores a 250°C .

Spoto *et al.*²⁷ apud Iwamoto *et al.* mostraram que os íons cobre no catalisador Cu-ZSM-5-116, sendo que o número 116 está relacionado com a capacidade de troca da zeólita, constituem-se em 50% Cu^{2+} , 40% Cu^+ e 10% de espécies desconhecidas. Em tais circunstâncias a coexistência de espécies isoladas (possivelmente mais diretamente ligadas e/ou mais influenciadas pela rede da zeólita) e agrupamentos (provavelmente localizados em sítios normalmente não ocupados pelos contraíons da zeólita) não podem ser excluídas. Como consequência, a distinção entre o papel na reação catalítica pela oxidação e o estado de agregação do cobre se torna difícil e ambíguo.

Spoto *et al.*²⁷ em seus estudos atribuíram que na presença de óxido nítrico, Cu^+ se transforma facilmente em espécies $\text{Cu}^+(\text{NO})_2$, esta posteriormente se transformaria, à temperatura ambiente, na espécie oxidada $\text{Cu}^{2+}(\text{NO})\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}^-$ e/ou NO_2^-) pela eliminação do óxido nitroso. Tais espécies poderiam representar os intermediários na reação de decomposição do NO.

Konduru e Chuang²⁸ estudaram os adsorbatos ativos e espectadores na decomposição do NO sobre o catalisador Cu-ZSM-5, além dos efeitos inibidores para a reação em tratamento com SiH_4 . Este foi realizado com o intuito de aumentar a estabilidade hidrotérmica do catalisador removendo os grupamentos hidroxila na ZSM-5. Tetrahidrosilano e água envenenam de forma bastante severa a formação do O_2 , porém não inibem a dissociação do NO e a formação do N_2 .

Outra possibilidade para melhorar a performance catalítica da Cu-ZSM-5 foi o uso de promotores. Vários elementos foram testados e dentre eles Ni, Co, Ag, Fe, Ba, Sr, Li, K, Na e a maioria apresentou efeitos negativos ou pouco efeito positivo que justificasse a impregnação simultânea. O cério teve efeito positivo, porém, até hoje, não há explicação através de mecanismo de reação, que elucide tal fato. As zeólitas contendo apenas o outro metal apresentaram atividades menores do que a do cobre. O tempo de contato também tem efeito positivo, no entanto a presença de oxigênio ou vapor de água diminuem consideravelmente a atividade catalítica²². O estado de oxidação do cobre na zeólita Cu-ZSM-5 tem sido amplamente estudado, apesar de várias sugestões terem sido apresentadas a situação permanece obscura. A complexidade do problema advém do fato que o cobre implantado está em diferentes localizações e estados químicos na rede da zeólita. A investigação é dificultada porque mesmo em zeólitas super trocadas, o teor de cobre é menor do que 2,5% para uma área superficial total do catalisador excedendo $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Guyon *et al.*²⁹ pesquisaram a atividade catalítica de outros suportes zeolíticos para o cobre em severas condições, presença de água e velocidades espaciais elevadas. Entre os materiais estudados estavam as zeólitas MCM-22 e a Beta. Tais suportes apresentaram resultados de atividade comparáveis aos da ZSM-5. Dedecek *et al.*³⁰ também estudaram o sistema catalítico Cu-Beta para a decomposição do NO e concluíram que a ativação do catalisador em fluxo de oxigênio acarreta num aumento da conversão até um valor constante ser atingido. Comportamento análogo foi observado para Cu-ZSM-5. Três espécies diferentes de cobre foram identificadas, sendo que somente a espécie denominada Cu-2, que seria um íon de Cu balanceado por um átomo de alumínio da rede, participaria na decomposição do NO.

Segundo Sayle *et al.*³¹ o sistema Cu-ZSM-5 mais favorável energeticamente apresentou uma alta proporção de espécies de cobre emparelhadas com grupos hidroxila em ponte, com valência mista, em agrupamentos $[\text{Cu}(\text{II}) - \text{OH} - \text{Cu}(\text{I})]$.

Em detalhes foram estudados a localização e a configuração estrutural dos pares de cobre, $\text{Cu}(\text{II}) - \text{Cu}(\text{I})$ e $\text{Cu}(\text{I}) - \text{Cu}(\text{I})$ ligados pelo grupamento OH^- . Também, foram considerados tanto $\text{Cu}(\text{I})$ isoladamente como espécies $\text{Cu}(\text{II})$ e pares $[\text{Cu}(\text{II}) -$

Cu(II)] ligados pelo oxigênio de fora da rede. Os estudos indicaram que a espécie [Cu(II) – OH – Cu(I)] está presente nos sistemas reais para qualquer teor de cobre. A configuração mais próxima da realidade, incluindo um anel de seis membros, é demonstrada na pequena distância Cu – Cu (3,10 Å) que surge da forte associação das espécies cobre com um único alumínio em uma posição específica. A espécie [Cu(I) – OH – Cu(I)] provavelmente não está presente, sendo mais estável como [Cu(I)OH] associada com um único alumínio e espécies Cu(I) isoladas.

Para tentar elucidar melhor as espécies de cobre presentes na estrutura da zeólita vários métodos físicos foram usados mas nenhum consegue descrevê-las totalmente e de forma inequívoca. As técnicas mais usadas são: ESR, XANES, EXAFS, XPS, fotoluminescência e dinâmica molecular usando “design” por computador.

A técnica ESR é muito sensível e fornece informação tanto do ambiente quanto da coordenação dos íons cúpricos, principalmente em sistemas bem diluídos. O íon cuproso por ser uma espécie diamagnética não pode ser visualizada pela ESR.

A combinação de XANES e EXAFS também permitiram o estudo de mudanças na estrutura geométrica e eletrônica do CuZSM-5. No entanto, a informação é obtida sobre ambas as espécies, Cu(I) e Cu(II), e não é possível distinguir entre os diferentes átomos isolados.

A técnica de fotoluminescência não permite visualizar Cu²⁺ e por isso somente informação de forma indireta pode ser obtida através da redução controlada do catalisador com moléculas de CO.

XPS é uma técnica que permite, de forma bastante eficiente, a investigação do estado de oxidação do cobre superficial e também mostra evidências da migração do cobre dentro dos canais da zeólita.

Cheung *et al.*³² através de estudos da adsorção do NO sobre a superfície de catalisadores de cobre usando matrizes zeolíticas distintas identificou as bandas, por espectroscopia de Infravermelho, relativas à interação das espécies presentes com o NO. As mesmas se encontram resumidas na Tabela 2.5 a seguir:

Tabela 2.5: Bandas de Infravermelho resultantes da adsorção de NO sobre Cu-Zeólitas³².

Espécies	Cu-ZSM-5 (cm ⁻¹)	Cu-UHSY (cm ⁻¹)	Cu-Mordenita (cm ⁻¹)
Cu(I)-NO	1810	1815-1819	1807-1810
Cu(II)-NO	1900-1910	1898-1900	1905-1910
	----	1950	1950
Cu(I)-(NO ₂) (sim)	1824	----	----
Cu(I)-(NO ₂) (assim)	1727-1738	1730-1740	1736-1738
Cu(II)-NO ₂	1600-1630	1600-1630	1600-1630
N ₂ O _{ads}	2130	2250-2150	2250-2150

sim = simétrica assim = assimétrica

A intensidade das bandas de estiramento do NO adsorvido nos catalisadores depende do teor de cobre, da pressão de NO usada, do pré-tratamento e da matriz zeolítica usada. O catalisador Cu-ZSM-5 com alto teor de cobre foi o que apresentou melhor estabilidade dos sítios catalíticos Cu(I), melhor regeneração dos sítios ativos e melhor oxidação dos sítios Cu(I) para Cu(II), segundo Figura 2.10, no mecanismo proposto por Cheung *et al.*³² *apud* Spoto *et al.* e Giamello *et al.*

O mecanismo para a decomposição do NO sobre a Cu-ZSM-5 tem sido amplamente estudado, porém até hoje ainda não há um consenso entre os diversos grupos de pesquisa. Antes de 1974, o catalisador mais ativo para a decomposição do NO, como foi citado por Garin¹⁹ *apud* Hightower e Van Leirsburg, era o catalisador mássico Co₃O₄. Porém mesmo este apresentava uma taxa de reação muito baixa, $3,05 \times 10^{-6}$ mol NO/g.min, quando comparada com a taxa sobre o catalisador Cu-ZSM-5, $1,39 \times 10^{-3}$ mol NO/g.min, com relação Si/Al igual a 12 e teor de troca igual a 140%.

É um consenso entre os pesquisadores que estudam a reação que a taxa de remoção do oxigênio formado e fortemente adsorvido à superfície limita a decomposição do NO na maioria dos catalisadores, de tal maneira que a atividade relativamente alta do catalisador Cu-ZSM-5 pode ser melhor compreendida a partir do fato de que o oxigênio produzido pela reação está continuamente sendo dessorvido dos sítios ativos no estado estacionário.

Valyon e Hall²⁴ *apud* Winter mostraram que a superfície do óxido está em movimento dinâmico, chamado um quase líquido.

Com cátions de metais de transição supõe-se cátions básicos trocadores nos centros ativos da reação redox e que os mesmos estão separados por grandes interações eletrostáticas repulsivas e atrativas uns com os outros e com a rede cristalina da zeólita, respectivamente.

Valyon e Hall²⁴ trabalharam para esclarecer, através de estudos com dessorção à temperatura programada (TPD), o fato de dois sítios como [Cu²⁺ - O -

Cu^{2+}] eliminarem seus oxigênios e como tais átomos encontram-se para liberar O_2 que formou-se espontaneamente e como íons Cu^{2+} do catalisador são reduzidos. Os autores acima citados concluíram que o catalisador Cu-ZSM-5 liberaria porção substancial do seu O_2 aproximadamente em 410°C onde a decomposição do NO ocorre. Isto poderia ser a primeira explicação do porque do catalisador Cu-ZSM-5 ser um catalisador muito bom quando comparado com o CuY. A outra explicação seria que a fração de oxigênio fora da rede (do inglês, "Extra Lattice Oxygen", ELO) liberado ser muito maior no Cu-ZSM-5 (0,21 O/Cu vs 0,10 O/Cu) do que no catalisador CuY.

Li e Armor²⁰ propuseram um mecanismo para o desproporcionamento do NO em N_2O e NO_2 a 25°C sobre o Cu-ZSM-5, o N_2O formado decompõe-se em N_2 e O_2 , posteriormente. O NO_2 decompõe-se em NO e O_2 antes de desorverem da superfície do catalisador a aproximadamente 360°C . A similaridade entre a desorção do NO e do NO_2 indicam que espécies NO_2 estão presentes no catalisador quando em atividade.

Em uma revisão recente, Garin¹⁹ apresentou dois mecanismos distintos pelo qual a reação de decomposição se processaria. Um foi apresentado por Giamello *et al.*²¹ a partir de estudos usando a espectroscopia de infravermelho, sendo o mesmo reproduzido na Figura 2.10.

A oxidação do sítio provavelmente ocorre pela eliminação do N_2O da espécie dinitrosila (II na Figura 2.10), seguida pela favorecida reatividade sucessiva do sítio com o NO. Eliminação do N_2O da espécie dinitrosila Cu(II) ocorre de acordo com a oxidação do sítio para Cu^{2+} gerando um oxigênio intermediário reativo que pode facilmente reagir com outra molécula de NO para gerar a espécie NO^-_2 . O sítio Cu^{2+} remanescente após a oxidação e eliminação do N_2O , está disponível para se coordenar com outra molécula de NO para produzir a espécie nitrosila (III na Figura 2.10) $[\text{Cu}^{+\delta+}\text{NO}^{\delta'+}]$ típica de uma amostra oxidada de Cu^{2+} , que é o principal resultado do processo de oxidação. A formação de sítios Cu^{2+} também ocorre pela evacuação da amostra reduzida sob baixas pressões de NO (<1 torr) quando a espécie Cu^+NO (I na Figura 2.10) é a espécie mais abundante presente na superfície. Porém a interpretação do mecanismo do segundo processo oxidativo não foi completamente elucidada.

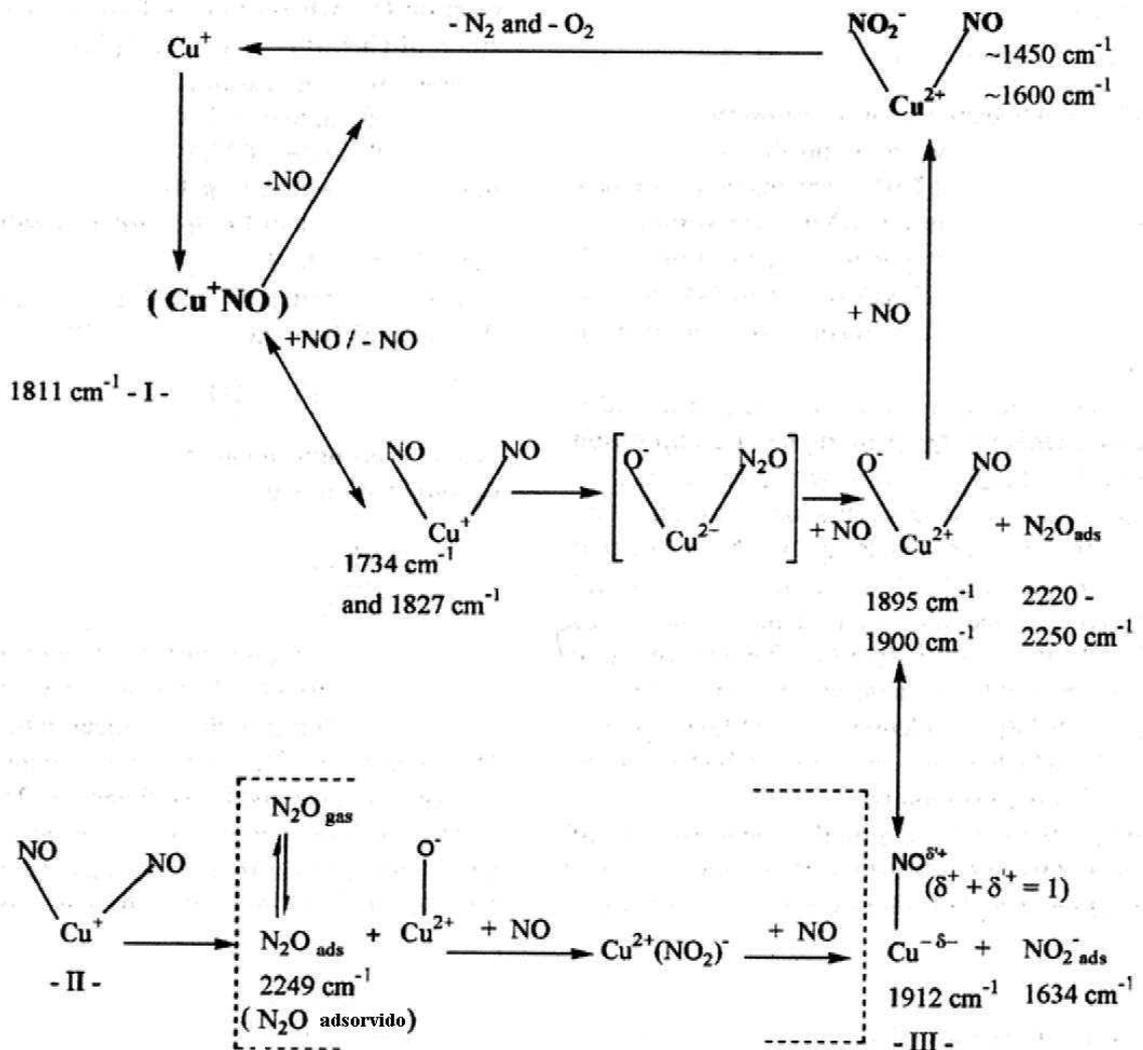


Figura 2.10: Esquema de mecanismo proposto para a decomposição do NO^{20} .

Aparentemente, um mecanismo do tipo redox ocorre. Uma parte dos cátions Cu^{2+} são reduzidos a Cu^+ através da dessorção espontânea do oxigênio. A reoxidação com NO regenera os sítios do Cu^{2+} oxidados e havendo formação de N_2 .

Outra proposta, apresentada por Aylor *et al.*³³, para um possível mecanismo que explicasse a decomposição do NO através do Cu-ZSM-5 é mostrada na Figura 2.11 a seguir. Tais autores também afirmaram que aparentemente a presença de O_2 é essencial para altas atividades catalíticas na decomposição do NO.

Segundo o mecanismo apresentado na Figura 2.11, a formação do O_2 ocorre através de dois processos: Átomos de Oxigênio primeiro dessorvem da espécie Cu^{2+}O^- e depois reagem com outro Cu^{2+}O^- para formar espécies superóxidas $\text{Cu}^{2+}\text{O}_2^-$. Esta hipótese opõe-se à teoria que oxigênio de fora da rede da zeólita (ELO) participaria da reação de decomposição do NO.

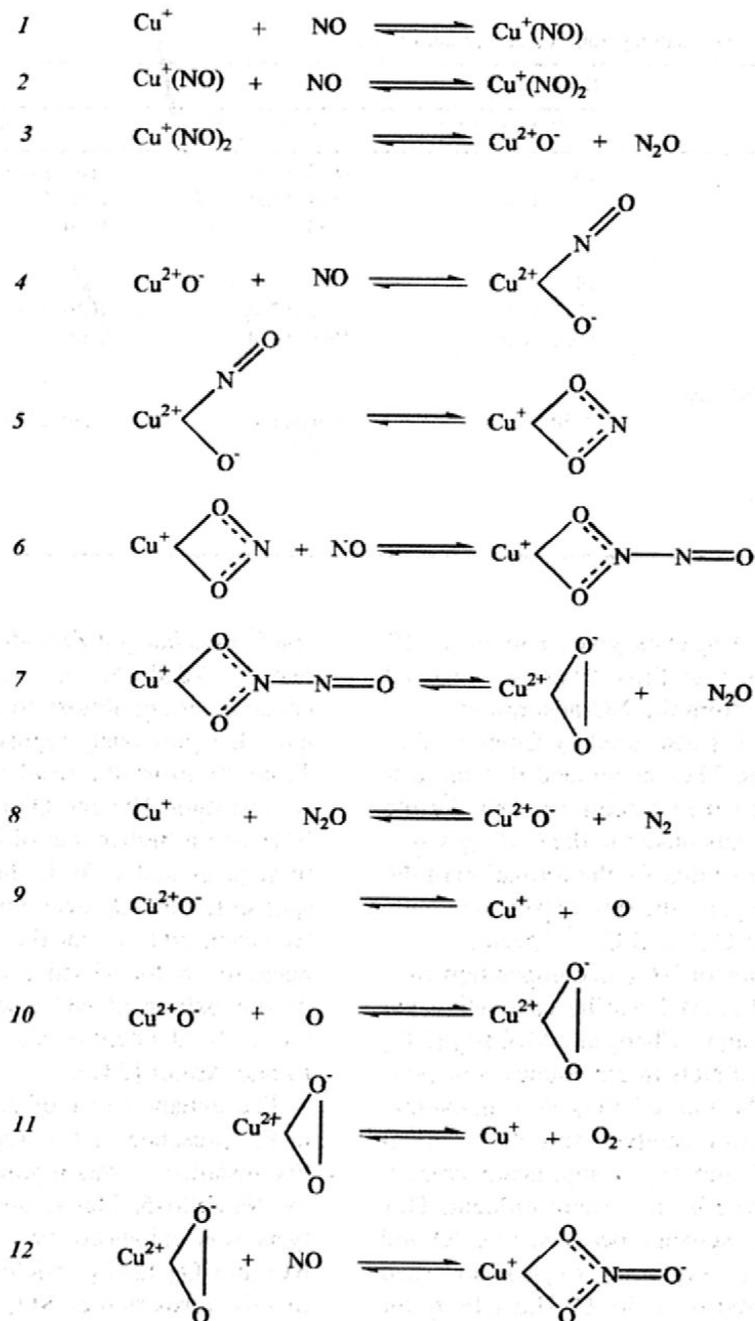


Figura 2.11: Esquema do mecanismo proposto para decomposição do NO¹⁹.

$\text{Cu}^+(\text{NO})$ e $\text{Cu}^{2+}(\text{NO}_3^-)$ são os adsorbatos ativos na reação de decomposição do NO para a formação de N_2 e O_2 sobre o catalisador Cu-ZSM-5.

A temperatura crítica para a decomposição direta do NO é melhor descrita como sendo a temperatura dos nitratos superficiais. Sítios ácidos não têm participação direta na decomposição do NO, mas a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sim, uma vez que a mesma confere um máximo à força da ligação entre o íon metálico e a rede da zeólita e portanto uma dispersão mais estável.

A alta mobilidade e a importância dos movimentos de rede associados as espécies nitrato-nitrosil- Me^{2+} ou nitrosil- $\text{Me}^{2+}\text{-O}^-$, ambos formados a partir de espécies dinitrosila, podem explicar o mecanismo de decomposição do NO.

2.4.3 Perovskitas

As perovskitas são óxidos mistos de fórmula geral $\text{ABO}_{3\pm\delta}$, onde A é usualmente um íon lantanídeo e B é um íon de metal de transição. Tanto A quanto B podem ser parcialmente substituídos, gerando uma variedade enorme de óxidos mistos com a fórmula geral $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3\pm\delta}$, caracterizados por defeitos estruturais e eletrônicos, devido à não estequiometria, indicada pelo subscrito δ na fórmula³⁴.

Esta é uma categoria de catalisadores bem promissora para a decomposição do NO pois os mesmos desorvem oxigênio com facilidade. O uso destes materiais está intimamente relacionado com a habilidade dos íons Cu^{2+} serem reduzidos a Cu^+ , que poderiam ser novamente reoxidados a Cu^{2+} . A inserção de cobre em uma fase, relativamente estável, de um óxido cristalino onde outros cátions estão presentes poderia favorecer o processo redox. Dependendo apenas da carga elétrica específica e do raio, tanto do hóspede quanto do hospedeiro.

Infelizmente, tais catalisadores apresentam somente alguma atividade para a conversão de NO acima de 627°C e os valores são menores do que os obtidos com o catalisador Cu-ZSM-5. A seletividade também é menor.

2.4.4 Ligas amorfas

Em 1983, um grupo japonês citado por Pârvulescu⁴ reportou estudos realizados com tiras de liga amorfa $\text{Ni}_{80-x}\text{Fe}_x\text{P}_{20}$, que apresenta alta atividade inicial na decomposição do NO porém um decréscimo acentuado até chegar o estado estacionário. Tal desativação ocorreria devido à transição do estado amorfo para o estado cristalino porém mais pesquisas devem ser realizadas para determinar a possibilidade da formação de diferentes fases de óxidos pelo menos na superfície, ou no processo de recristalização que pode ocorrer nas condições estudadas.

2.4.5 Membranas como catalisadores

Alguns autores estudaram a possibilidade do uso de membrana de zircônia para a decomposição do NO e acharam resultados animadores porém nenhum resultado comparativo com o catalisador zeolítico Cu-ZSM-5 foi feito. Pârvulescu *et al.*⁴ apud Cicero e Jan obtiveram conversões de aproximadamente 91% em altas temperaturas, 650 - 1050°C.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo será descrito os procedimentos experimentais desenvolvidos no Laboratório de Química Inorgânica – Catálise - K-108, os materiais usados, as técnicas analíticas para a caracterização dos catalisadores e os testes de atividade catalítica dos mesmos. Além dos métodos para a realização dos experimentos.

Os materiais e reagentes utilizados no presente trabalho são apresentados a seguir:

3.1 Materiais

Balança Bosch SAE 200

Forno Lavoisier Modelo 1020

Forno elétrico, fabricante Sanchis com forma cilíndrica, partido ao meio.

Reator de quartzo com diâmetro interno 13mm e comprimento 700mm.

Termopar do tipo K

Lã de Vidro, fibra média (puríssima), fabricante Isofar.

Controlador / Indicador de Temperatura, fabricante Novus

Controlador de fluxo, eletrônico, fabricante Bronkhorst Hi-Tech B.V.

Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, fabricante Bomem modelo MB 100

Célula de gás de multireflexões (10m de trajetória ótica e 2100 ml de volume interno).

3.2 Reagentes

Suportes:

Zeólita ZSM-5 (5020) e ZSM-5 (8020) fabricada pela CBV. Zeólita MCM-22(15), MCM-22(50) e Beta fornecidas pelo Instituto de Tecnologia Química (ITQ) – Valência – Espanha.

Reagentes:

Nitrato de cobre trihidratado, fabricante Riedel.

Água deionizada Milli-Q

Nitrato de sódio, fabricante Mallinckrodt Chemical Works

Papel de filtro de filtragem média, fabricante Whatman.

Ácido Fluorídrico 40%, fabricante Merck.

Hidróxido de Amônio 3 mol/L

Carbeto de Silício

Gases:

Mistura gasosa de 500 ppm de NO em Argônio, fabricante AGA.

Argônio UP, fabricante AGA (99,999%).

Hidrogênio UP, fabricante Air Products (99,999%).

Ar Sintético SS 20% O₂ em N₂.

Mistura gasosa de Oxigênio 4,9% em Argônio, fabricante White Martins.

Mistura gasosa de Hidrogênio 5,0% em Argônio, fabricante Alphagas.

Argônio 4.8, fabricante White Martins.

3.3 Preparação dos Catalisadores

A preparação dos catalisadores de cobre utilizando como suporte as zeólitas ZSM-5, MCM-22 e Beta realizou-se segundo metodologia adaptada da descrita primeiramente por Iwamoto *et al*^{35,36}.

A preparação consta de três etapas: (i) ativação do suporte; (ii) incorporação do Cu e (iii) calcinação do material preparado.

A ativação dos suportes zeolíticos realizou-se a 500°C por 6 horas em forno convencional. Empregou-se o programa de aquecimento ilustrado na Figura 3.1. Taxa de aquecimento de 2,5°C/min e antes de chegar à temperatura de ativação de 500°C, passou-se por dois patamares: o primeiro a 150°C por 1h e o segundo a 350°C por 1h e 30min. Tais patamares foram realizados para evitar que a estrutura zeolítica sofresse um colapso durante o aquecimento.

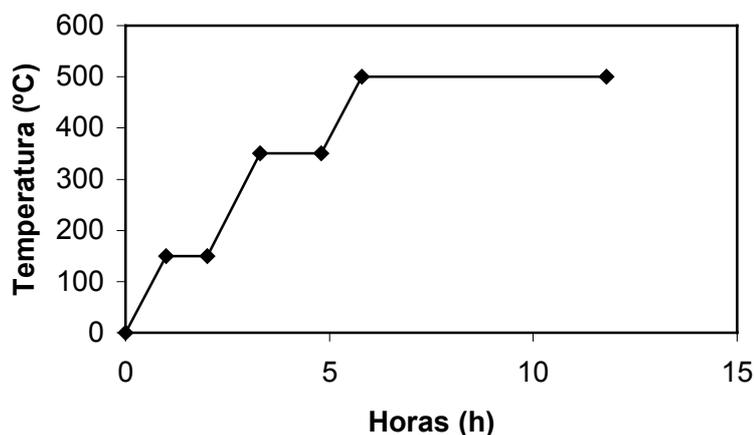


Figura 3.1: Programa de Temperatura usado para ativação das zeólitas.

A incorporação de Cu realizou-se da seguinte forma: Pesou-se 5g de zeólita e lavou-se com 1L de solução diluída, 10 mmol/L, de nitrato de sódio e secou-se em estufa por 24 horas à temperatura de 100°C. A troca iônica realizou-se com solução de nitrato de cobre a 12 mmol/L sob agitação magnética durante 24 horas, após este tempo elevou-se o pH do meio reacional, com adição de hidróxido de amônio (NH₄OH 3 mol/L), até 7,5 e deixou-se sob agitação por mais uma hora. Após filtração, o material resultante foi seco à temperatura ambiente sob vácuo por 24 horas.

A calcinação das amostras realizou-se com taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 500°C mantendo-a por 3 horas. O procedimento é ilustrado na Figura 3.2 que se segue.

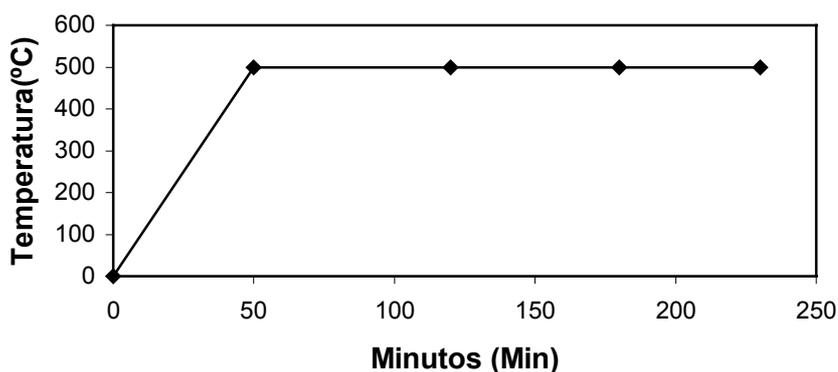


Figura 3.2: Programa de Temperatura usado para a calcinação dos catalisadores.

Abaixo são apresentados as denominações dada aos catalisadores preparados.

Tabela 3.1: Denominação dos catalisadores usados no estudo.

Zeólita	Si/Al	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Catalisador
ZSM-5	26,5	53	CuZ50
ZSM-5	37,5	75	CuZ80
MCM-22	15	30	CuM15
MCM-22	50	100	CuM50
Beta	12,5	25	CuB25

3.4 Técnicas de Caracterização

Os métodos utilizados para a caracterização dos catalisadores preparados foram: Difração de Raios X, Análise Química, Propriedades Texturais por Adsorção de Nitrogênio, Análise de Redução à Temperatura Programada (TPR). Em seguida é feita uma breve descrição das técnicas, métodos de trabalho e utilidade das mesmas.

3.4.1 Análise Química

A composição química dos sólidos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Essa técnica é baseada na medida da radiação absorvida pelos átomos em estado fundamental presentes na chama. A radiação incidente vem de uma lâmpada cujo cátodo é constituído pelo elemento a ser determinado (exemplo: Cu, Ca, Al e etc).

A análise dos teores de Cu e Al foi realizada usando 50 mg da amostra sólida calcinada a 950°C, posteriormente dissolvida com HF (40%) à temperatura ambiente em frascos de polipropileno hermeticamente fechados por 30 minutos até completa

dissolução do sólido. Em seguida, diluiu-se a solução até o volume de 100 mL. O equipamento usado foi um espectrômetro de absorção atômica de chama marca VARIAN, modelo AA55. As análises foram realizadas nos laboratórios da URI-Campus Erechim.

3.4.2 Difração de Raios-X

Esta técnica baseia-se no efeito da difração da radiação X através dos planos do retículo cristalino do sólido, segundo a lei de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin \theta \quad (3.1)$$

onde:

λ = Comprimento de onda da radiação incidente.

d : distância entre os planos de reflexão que possuem índices de Miller (h,k,l).

θ : ângulo de incidência.

Sendo as zeólitas sólidos cristalinos, apresentam padrões de difração de raios X característicos, os quais podem ser usados para identificar a zeólita e detectar a existência de outras formas cristalinas (qualitativamente) e para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros de cela unitária (quantitativamente).

O equipamento utilizado foi um difratômetro Siemens D 500, radiação Cu ($K\alpha$) $\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$, corrente de 35 mA e faixa de varredura (2θ) entre 2 e 74° e as análises foram feitas no Instituto de Geociências da UFRGS.

3.4.3 Análise Textural

Na análise de adsorção podem ser usados diversos adsorbatos, porém o utilizado neste trabalho foi o nitrogênio.

Através dos dados de adsorção/ dessorção (isotermas de adsorção) pode-se obter informações sobre área superficial e a distribuição de tamanho de poros.

O cálculo da área superficial foi realizado utilizando o método BET³⁷. A equação de BET foi inicialmente deduzida para adsorção em multicamadas sobre sólidos não porosos e formação de um número infinito de camadas quando p/p_0 tende ao valor unitário. Nestas condições:

$$\frac{p}{\eta(p_0 - p)} = \frac{1}{\eta_n \cdot c} + \frac{(c-1)}{\eta \cdot c_n} \cdot (p/p_0) \quad (3.2)$$

onde:

η : número total de mols adsorvidos a pressão p (*determinado experimentalmente*)

η_n : número mols para formar a monocamada de moléculas de adsorbato por unidade de massa do sólidos.

p : pressão de condensação

p_0 : pressão de saturação

c : constante relacionada exponencialmente com o calor de adsorção e condensação do adsorbato.

A partir dos dados de adsorção é possível determinar os parâmetros c e η_n , e a partir destes calcula-se a área superficial pela seguinte equação:

$$S_{BET} = \eta_n \cdot N_A \cdot a_m \quad (3.3)$$

onde:

N_A : número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas / mol)

a_m : área ocupada por uma molécula de N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$ a 77K).

Na Figura 3.3 abaixo apresenta-se os diferentes tipos de isotermas segundo a classificação de Brunauer¹⁰. A equação BET é válida para materiais não porosos, macroporosos e mesoporosos, que seriam isotermas do tipo III e IV.

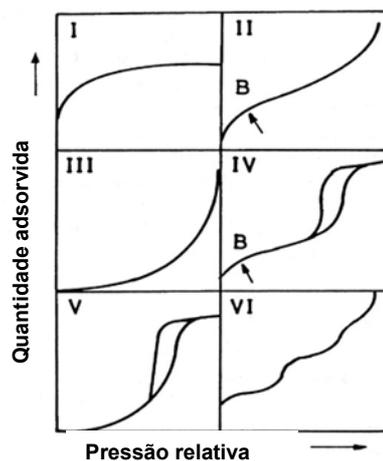


Figura 3.3: Isotermas de adsorção segundo a classificação de Brunauer.

Em teoria, para os materiais essencialmente microporosos (com poros na faixa das zeólitas), que seriam isotermas do tipo I (de Langmuir), a equação BET não é

válida. A área calculada para estes materiais pode ser usada como critério de comparação.

Para materiais microporosos que contenham macroporos ou mesoporos, a forma da isoterma de adsorção é do tipo II ou IV, respectivamente. Para avaliar esta microporosidade "mascarada" é utilizada a análise t - p/p_0 , onde representa-se o volume de N_2 adsorvido pelo sólido poroso em função de t (espessura estatística do filme adsorvido). A equação de Harkins e Jura³⁷ dá o valor de t em Angstroms (Å), como uma função da pressão relativa p/p_0 :

$$t = \{13.99 / [0.034 - \log(p - p_0)]\}^{1/2} \quad (3.5)$$

Segundo Gregg e Sing³⁸, a introdução de mesoporos em um sistema microporoso implica em um desvio para cima na reta t -plot, para valores altos de t . A interseção com o eixo η (quantidade adsorvida) dá a contribuição dos microporos, já que a pendente na zona linear da curva é proporcional à área devida aos mesoporos mais a área externa da partícula.

O método desenvolvido por Horváth-Kawazoe calcula de forma efetiva a distribuição do tamanho de microporos em forma de fendas em uma peneira molecular de carbono a partir de sua isoterma de adsorção. Tal método é baseado no modelo de Everett e Powl, o qual descreve a energia potencial de uma única molécula de adsorbato entre dois planos paralelos de átomos em carbono grafitizado. A contribuição realizada por Horváth - Kawazoe ao trabalho de Everett e Powl foi que o espaço entre os planos paralelos de carbono (os poros) é preenchido pelas moléculas do adsorbato.

Adaptações foram realizadas para ajustar o método Horváth - Kawazoe (HK) para outras geometrias de poros, cilíndrica e esférica, além de ser levado em consideração que o adsorbato não se comporta como um gás ideal bidimensional, o que é assumido no método original^{37,39}.

O equipamento utilizado para a análise foi Adsorciômetro modelo Autosorb 1MP fabricante Quantachrome e o modelo ASAP 2400 fabricante Micromeritics e as análises foram realizadas na UNSL – Argentina e no CENPES-Petrobras, respectivamente.

3.4.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A técnica de análise da redução à temperatura programada com taxa de aquecimento branda é empregada para determinar-se a temperatura na qual a redução inicia-se, além da taxa de redução máxima. A temperatura de redução

depende no grau de interação entre as espécies ativas e o suporte. Quanto mais forte a interação entre as duas fases maior será a temperatura de redução.

A técnica é altamente sensível e tem como condição única a redutibilidade das espécies presentes no catalisador.

Zeólitas contendo metais redutíveis, tanto atômica e dispersos ou como pequenos aglomerados dentro da estrutura porosa, são de grande valor na indústria petroquímica como catalisadores de hidrocrackeamento ou de reforma à vapor.

A atividade de tais catalisadores é criticamente dependente tanto do grau de dispersão quanto da localização do metal, o que depende do método de redução e o pré-tratamento dado aos mesmos.

A redução do íon metálico em uma zeólita é usualmente obtida usando hidrogênio; a estequiometria total da reação pode ser escrita da seguinte forma:



O próton reage com a rede zeolítica para produzir grupamentos hidroxila cuja presença é estabelecida por espectroscopia de infravermelho.



A redução de metais de transição em zeólitas foi revista por Hurst *et al.*⁴⁰ apud Uyntterhoeven, que observou uma correlação entre o potencial eletrolítico padrão e a redutibilidade.

Inicialmente a amostra é aquecida até a temperatura de 500°C sob fluxo de 5% oxigênio em hélio e deixada por três horas nesta temperatura. A seguir, baixa-se a temperatura de forma gradual até a temperatura ambiente sob fluxo de argônio, onde inicia-se a passagem do fluxo de 5% de hidrogênio em argônio com taxa de aquecimento de 10°C/min até aproximadamente 500°C. O esquema do equipamento montado no laboratório K-104 do Instituto de Química da UFRGS e controlado por computador é apresentado a seguir³:

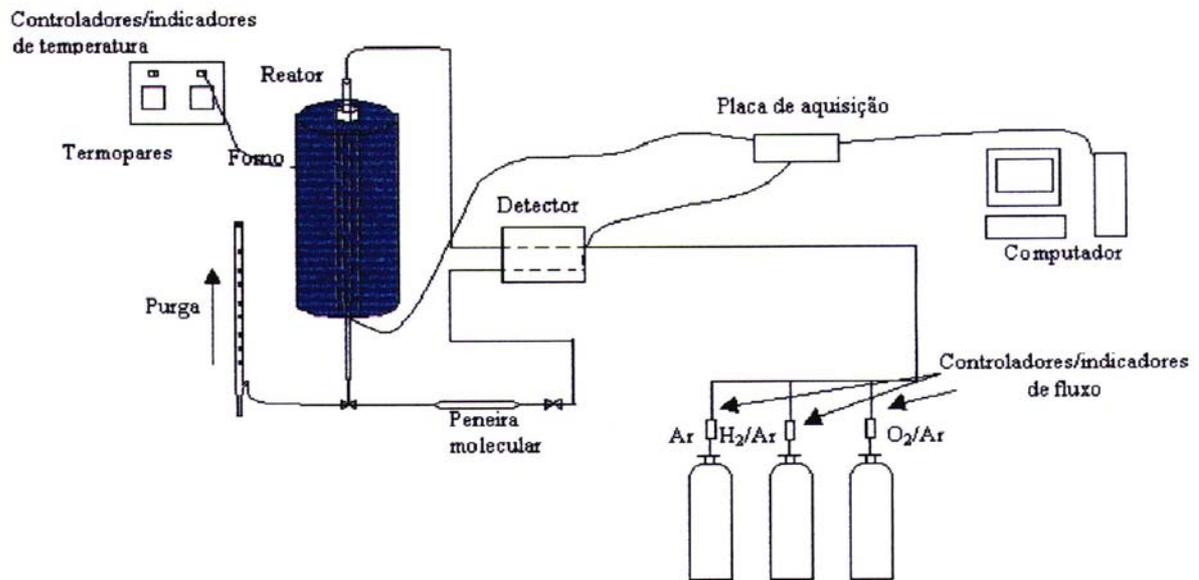


Figura 3.4: Esquema do equipamento usado para as análises de TPR-H₂.

3.5 Atividade Catalítica

As medidas de atividade catalítica foram conduzidas em um reator de quartzo com leito fixo a temperatura constante e fluxo de gases constante.

Utiliza-se o sistema de análise apresentado na Figura 3.5 abaixo:

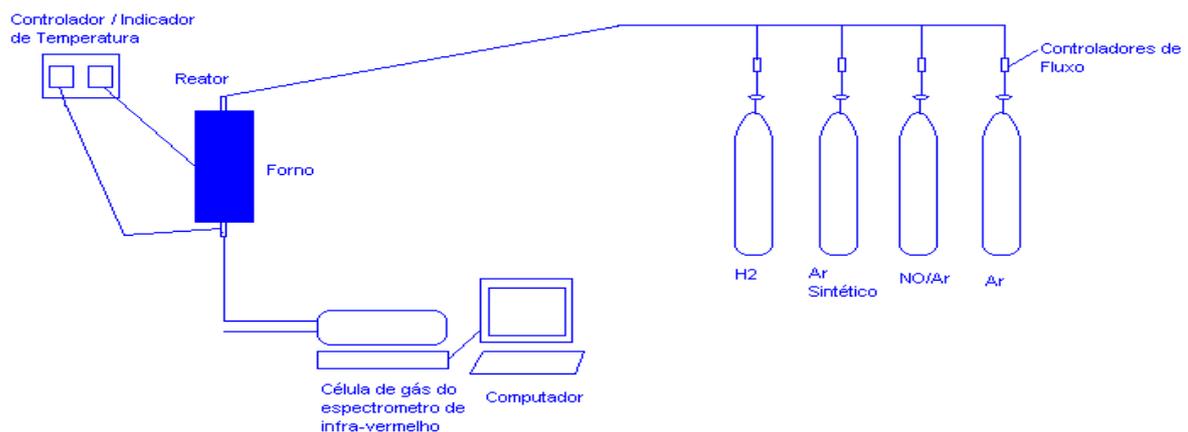


Figura 3.5: Esquema do sistema usado para as medidas de atividade catalítica.

O equipamento é composto por um sistema de alimentação de gases com controladores de fluxo, sistema de aquecimento, reator e sistema de detecção, no caso um espectrômetro de infravermelho acoplado com célula de gás.

O aquecimento do sistema de reação foi realizado através do uso de um forno elétrico da marca Sanchis com uma forma cilíndrica com abertura no meio. O controle de temperatura foi feito por um controlador de temperatura, usando um termopar do tipo K.

A radiação eletromagnética que corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e a de microondas, entre 12.800 e 10 cm^{-1} , é denominada de infravermelho. Porém as aplicações usuais para análise estão situadas no chamado infravermelho médio, 4000 a 400 cm^{-1} , pois em tal região ocorre a maioria das vibrações moleculares. É fato que toda molécula possuindo momento dipolar permanente ou induzido tem um espectro de infravermelho particular.

A alta resolução ($>0,1\text{ cm}^{-1}$) e elevada precisão das frequências determinadas apresentada pela espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), a faz uma das técnicas mais versáteis, rápidas e conclusivas para a identificação e quantificação molecular nas análises químicas. Tais qualidades permitem que a mesma seja usada como sistema de detecção da atividade de sistemas catalíticos, quando acoplada a uma célula de gás.

Apresenta-se, em detalhes, o reator de quartzo utilizado para fazer as análises.

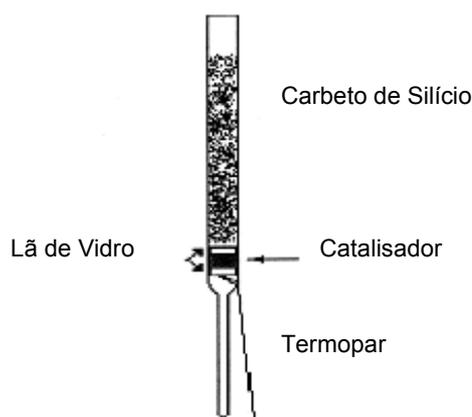


Figura 3.6: Esquema do reator utilizado na análise.

Os catalisadores estudados foram colocados aproximadamente na zona central de aquecimento do reator tubular de quartzo, com diâmetro interno de 13mm e comprimento de 700mm , utilizando-se lã de vidro antes e depois do leito catalítico. Usou-se carbetto de silício como recheio inerte na seção do reator anterior ao leito catalítico para reduzir o volume morto do reator e melhorar a transmissão térmica no aquecimento dos gases de alimentação.

As massas de catalisadores usadas para a realização do experimento variaram entre 100 e 150 mg .

Os materiais preparados foram avaliados quanto à sua atividade catalítica através de uma corrente gasosa com a seguinte composição: 500 ppm de NO em argônio com fluxo de 100 mL/min. Os catalisadores sofreram pré-tratamento. Realizou-se calcinação das amostras preparadas a 500°C durante três horas sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100mL/min, em seguida fez-se a redução das mesmas a 300°C em fluxo de 5% de H₂ em argônio.

As seguintes regiões do espectro de infravermelho, apresentadas na **Tabela 3.2**, foram utilizadas para a identificação dos compostos em estudo.

Tabela 3.2: Regiões de infravermelho usadas para identificação de compostos no estudo da atividade catalítica.

Compostos	Intervalos (cm ⁻¹)
NO	1955 - 1790
NO ₂	1658 – 1565
N ₂ O	2266 – 2159

3.5.1 Cálculo das medidas de conversão

As medidas de conversão foram realizadas através de método desenvolvido por Dallago⁴¹. Abaixo segue-se uma breve descrição das considerações e procedimentos usados.

Mantém-se constante a concentração na entrada do sistema de reação usando controladores de fluxo mássico de alta precisão. Na saída do reator a concentração é variável e dependente das condições experimentais. O valor medido pelo sistema de detecção deveria representar a concentração na saída do reator.

Os valores de absorvância (Abs) medidos no decorrer de um experimento, antes do equilíbrio, quando emprega-se a espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) acoplada a uma célula de gás como sistema de detecção, correspondem à concentração média no interior da célula de gás, para aquele instante t, e não à concentração na saída do reator, pois a mesma sofre diluição ao chegar na célula.

Tendo em vista que o valor de Abs representativo da concentração na saída do reator corresponde ao valor de Abs na entrada da célula de gás do sistema de detecção (Abs_E) e que as medidas fornecidas pelo FTIR representam a concentração média no interior da célula de gás, é necessário fazer uma correlação

entre os valores medidos em função da concentração de entrada. Isto é obtido através de um balanço material na célula de gás.

$$\left[\begin{array}{l} \text{quantidade de massa} \\ \text{que entra na célula por} \\ \text{unidade de tempo} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{quantidade de massa} \\ \text{que sai da célula por} \\ \text{unidade de tempo} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{quantidade de massa} \\ \text{gerada (consumida) na} \\ \text{célula por unidade de tempo} \end{array} \right]$$

$$Abs_E F dt - Abs_S F dt = V_E dAbs$$

$$F dt(Abs_E - Abs_S) = V_E dAbs$$

$$(Abs_E - Abs_S) = (V_E / F)(dAbs / dt)$$

$$Abs_E = Abs_S + (V_E / F)(dAbs / dt) \quad (3.6)$$

Integrando e aplicando as condições de contorno tem-se:

$$\begin{array}{l} \text{Quando:} \quad t \rightarrow \infty; \quad Abs_S \rightarrow Abs_E \\ \quad \quad \quad t = 0; \quad Abs_S = 0 \end{array}$$

Tem-se,

$$Abs_S = Abs_E (1 - e^{-(F/V_E)t}) \quad (3.7)$$

onde:

Abs_S = Absorbância na saída da célula, é a própria Absorbância medida (reator de mistura ideal)

Abs_E = Absorbância na entrada da célula

$dAbs/dt$ = Taxa de variação da Absorbância no espectrômetro FTIR

F = Vazão volumétrica empregada no experimento (Cte)

V_E = Volume efetivo da célula

Cálculo do Volume Efetivo (V_E) da Célula

A célula de gás quando empregada em sistemas catalíticos em fluxo contínuo, comporta-se como um reator de escoamento não ideal, ou seja, possui caminhos preferenciais, gerando regiões estagnadas no seu interior.

O experimento do estímulo e resposta informa a distribuição dos tempos de residência do gás que está escoando. O tempo de residência está diretamente ligado à vazão e ao volume efetivo da célula.

A Figura 3.7 apresenta a evolução do acúmulo de NO no interior da célula de gás para o experimento de estímulo e resposta. O tratamento matemático via regressão não linear fornece a equação 3.8 (exponencial de Lucas) que melhor satisfaz os dados experimentais, com os devidos valores das constantes A e b.

$$\text{Abs} = A(1 - e^{-bt}) \quad (3.8)$$

Observa-se que tal equação é a mesma obtida através do balanço material na célula de gás para um intervalo de tempo infinitesimal.

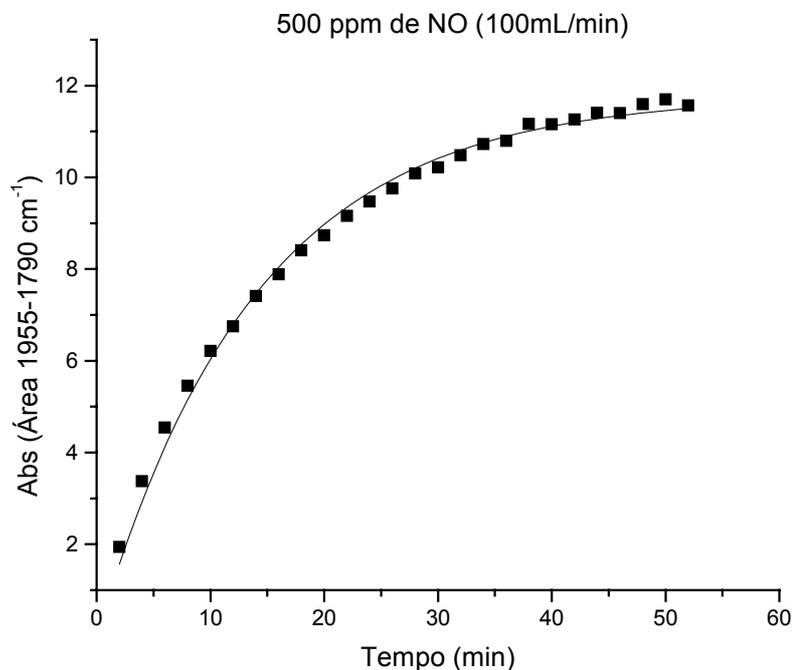


Figura 3.7: Evolução do acúmulo de NO no interior da célula de detecção.

De tal forma que obtêm-se:

$$A = \text{Abs}_E$$
$$b = F/V_E \rightarrow V_E = F \cdot b$$

Através do tratamento matemático, acima explicado, para correlacionar o valor de Absorbância na saída do reator num dado instante t é possível acompanhar a atividade de sistemas transientes, que é o nosso caso, e reduzir de forma significativa o tempo de ensaio. Um exemplo de como isto é feito será explicado em apêndice desta dissertação.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Apresenta-se e discute-se neste capítulo os resultados obtidos no desenvolvimento deste estudo. Primeiramente, serão tratados os resultados das técnicas de caracterização dos catalisadores. Em seguida, far-se-á comparação entre as atividades dos mesmos nos diferentes suportes zeolíticos.

4.1 Preparação dos Catalisadores

As zeólitas utilizadas como suporte dos catalisadores possuíam cor branca e o sal precursor, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, coloração azul. Os catalisadores CuZ50 e CuZ80 apresentam coloração verde (Cu^{2+} e Cu^+ hidratados). Os catalisadores CuM15, CuM50 e CuB25 apresentam coloração azul (Cu^{2+} hidratado). As cores dos catalisadores preparados são características de íons de cobre hidratados⁴². Após a calcinação tais catalisadores apresentaram coloração cinza claro (Cu^{2+} sem hidratação), devido à formação de óxidos de cobre. Após a redução, realizada no pré-tratamento para o teste de atividade catalítica os mesmos ficaram pretos.

4.2 Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Cu-ZSM-5

Resultados de trabalhos⁶ anteriores indicam que a relação sílica/alumina (SAR) não é alterada com a incorporação de metais na estrutura das zeólitas através da troca iônica. As análises de absorção atômica (AA) realizadas apresentaram os teores metálicos encontrados para o cobre no catalisador CuZ50 foi de 3,2% (p/p) e no catalisador CuZ80 foi de 2,7% (p/p).

Para o cálculo do nível de troca iônica dos catalisadores Cu/zeólita, considera-se que um íon de cobre divalente compensa a carga negativa de dois íons de alumínio⁴³. Logo, para uma troca de 100%, a relação Cu/Al é igual a 0,5. Como as

análises mostraram teores de 22,7% e de 12,6%, respectivamente, em peso de alumínio nos catalisadores CuZ50 e CuZ80, que significa uma relação Cu/Al de 0,14 e 0,21, indicando que a troca iônica foi de aproximadamente 28% e 42%, considerando que a forma iônica do cobre divalente é que foi trocada.

Nas análises de difração de raios-X (DRX), inicialmente, fez-se uma comparação dos valores de posição (2θ ; d) e intensidade relativa (I/I_0) obtidos para os materiais de partida e os valores padrões apresentados na literatura. Os valores encontrados confirmaram que trata-se de uma zeólita ZSM-5.

Tabela 4.1: Comparação dos valores de difração de raios-X tabelados¹¹ e os obtidos para a ZSM-5.

ZSM-5			ZSM-5 (80)		
2θ	d (Å)	I/I_0	2θ	d (Å)	I/I_0
7,93	11,153	M	7,91	11.170	M
7,94	11,132	MF	-	-	-
8,01	11,033	M	-	-	-
8,80	10,054	F	8,85	9.990	F
8,90	9,939	F	-	-	-
9,07	9,753	FR	-	-	-
9,14	9,673	FR	-	-	-
13,96	6,343	FR	13,91	6,364	FR
14,79	5,991	FR	14,79	5,984	FR
23,10	3,851	F	23,12	3,845	F
23,27	3,823	M	-	-	-
23,42	3,798	M	-	-	-
23,84	3,732	FR	-	-	-
23,98	3,711	M	23.97	3,710	F

Onde: MF=60-100 F=40-60 M=20-40 FR=0-20

Os difratogramas de raios X dos catalisadores estudados são apresentados na Figura 4.1. e mostram que a troca do íon sódio pelo íon cobre não afetou a integridade da estrutura zeolítica, o que já era esperado.

A perda da cristalinidade poderia ser evidenciada pela formação de um halo (barriga) amorfo, na região compreendida entre 10 – 40° (2θ), centralizado em 22° (2θ), ou pelo aumento no ruído da linha de base. Nota-se apenas uma pequena diferença na resolução do difratograma, através do alargamento dos sinais, indicando que uma leve perda de cristalinidade pode ter ocorrido.

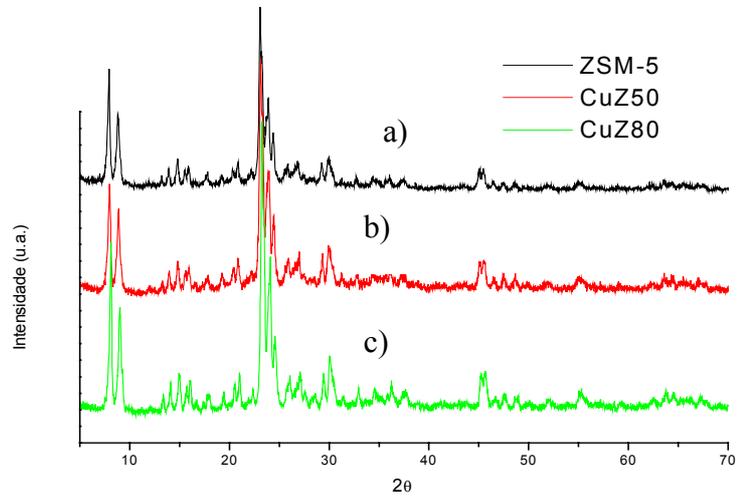


Figura 4.1: Difratoograma de raios X: a) ZSM-5, b) CuZ50 e c) CuZ80.

Nos difratogramas das zeólitas após a troca iônica com o cobre não se observa o aparecimento de novos sinais na região entre 36 – 39° (2θ), que demonstraria o aparecimento dos óxidos de cobre⁴⁴, Figura 4.2, indicando que a incorporação de cobre foi realizada no interior da estrutura zeolítica, compensando cargas e não na forma de óxidos superficiais.

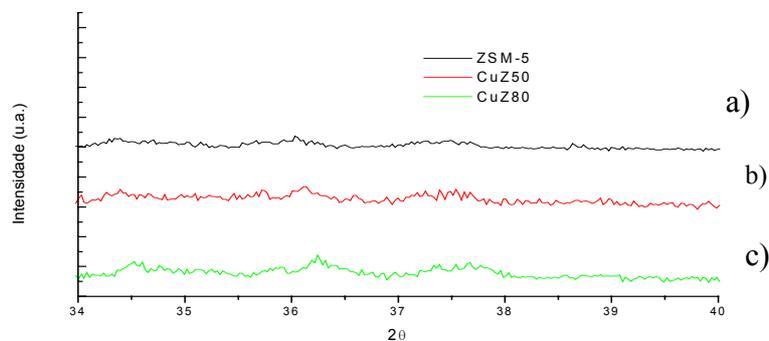


Figura 4.2: Expansão da região onde deveriam aparecer a formação de Cu₂O e CuO: a) ZSM-5, b) CuZ50, c) CuZ80.

A determinação da área superficial e do volume de poros dos materiais de partida e dos catalisadores fez-se a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio. Na Figura 4.3 são apresentadas as isotermas para as zeólitas ZSM-5 com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 53 e 75, respectivamente, e os catalisadores preparados a partir da troca iônica com cobre.

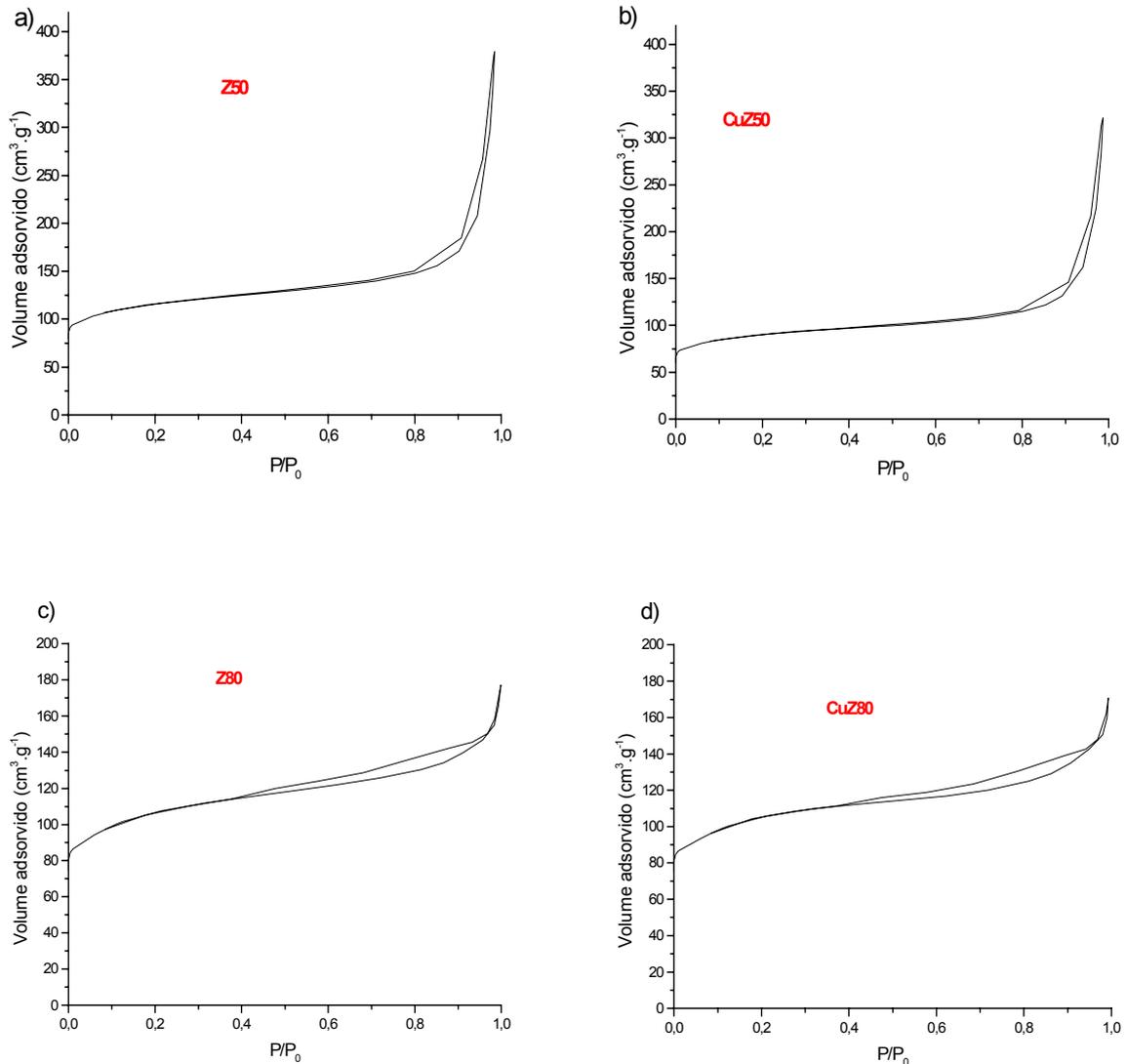


Figura 4.3: Isotermas de adsorção para: a) Z50, b) CuZ50, c) Z80, d) CuZ80.

Analisando os perfis encontrados para os quatro tipos de isotermas, observa-se que na ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 53$) e no catalisador preparado a partir da mesma (CuZ50) Figura 4.3 (a e b) há um caráter mais microporoso pois existe um patamar, devido a formação da monocamada, que é praticamente paralelo ao eixo das abcissas e, perto de p/p_0 igual a 1 há um aumento significativo no volume de gás adsorvido, que é atribuído a área externa. Observa-se ainda que nesta região há o aparecimento de histerese, que é incomum em isotermas do tipo I.^{45,46}

Na ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$) e no catalisador CuZ80, Figura 4.3(c e d), observa-se que o material possui uma isoterma do tipo IV com histerese a partir de pressões relativas igual a 0,4, indicando presença de mesoporos, que não deveria haver em se tratando deste tipo de zeólita. Supõe-se que houve uma síntese inadequada do material de partida, pois sendo a zeólita comercial, a quantidade sintetizada sempre é muito elevada, o que acarreta, as vezes, uma má formação da estrutura.

Para as duas relações $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudadas, observa-se que as formas das isotermas não mudam ao ser incorporado cobre, indicando que a porosidade e a estrutura mantêm-se, o que está de acordo com os resultados de DRX.

Ainda observa-se que as quantidades adsorvidas para ambas (Z80 e CuZ80) são praticamente as mesmas, enquanto que na CuZ50 diminui a quantidade adsorvida em relação ao material de partida Z50. Isto reflete a perda de área encontrada para estes materiais como é mostrado na Tabela 4.2, resultado da maior quantidade de cobre presente nas mesmas.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores obtidos para as áreas superficiais específicas e volume de poros específicos das zeólitas e dos catalisadores preparados a partir das mesmas.

Tabela 4.2: Valores de área superficial obtidos para ZSM-5.

Zeólita	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{ext} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Z50	422	278	144	0,5869	0,114	0,4729
Z80	388	205	183	0,2743	0,0856	0,1887
CuZ50	330	216	114	0,4978	0,0887	0,4091
CuZ80	383	234	149	0,2642	0,0958	0,1684

$$A_{\text{ext}} = A_{\text{BET}} - A_{\text{micro}} \quad V_{\text{ext}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$$

Os materiais apresentam áreas BET entre 330 e 422 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, áreas características de zeólitas do tipo ZSM-5. Os materiais possuem uma grande contribuição nesta área devido aos microporos, mas possuem também uma contribuição devido a áreas de mesoporos e externas.

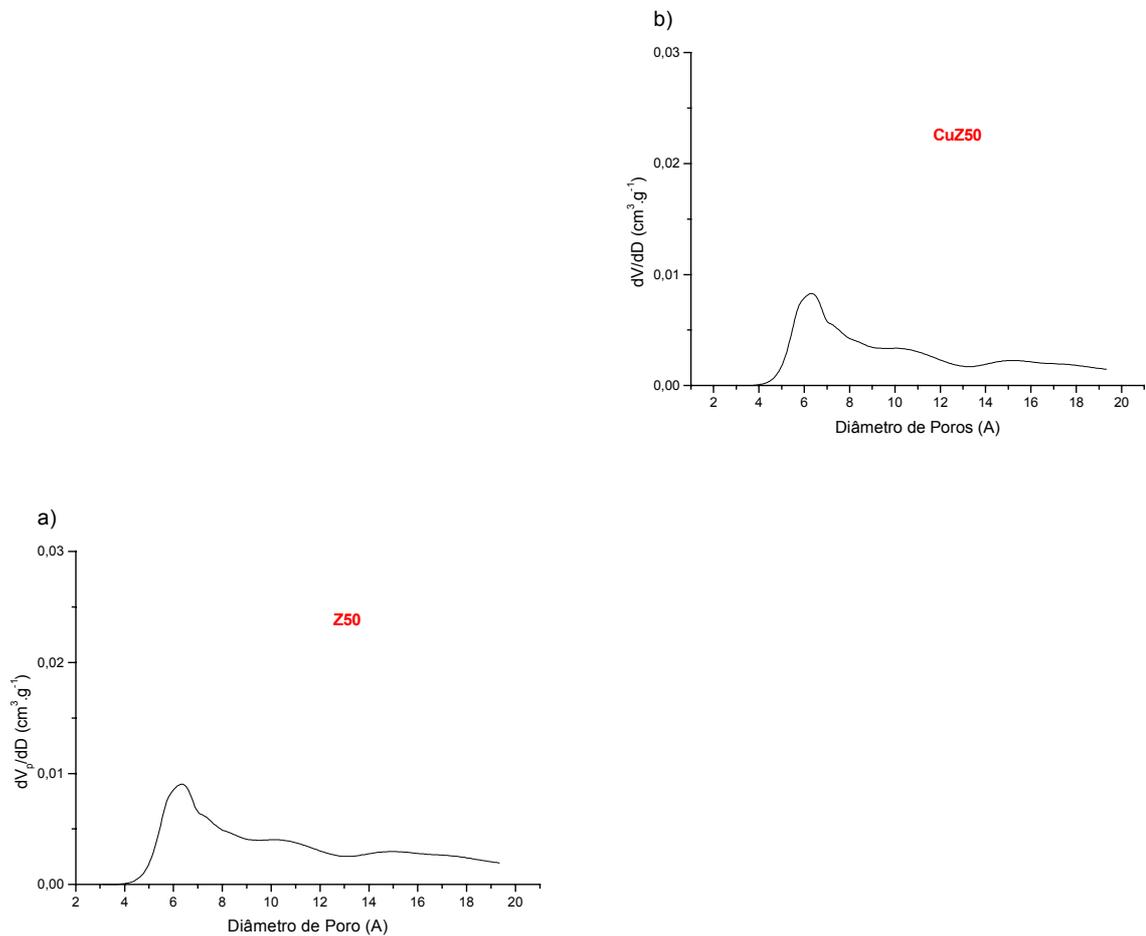
Observa-se que ao incorporar cobre no material Z50 ocorre uma perda na área BET, de 422 a 330 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ocasionada principalmente pela perda da contribuição de microporos. Isto pode ser devido que, ao incorporar o cobre na estrutura microporosa, ocorra um bloqueamento de parte dos microporos (canais de 10 MR), diminuindo sua acessibilidade.

Já no material Z80, a área superficial BET praticamente não muda com a incorporação de cobre, mas ocorre um aumento na contribuição de microporos. Uma explicação para este fato poderia ser dada pois como este material de partida

contém mesoporosidade, acredita-se que o cobre estaria preferencialmente nesta mesoporosidade que é mais acessível durante a incorporação do mesmo, não bloqueando desta forma os canais microporosos. O aumento da área devido aos microporos sugere que a incorporação de cobre estaria de certa forma favorecendo a formação de microporos, possivelmente em posições de defeitos de rede cristalina.

O método que utiliza a equação de Horváth-Kawazoe (HK) é usado para o cálculo da distribuição de volume de poros em relação ao diâmetro dos mesmos, em estruturas microporosas, que é o caso das zeólitas.

A seguir, apresenta-se na Figura 4.4, os perfis obtidos para os catalisadores e o material de partida ZSM-5.



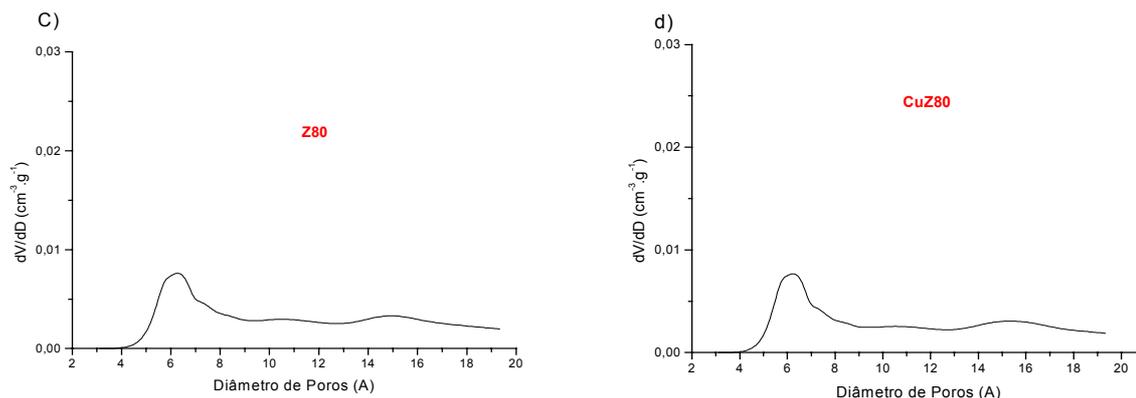


Figura 4.4: Perfis da distribuição do volume de poros para: a) Z50, b) CuZ50, c) Z80, d) CuZ80.

Em geral, para materiais microporosos, utiliza-se argônio como gás de adsorção porém neste caso usou-se nitrogênio que apresentou menor sensibilidade para a análise por ter um tamanho de molécula maior que o argônio. Em todos os perfis HK apresentados na Figura 4.4 nota-se que há no material poros com diâmetros em torno de 5 – 7 Å que é característico dos anéis de 10 membros presentes na zeólita ZSM-5. Explicação mais detalhada será dada quando da discussão da zeólita MCM-22.

Os perfis de redução a temperatura programada (TPR) são apresentados na Figura 4.5.

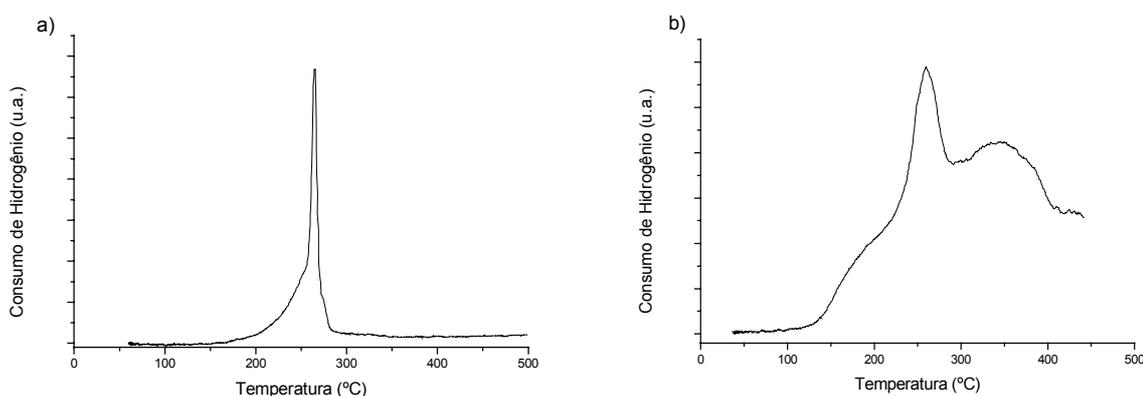


Figura 4.5: Perfis de TPR para: a) CuZ50 e b) CuZ80.

As análises de TPR foram realizadas com o intuito de determinar a temperatura na qual haveria o favorecimento das espécies ativas (Cu^+), segundo mecanismo propostos na literatura^{19,21,33} para os testes de atividade catalítica.

Observa-se a presença de um sinal intenso aproximadamente a 270°C, em geral, atribuído à redução do CuO, que teria se formado no pré-tratamento de calcinação dado aos catalisadores antes da análise. Segundo Bulánek *et al.*⁴⁷ há o aparecimento de dois sinais e quanto menor o teor de cobre maior será a diferença de temperatura entre os mesmos. No caso do catalisador CuZ50, não é observado o segundo sinal na faixa de temperatura em que foi feita a análise. Observa-se o aparecimento de um ombro em torno de 200°C (CuZ80), que pode ser atribuído a espécies Cu²⁺ localizados em diferentes pontos da zeólita. O sinal em torno de 350°C atribui-se à redução do Cu⁺ a cobre metálico. A forma e a posição do sinal variam de acordo com a dispersão, refletindo portanto na interação das espécies Cu-O com a matriz zeolítica e a facilidade com que os mesmos são reduzidos (reduzibilidade).

4.2.2 Cu-MCM-22

A caracterização dos catalisadores preparados a partir da zeólita MCM-22 é discutida a seguir.

A incorporação de cobre foi realizada através de troca iônica e a análise por absorção atômica indicou que os teores de cobre e de alumínio nos catalisadores CuM15 e CuM50 foi de 2,7%(Cu) e 19,4%(Al) e 0,21%(Cu) e 6%(Al), respectivamente. A relação Cu/Al foi de 0,14 (CuM15) indicando um nível de troca de 28% e 0,035 (CuM50) exibindo o nível de troca em 7%.

Na Tabela 4.3, apresenta-se a comparação dos valores da literatura para posição e intensidade relativa, dos picos no difratograma de raios X, e os valores obtidos em nosso estudo para este material, comprovando trata-se da zeólita MCM-22.

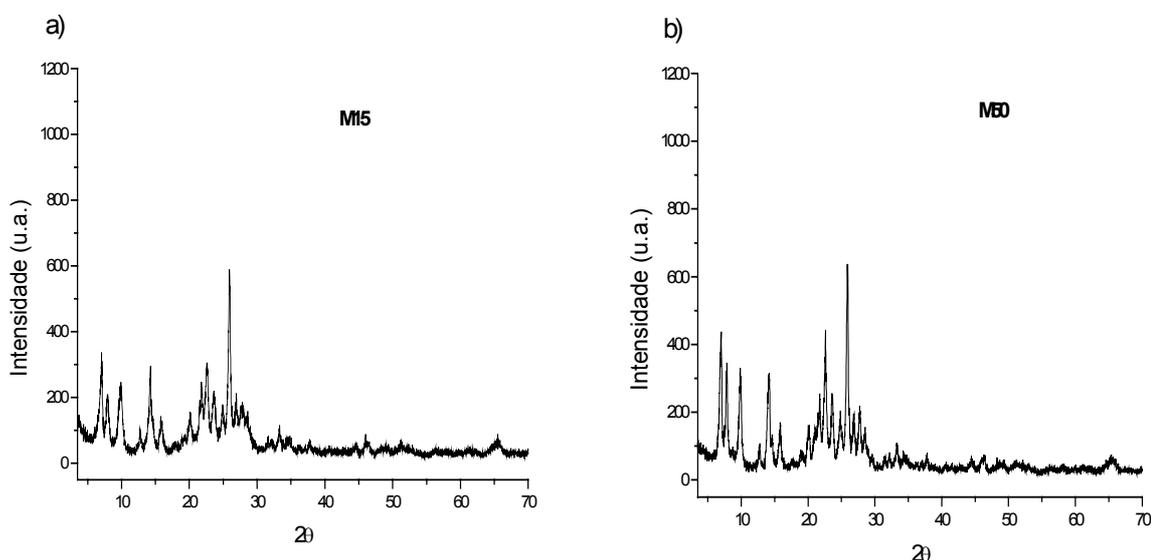
Tabela 4.3: Comparação entre valores de literatura⁴⁸ e obtidos para a MCM-22.

MCM-22 ⁴⁸			MCM-22		
2θ	d (Å)	I/I _o	2θ	d (Å)	I/I _o
2,80	31,55	M	-		
4,02	21,98	Fr	-		
7,10	12,45	MF	7,17	12,3208	MF
7,95	11,12	F	8,021	11,0156	F
10,00	8,85	F	10,075	8,7740	F
12,90	6,86	FR	12,945	6,8346	M
14,34	6,18	F	14,366	6,1616	F
14,72	6,02	FR	14,833	5,9688	M
15,90	5,57	FR-M	16,047	5,5197	M
17,81	4,98	FR	-		
19,08	4,65	FR	19,146	4,6327	FR
20,20	4,40	FR-M	20,317	4,3683	M
20,91	4,25	FR	-		

MCM-22 ⁴⁸			MCM-22		
2θ	d (Å)	I/I ₀	2θ	d (Å)	I/I ₀
21,59	4,12	FR-M	21,292	4,1704	M
21,92	4,06	FR	21,949	4,0470	M-F
22,67	3,92	M	22,797	3,8985	F-MF
23,70	3,75	FR	23,848	3,7289	M-F
25,01	3,56	FR	25,031	3,5553	M
26,00	3,43	MF	26,088	3,4136	MF
26,96	3,31	FR	27,041	3,2955	M
27,75	3,21	FR	27,955	3,1897	M-F
28,52	3,13	FR	28,735	3,1049	M
29,01	3,08	FR	-	-	-
29,71	3,01	FR	29,792	2,9971	FR
31,61	2,830	FR	31,716	2,8196	FR
32,21	2,779	FR	32,387	2,7626	FR
33,35	2,687	FR	33,533	2,6708	FR-M
34,61	2,592	FR	34,800	2,5764	FR

MF=60-100 F=40-60 M=20-40 FR=0-20

Os difratogramas de raios X obtidos para as zeólitas MCM-22 usadas como material de partida e os catalisadores preparados a partir das mesmas são apresentados na Figura 4.6. Observa-se que com o aumento da relação Si/Al há também um acréscimo na definição dos sinais, indicando um aumento na cristalinidade do material.



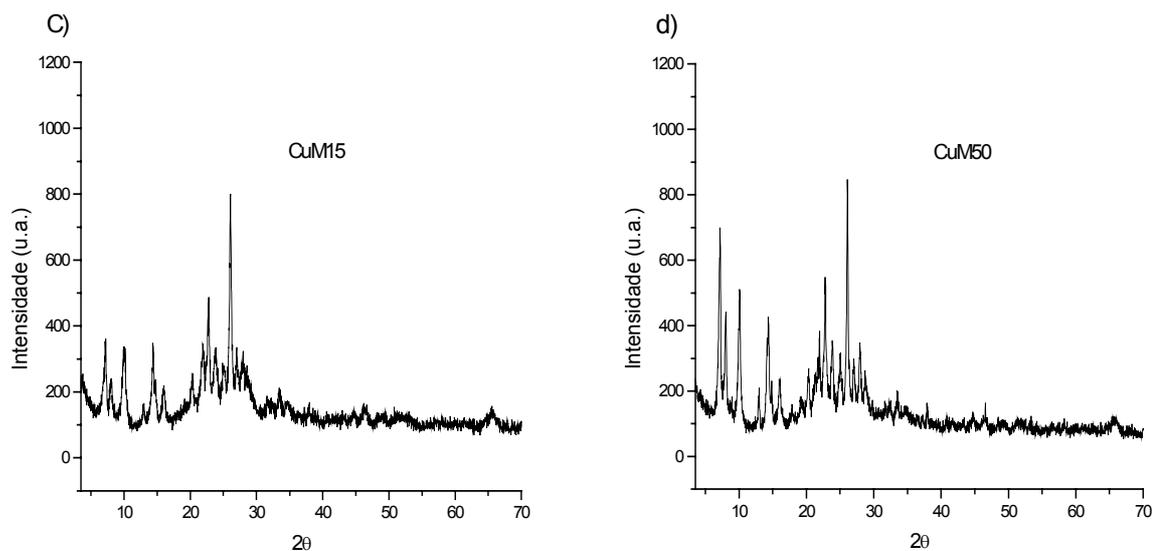
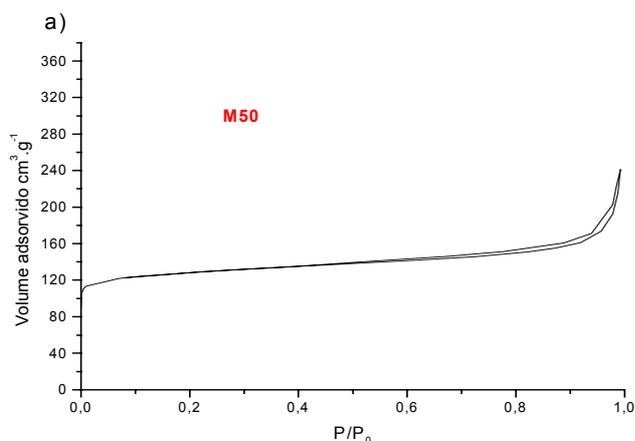


Figura 4.6: Difratomogramas de raios X para: a) M15, b) M50, c) CuM15 e d) CuM50.

Como apresentado anteriormente para os catalisadores preparados a partir da ZSM-5, a cristalinidade foi verificada através de análise comparativa com o material de partida, MCM-22, chegando ao mesmo resultado, ou seja, não houve diferença significativa entre os difratogramas antes da troca iônica com o cobre e após tal tratamento. Não se verificou o aparecimento dos sinais referentes aos óxidos de cobre na região entre 36° - 39° (2θ).

A área superficial e o volume de poros da zeólita MCM-22 e dos catalisadores preparados a partir da troca iônica com o cobre foram determinadas através das isotermas de adsorção de nitrogênio. O material de partida com relação Si/Al igual a 50 e os catalisadores com Si/Al igual a 15 e 50, respectivamente, apresentaram as seguintes isotermas de adsorção, Figura 4.7.



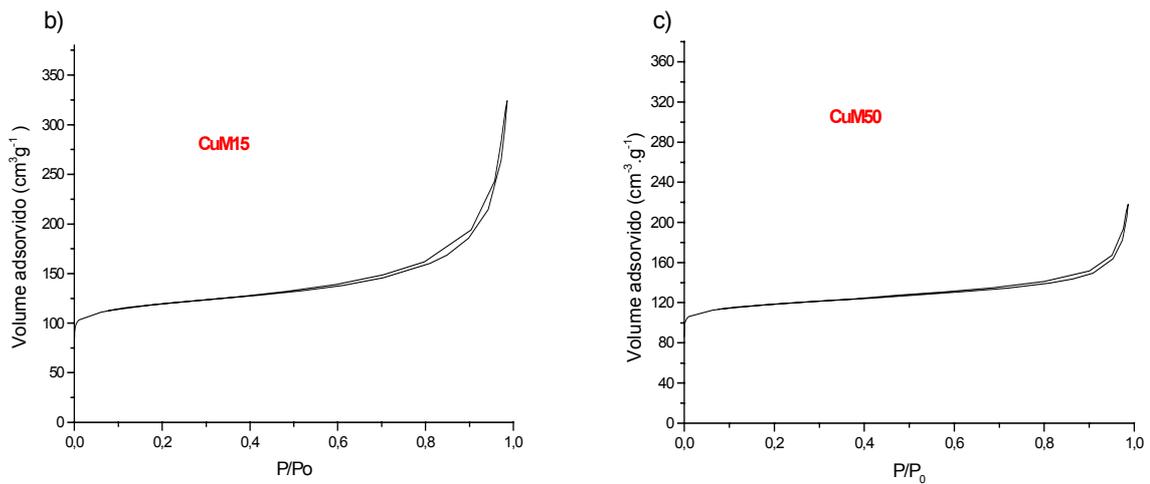


Figura 4.7: Isotermas de adsorção de nitrogênio para: a) M50, b) CuM15, c) CuM50.

Observa-se que as três isothermas possuem o mesmo perfil, mostrando a presença de microporos devido ao patamar causado pela formação da monocamada dentro dos poros que por causa do tamanho diminuto logo saturam. Tais isothermas são classificadas como isothermas do tipo I, apresentando discreta histerese próximo à saturação.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores obtidos para as áreas superficiais específicas e volumes de poros específicos para a zeólita MCM-22.

Tabela 4.4: Valores de área superficial específica e volume de poros específicos obtidos para a zeólita MCM-22.

Zeólita	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{ext} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
M50	480	386	94	0,3737	0,157	0,2167
CuM50	445	364	81	0,3373	0,148	0,1893
CuM15	444	333	111	0,5016	0,136	0,3656

$$A_{\text{ext}} = A_{\text{BET}} - A_{\text{micro}} \quad V_{\text{ext}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$$

Os materiais apresentaram áreas BET entre 444 e 480 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tais áreas são consideradas características para zeólitas MCM-22. Observa-se pela isoterma que os materiais têm a maior contribuição em sua área total através dos microporos porém têm uma contribuição devido a mesoporos e a área externa.

Nota-se um leve decréscimo na área BET, de 480 a 445 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, para a M50 quando há incorporação de Cu, devido, principalmente, à perda de área nos microporos. Podendo tal perda ser explicada através do bloqueio dos canais sinusoidais de 10MR presentes em tal material.

Utilizou-se o método baseado na equação de Horváth - Kawazoe (HK) para o cálculo da distribuição de volume de poros em relação ao diâmetro dos mesmos para estruturas microporosas.

Os catalisadores CuM15 e CuM50 e a zeólita MCM-22 com relação Si/Al igual a 50 (usada como material de partida para a preparação do catalisador CuM50) foram analisados pelo método HK usando nitrogênio como gás adsorvente. Os perfis obtidos são apresentados na Figura 4.8.

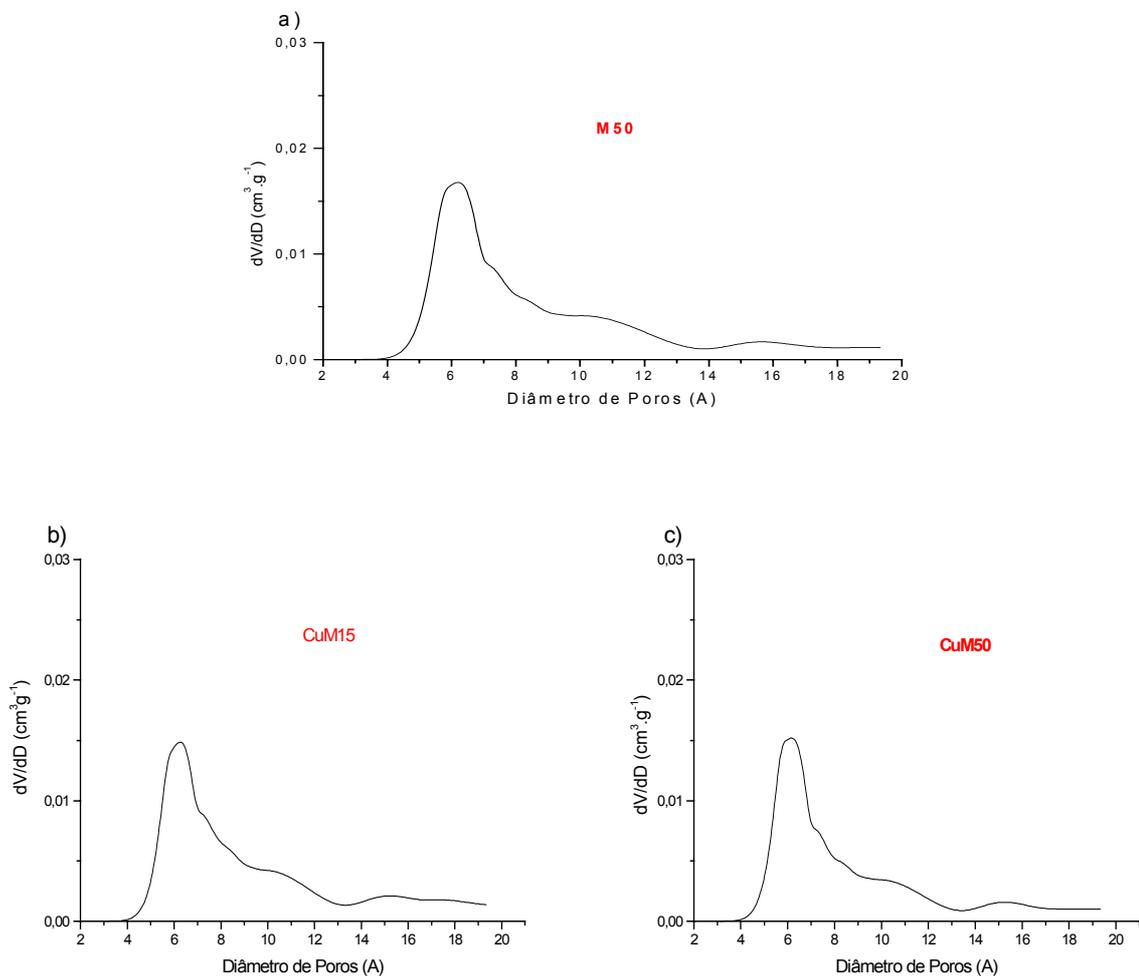


Figura 4.8: Perfis de distribuição de tamanho de poros para: a) M50, b) CuM15, c) CuM50.

O método baseado na equação de Horvath – Kawazoe (HK) usando argônio como gás adsorvente apresenta maior sensibilidade devido ao menor tamanho da molécula de argônio (3,4 Å) quando comparada ao nitrogênio (3,64 Å). A seguir, na

Figura 4.9, apresenta-se a estrutura da MCM-22 quando simulada com adsorção de argônio e de xenônio, que tem tamanho de molécula de $3,96 \text{ \AA}^{49}$.

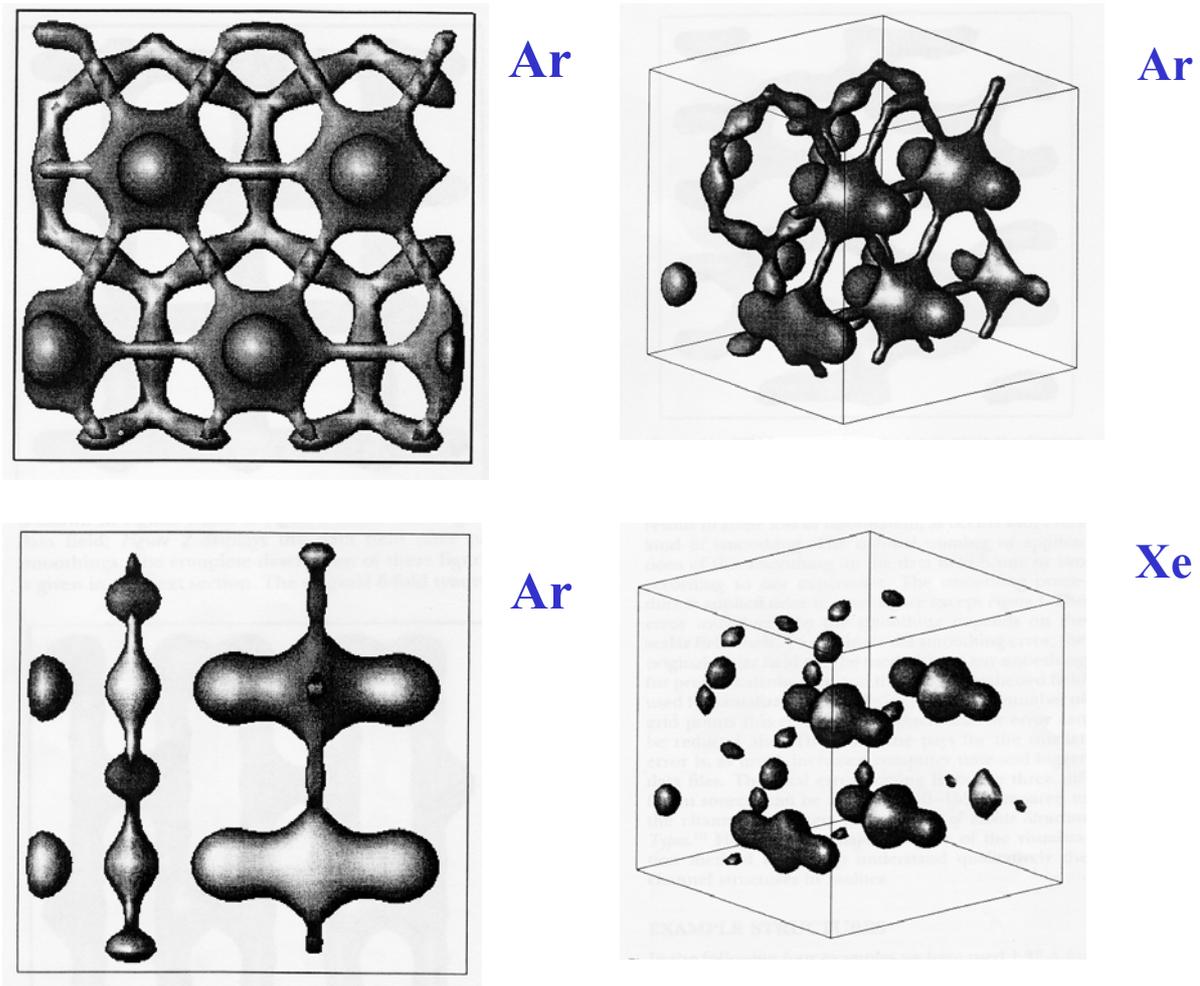


Figura 4.9: Modelagem computacional do espaçamento de poros da zeólita MCM-22⁴⁹

Como pode-se observar com a molécula de argônio é possível perceber claramente os anéis de 10 membros e as cavidades presentes na zeólita MCM-22. Já com o xenônio perde-se bastante da sensibilidade como é visto na Figura 4.9.

Logo, como a molécula de nitrogênio (N_2) tem tamanho entre as moléculas de argônio (Ar) e xenônio (Xe), provavelmente haverá perda de informação ao utilizar-se a mesma ao invés de argônio como gás adsorvente.

A distribuição de tamanho de poros de uma MCM-22 usando o método HK com argônio como gás adsorvente é apresentada na Figura 4.10.

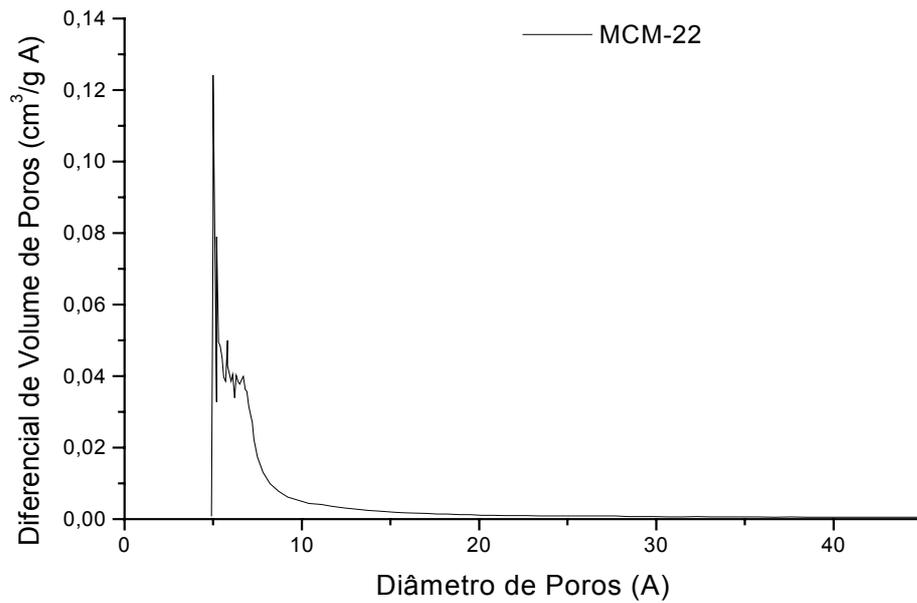


Figura 4.10: Perfil da distribuição do tamanho de poros da MCM-22¹⁴.

Nota-se um pico bem fino em 5 Å e um outro largo a seguir, o primeiro não está presente nas análises realizadas com nitrogênio, apresentadas na Figura 4.8, como gás adsorvente. O poro de 5 Å é atribuído ao sistema de canais sinuzoidais de 10MR e às supercavidades com entrada de 10MR. A contribuição entre 5 e 10 Å é referente as supercavidades.

Os perfis das análises de redução a temperatura programada (TPR) para os catalisadores preparados a partir da zeólita MCM-22 são apresentados na Figura 4.11.

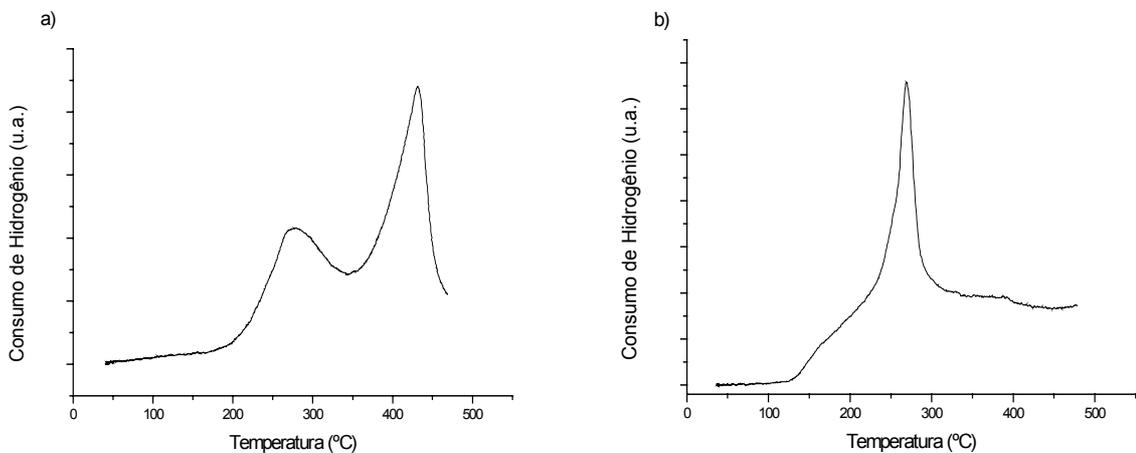


Figura 4.11: Perfis de TPR para: a) CuM15 e b) CuM50.

O perfil de TPR para o catalisador CuM15 apresentou dois sinais de redução das espécies Cu^{2+} o que sugere um processo de redução em duas etapas (279°C e 431°C). Já o CuM50 apresenta um perfil mais complexo pois observa-se o aumento do sinal na temperatura menor (269°C) e praticamente o desaparecimento do sinal na temperatura mais alta. A relação entre o tamanho do primeiro sinal e do segundo sinal permite dizer que o sinal na temperatura menor corresponde não somente a redução da espécie Cu^{2+} a Cu^+ , mas também a redução do CuO a Cu metálico. Os diferentes ombros observados para tais sólidos enfatiza o fato que os mesmos também contém espécies isoladas Cu^+ e eventualmente pequenos agrupamentos em diferentes localizações dentro da estrutura zeolítica⁵⁰.

Observa-se também que, com o aumento na relação Si/Al , a temperatura em que ocorre o máximo do primeiro sinal é deslocada para valores mais elevados, devido provavelmente a uma interação mais forte das espécies Cu com o Al da estrutura.

4.2.3 Cu-Beta

A zeólita Beta com relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 25 foi usada como material de partida para a preparação do catalisador CuB25. Como nos suportes descritos anteriormente, análise por absorção atômica foi utilizada para determinar os teores de cobre e de alumínio no catalisador preparado através de troca iônica e o valor obtido foi de 3,3%(Cu) e 16,2%(Al), com relação Cu/Al de 0,23 e nível de troca iônica 46%, supondo que a espécie Cu^{2+} tenha sido a efetiva no intercâmbio.

Análise por difração de raios X foi usada, neste caso também, para verificar se houve modificações estruturais no sólido após impregnação do cobre.

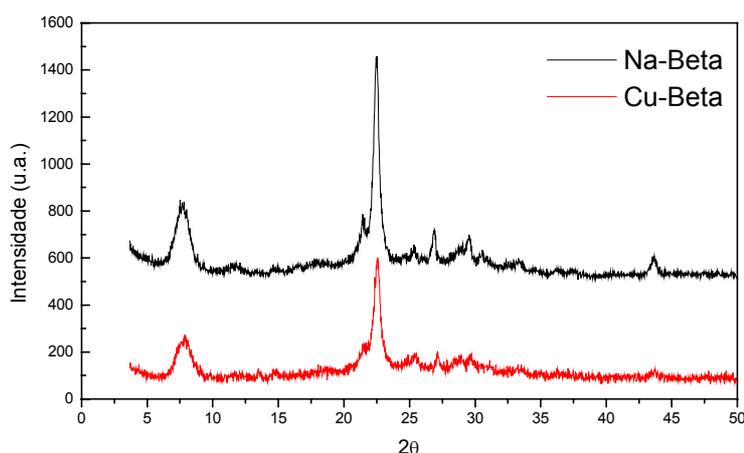


Figura 4.12: Difratograma de raios X para: B25 e CuB25.

Observa-se que há uma perda na resolução do difratograma, através do alargamento dos picos e decréscimo na intensidade relativa dos sinais, o que indica uma leve perda na cristalinidade. Porém não há o aparecimento de sinais, detectáveis, relativos aos óxidos de cobre na região entre $36 - 39^\circ (2\theta)$.

A isoterma de adsorção de nitrogênio para a Cu-Beta é apresentada na Figura 4.13.

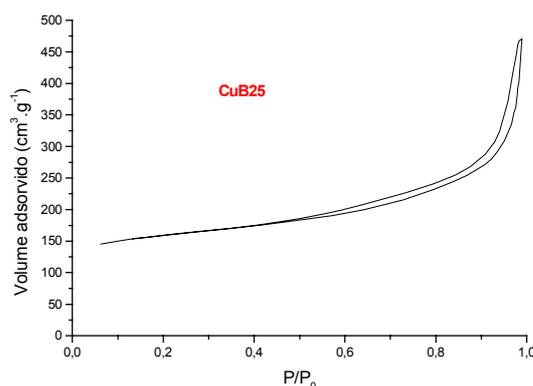


Figura 4.13: Isotherma de adsorção de nitrogênio para o catalisador CuB25.

Analisando a Figura 4.13 nota-se que o material é microporoso e deve possuir alguma mesoporosidade e/ou macroporosidade, além de área externa devido à inclinação abrupta da curva na faixa de P/P_0 entre 0,9 e 1,0.

Na Tabela 4.5, abaixo são apresentados os valores obtidos para a área superficial específica e o volume de poros específico para o catalisador preparado a partir da zeólita Beta. Observa-se que o material tem uma boa contribuição de microporos e de área externa. Esta alta área externa é devido, provavelmente, a defeitos estruturais do material de partida.

Tabela 4.5: Valores de área superficial específica e volume de poros específicos para o catalisador CuB25.

Zeólita	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	A_{micro} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	A_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{ext} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
CuB25	540	346	194	0,5024	0,1574	0,3187

$$A_{ext} = A_{BET} - A_{micro} \quad V_{ext} = V_{total} - V_{micro}$$

O perfil de redução a temperatura programada (TPR) para o catalisador CuB25 é apresentado na Figura 4.14.

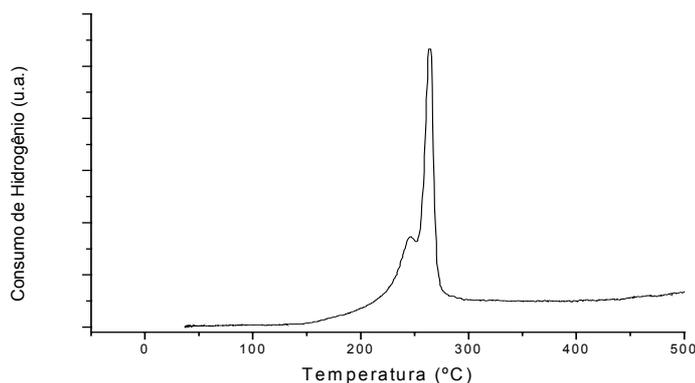


Figura 4.14: Perfil de TPR para o catalisador CuB25.

Observa-se através do perfil obtido na faixa de temperatura usada o aparecimento de um sinal intenso por volta de 265°C e um pequeno desdobramento em 245°C. Ambos os sinais podem ser atribuídos a espécies Cu^{2+} isoladas sendo reduzida a Cu^+ e também a espécie Cu^+ indo a Cu metálico pois quando a relação Cu/Al passa de 0,5, que é equivalente a 100% de troca iônica, há um deslocamento no máximo da temperatura de redução do sinal atribuído ao Cu^+ para temperaturas mais baixas⁵¹. No entanto, os experimentos conduzidos neste estudo apresentaram relação Cu/Al menores do que 100% e portanto o deslocamento dos picos para valores de temperatura menores pode ser atribuído a ótima dispersão do cobre sobre a superfície porosa das zeólitas.

As reações envolvidas no processo de redução são⁵¹.



As reações (4.1) e (4.2) ocorrem em temperaturas menores do que a reação (4.3).

4.3 Atividade Catalítica

A atividade catalítica foi avaliada através das medidas de conversão de NO na reação de decomposição $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$.

4.3.1 Efeito da Temperatura

A conversão de NO em função da temperatura, no tempo de 15 minutos, foi realizada na faixa de temperatura de 300 a 450°C para tentar determinar a melhor temperatura para cada catalisador estudado.

Na Figura 4.15 são apresentados os gráficos obtidos para os catalisadores preparados a partir da zeólita ZSM-5.

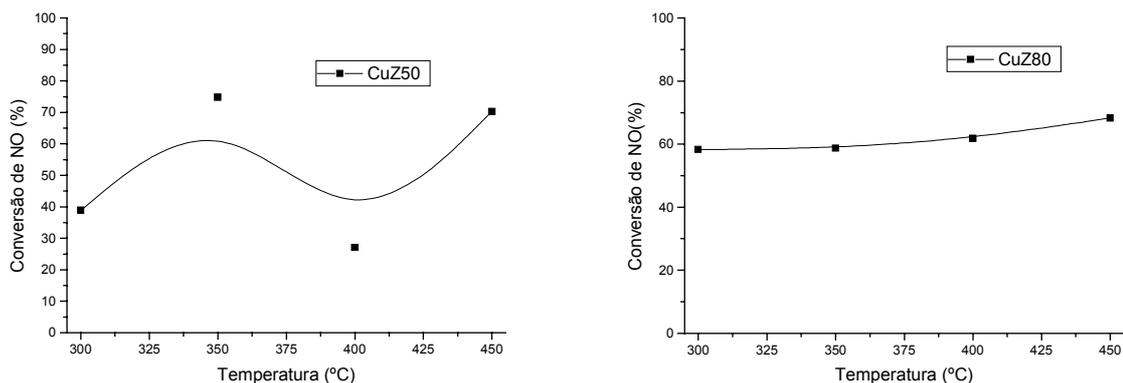


Figura 4.15: Conversão do NO em relação a temperatura dos catalisadores preparados a partir da zeólita ZSM-5.

Observa-se que a conversão de NO para o catalisador CuZ80 está crescendo com o aumento da temperatura na faixa de temperatura estudada e no caso do catalisador CuZ50 apresenta um decréscimo acentuado na temperatura de 400°C possivelmente devido a erros experimentais pois na temperatura de 450°C a conversão volta a subir significativamente. Isto fica claro quando compara-se os resultados obtidos com dados encontrados na literatura⁵² que indicam uma temperatura de conversão de NO máxima na faixa de 450°C – 550°C.

Os gráficos obtidos para os catalisadores preparados a partir da zeólita MCM-22 são apresentados em seguida na Figura 4.16

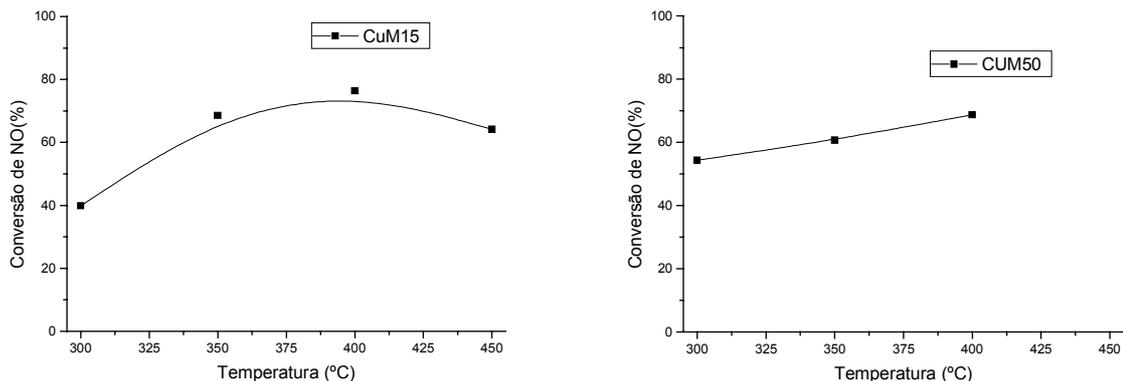


Figura 4.16: Conversão de NO em função da temperatura para os catalisadores CuM15 e CuM50

A análise do gráfico obtido para o catalisador CuM15 indica que a melhor temperatura para a conversão do NO é 400°C, comparando com o catalisador CuZSM-5 indica um pequeno decréscimo na temperatura máxima de conversão. Já o catalisador CuM50 apresenta uma curva crescente para a conversão em função da temperatura.

Na Figura 4.17 é apresentado o gráfico para o catalisador CuB25.

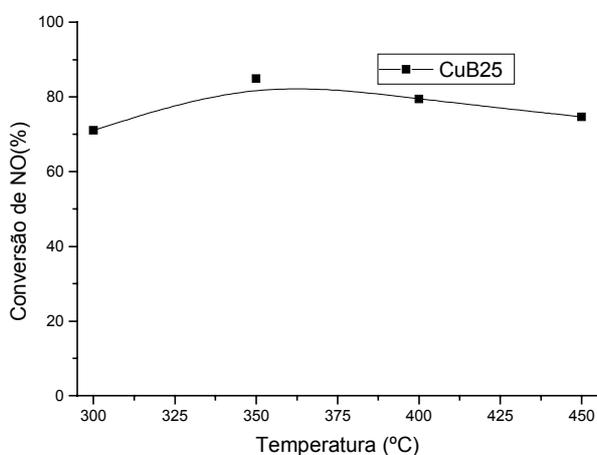


Figura 4.17: Conversão do NO em relação a temperatura para o catalisador CuB25.

Nota-se que a temperatura máxima de conversão no caso do catalisador CuB25 é 350°C.

Comparando as conversões para os três suportes zeolíticos percebe-se que são comparáveis e em torno de 70 – 80 %. Na faixa de temperatura estudada todos os catalisadores apresentaram alta atividade para a conversão do NO.

4.3.2 Conversão em função do tempo

Ensaio da conversão em função do tempo foram realizados para os catalisadores estudados e serão apresentados a seguir.

Na Figura 4.18 são apresentados os gráficos de conversão em função do tempo para os catalisadores CuZ50 e CuZ80.

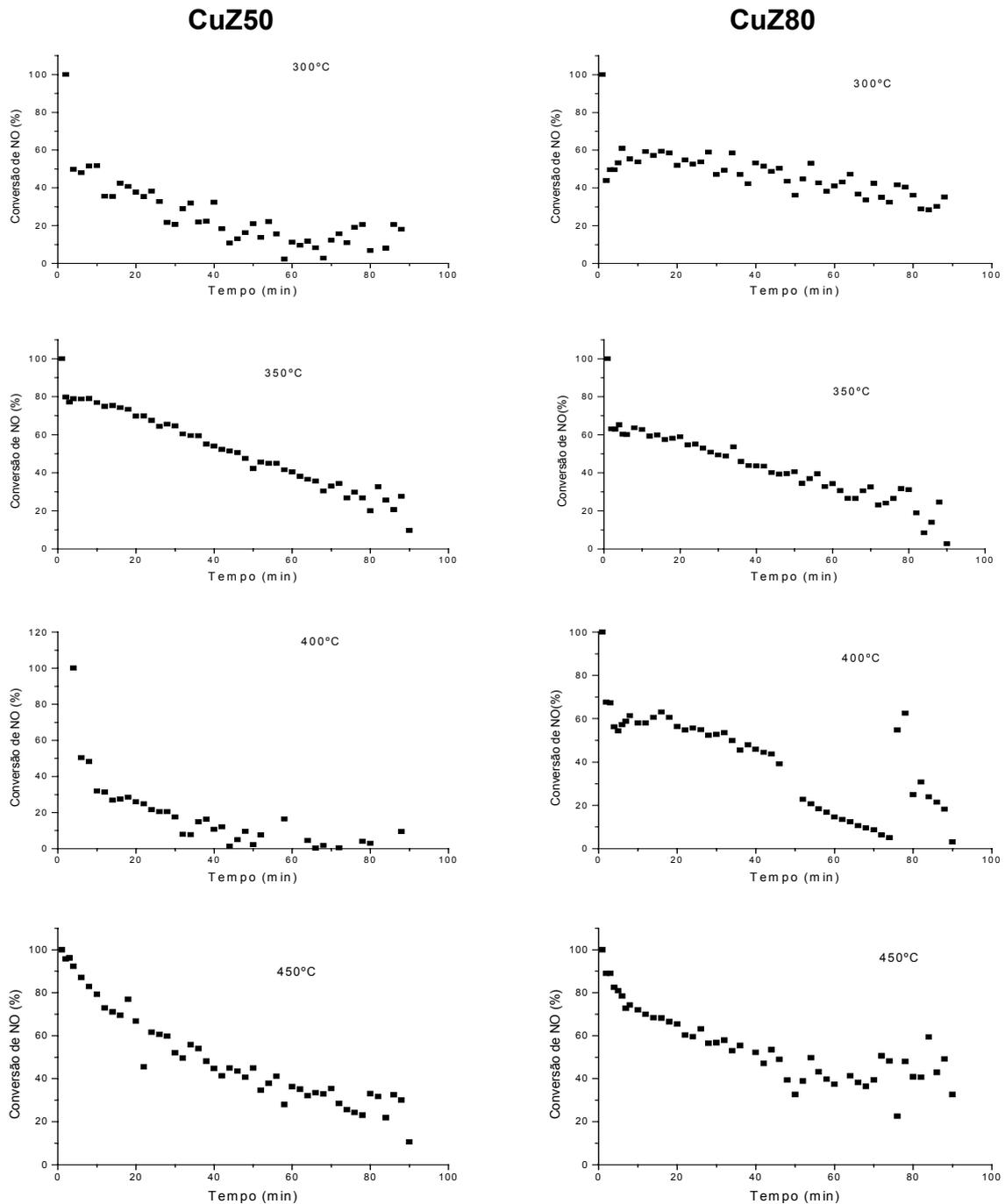


Figura 4.18: Conversão de NO em função do tempo de reação para os catalisadores CuZ50 e CuZ80.

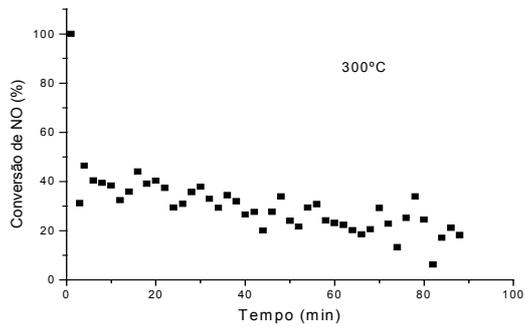
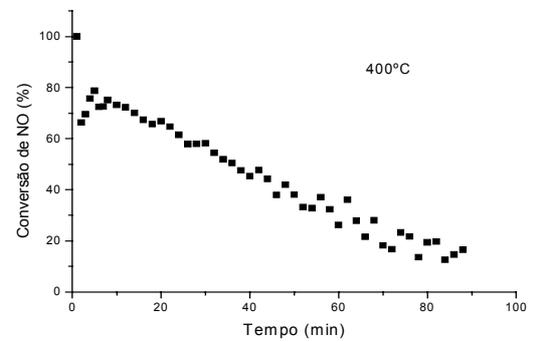
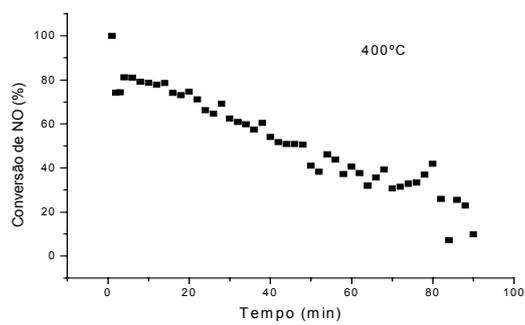
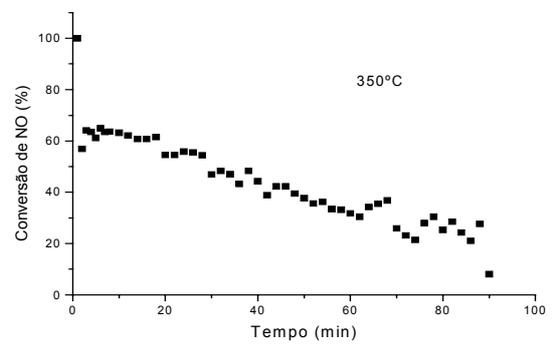
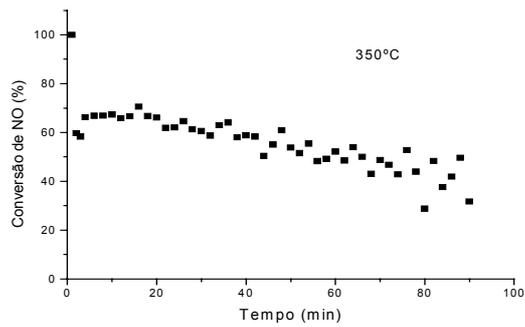
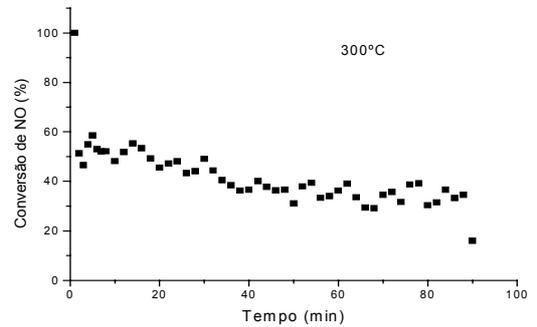
O catalisador CuZ50 apresentou um decréscimo na atividade catalítica de conversão de NO em função do tempo bastante acentuada saindo de 80% e chegando ao final da aquisição em torno de 20%. Já o catalisador CuZ80 também apresentou decréscimo na atividade em função do tempo, porém de forma menos acentuada e ao final do tempo de aquisição a conversão chegou ao redor de 40% apesar do teor de cobre em massa maior no CuZ50 (3,2%) do que no CuZ80 (2,7%).

As variações encontradas nos tempos de aquisição elevados dos gráficos podem ser atribuídos ao fato de termos água como impureza na corrente de NO que vai desativando os catalisadores e provocando distorções na linha de base do espectro de infravermelho (IV).

Já os catalisadores preparados a partir da zeólita MCM-22 são apresentados nos gráficos da Figura 4.19.

As conversões obtidas para estes dois catalisadores, CuM15 e CuM50, são bastante similares, porém a desativação é mais acentuada no catalisador CuM50 devido a grande variação no teor de cobre encontrado para os mesmos após troca iônica (2,7% e 0,21% respectivamente). Ao final do tempo estudado observa-se uma conversão de 20%.

O catalisador CuM15 foi avaliado também quanto a sua resistência a testes com uma mesma amostra nas diversas temperaturas e manteve sua atividade equiparável ao teste com amostras novas nas diversas temperaturas.

CuM15**CuM50**

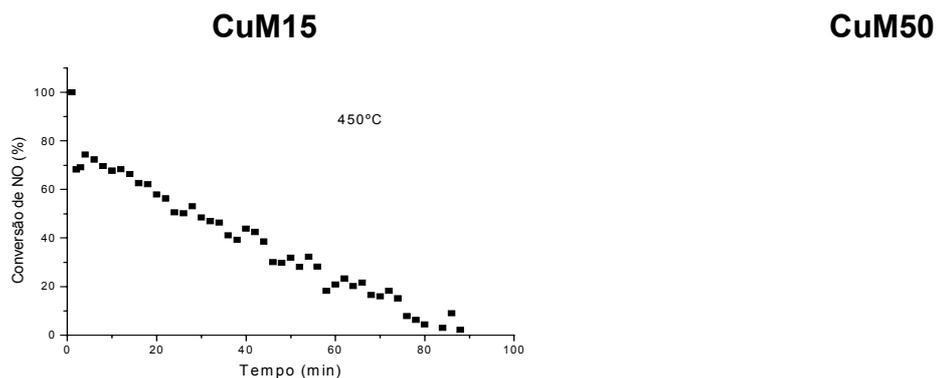
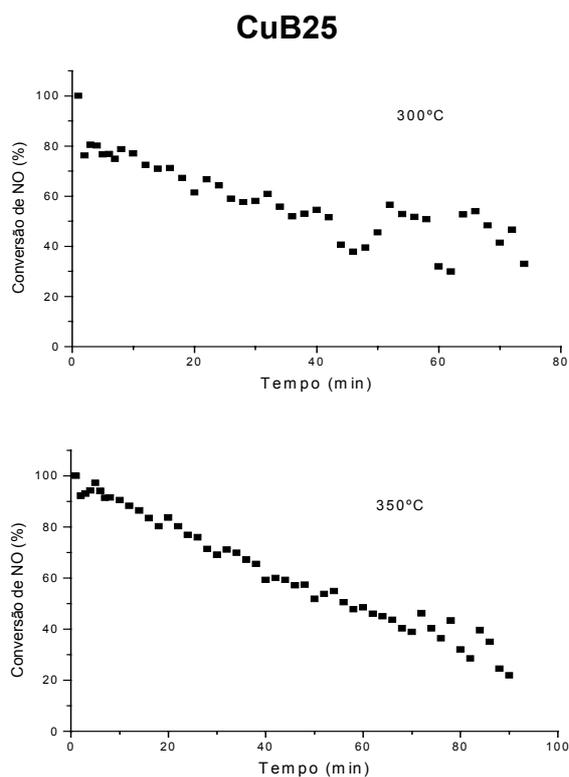


Figura 4.19: Conversão de NO em função do tempo de reação para os catalisadores CuM15 e CuM50.

Dados de conversão em função do tempo para o catalisador CuB25 são apresentados na Figura 4.20,



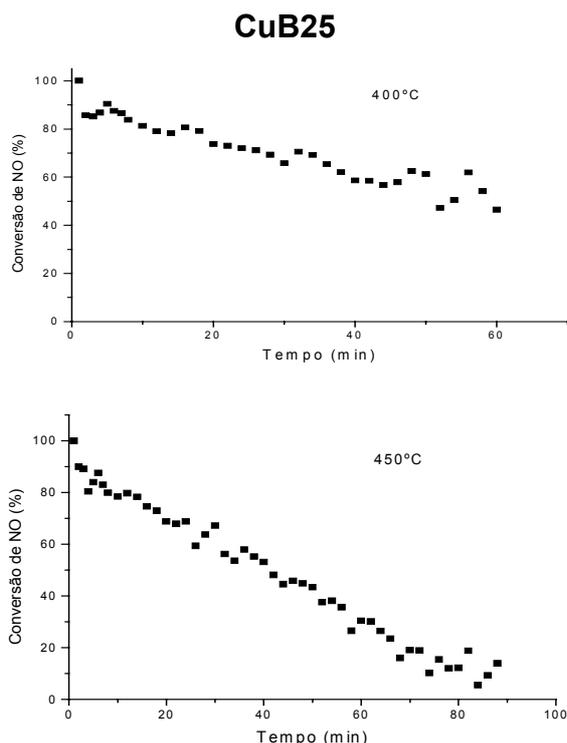


Figura 4.20: Conversão de NO em função do tempo de reação para o catalisador CuB25.

Nota-se que a desativação segue uma tendência linear e que ao final, apesar do teor de cobre nesta amostra ser um pouco maior que os anteriores (3,3%) tem-se uma conversão em torno de 20%.

4.3.3 Seletividade

A seletividade dos catalisadores estudados é bastante variada e foi monitorada pela avaliação das áreas das bandas de infravermelho correspondentes ao N_2O , NO e NO_2) em diferentes temperaturas. Não foi possível realizar um estudo quantitativo, porém há indicadores que apontam a faixa de temperatura entre 300-350°C como a menos seletiva para a decomposição do NO em N_2 e O_2 para todos os catalisadores. A intensidade do sinal de N_2O para os catalisadores preparados a partir da zeólita ZSM-5 é bem maior quando comparada com os oriundos da zeólita MCM-22 e da zeólita Beta. A Figura 4.21 apresenta os dados obtidos para o catalisador CuM15, citado como exemplo, pois os mesmos resultados foram obtidos para os outros.

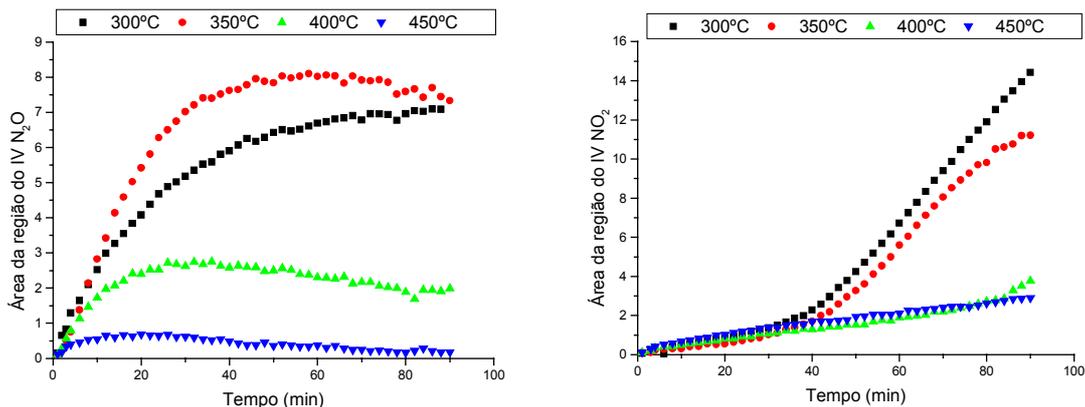


Figura 4.21: Indicativo de seletividade para a reação de decomposição do NO no catalisador CuM15.

4.4 Comparação entre as zeólitas

Comparativamente os dados dos catalisadores estudados são apresentados na tabela 4.6. Observa-se que os materiais possuem teores de cobre parecidos, exceção feita ao catalisador CuM50, áreas superficiais e, a grosso modo, atividades semelhantes. Procurando tendências, nota-se que ao comparar os catalisadores na ordem ZSM-5, MCM-22 e Beta, ocorre um aumento na área superficial dos mesmos, devido ao aumento da porosidade das estruturas: 10MR (ZSM-5), 10MR + 12MR (MCM-22) e 12MR (Beta), gerando um aumento na acessibilidade. Esta maior acessibilidade pode ser responsável pela tendência de aumento das atividades de tais materiais (ZSM-5 < MCM-22 < Beta).

A zeólita ZSM-5 mostrou-se menos seletiva a formação de N₂ e de O₂, enquanto a Beta apresentou-se mais seletiva. Aparentemente a mesma parece ser o melhor suporte para a reação de decomposição de NO na temperatura de 400°C.

Ressalta-se que a zeólita MCM-22 mostrou-se mais estável, principalmente a temperatura de 350°C, esta possui atividades menores porém desativa menos, de tal forma que a acessibilidade do material parece influir na maior atividade e na menor desativação do catalisador suportado na zeólita Beta.

Tabela 4.6: Comparação entre os três suportes zeolíticos estudados.

Catalisador	Teor de Cu (%)	Teor de Al (%)	Cu/Al	Área* (m ² .g ⁻¹)	Conversão (%) 15min	Porosidade
CuZ50	3,2	22,7	0,14	330 (216)	75 (350°C)	10MR
CuZ80	2,7	12,6	0,21	383 (234)	68 (450°C)	10MR

Catalisador	Teor de Cu (%)	Teor de Al (%)	Cu/Al	Área* (m².g⁻¹)	Conversão (%) 15min	Porosidade
CuM15	2,7	19,4	0,14	444 (333)	76 (400°C)	10MR + 12MR
CuM50	0,21	6	0,035	445 (364)	69 (400°C)	10MR + 12MR
CuB25	3,3	16,2	0,23	540 (346)	85 (350°C)	12MR

(*) o valor de área superficial entre parêntesis é o valor da área de microporos.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

A análise dos resultados obtidos e a sua comparação com os publicados na literatura permite formular algumas conclusões:

A análise de difração de raios-X mostrou que não houve formação de agregados de cobre na superfície das zeólitas e nas cavidades das mesmas pois não foram detectados sinais na região entre 2θ igual a 36° e 39° , referentes a CuO e Cu₂O. Logo houve uma boa distribuição de Cu no interior da estrutura das zeólitas.

As isotermas de adsorção de nitrogênio confirmaram a análise de DRX pois nas mesmas não se notam diferenças estruturais significativas provocadas pela incorporação do cobre.

As medidas de atividade dos catalisadores mostraram que a temperatura de trabalho deve estar na faixa de 400° - 450°C pois há uma maior seletividade, devido ao decréscimo na formação de N₂O e de NO₂. Porém deve-se salientar que para os catalisadores CuM15 e CuM50 a melhor conversão foi encontrada entre as temperaturas 350 - 400°C .

A acessibilidade dos materiais parece ser um fator determinante na atividade, sendo encontrada uma tendência de maior atividade a medida que aumenta-se a acessibilidade dos mesmos (aumento do tamanho de poros e área superficial).

Nas condições de estudo, o melhor catalisador parece ser o CuB25 na temperatura de 400°C .

Todos os catalisadores preparados tiveram uma queda sensível na atividade após algumas horas de utilização. Isso, provavelmente, é devido à pouca quantidade de metal introduzido. Em todos eles o teor de troca foi inferior a 100% e a literatura^{4,5,19} comenta que para se conseguir uma boa estabilidade é necessário uma "super-troca", ou seja, acima de 100%.

5.2 Sugestões

Para dar segmento a este estudo, no intuito de obter melhores resultados quantitativos e também para obter-se mais informações sobre estes sistemas catalíticos são sugeridos os seguintes temas para serem desenvolvidos:

Estudar se o teor de troca influi na atividade e, principalmente, na estabilidade dos catalisadores, preparando catalisadores com nível de troca acima de 100%. Neste caso deve-se fixar a razão Si/Al e variar o teor de Cu.

Estudar a influência da relação Si/Al mantendo fixo o teor de Cu.

Fazer uma investigação mais aprofundada das espécies presentes nos catalisadores avaliados usando para isso técnicas como: Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (SEM e TEM) e Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR).

Verificar a atividade catalítica para outros metais (Co, Pd, Ag, etc.) utilizando os mesmos suportes, inclusive a preparação de catalisadores bimetálicos.

Determinação de parâmetros cinéticos para um melhor esclarecimento do mecanismo da reação de decomposição do NO.

Estudar a reação de redução catalítica seletiva de NO_x empregando como agente redutor hidrocarbonetos (CH₄, C₃H₆, C₃H₈, etc.).

Avaliar, tanto na reação de decomposição, como na redução seletiva o uso de materiais com maior acessibilidade, isto é, zeólitas com poros maiores.

Estudar a possibilidade de impregnar filmes zeolíticos em monolitos.

Bibliografia

1. BORREGO, C., MIRANDA, A.I., COUTINHO, M., FERREIRA, J., CARVALHO, A.C., Air quality management in Portugal: example of needs and available tools. **Environmental Pollution** n.120, p.115-123, 2002.
2. KICKHÖFEL, B.H.S. **Atividade de Oxidação de Propano em Catalisadores Ambientais com Cobre/Al₂O₃ Suportados em Monólitos de Cordierita** 2000 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
3. CÓNUL, J.M.D. **Redução Catalítica Seletiva de Óxidos de Nitrogênio com Propeno sobre Catalisadores de Prata em Condições de Excesso de Oxigênio** 2001 75p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
4. PÂRVULESCU, V.I., GRANGE, P., DELMON, B., Catalytic removal of NO. **Catalysis Today** n.46, p.233-316, 1998.
5. ARMOR, J.N., Environmental catalysis. **Applied Catalysis B** n.1, p.221-256, 1992.
6. CARVALHO, M.C.N.A. de, **Caracterização de Catalisadores de Cobre Suportados em Zeólitas ZSM-5** 1996 106p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
7. Lei Federal nº8.723/1993, PROCONVE/CONAMA/IBAMA.

-
8. PEREIRA, R., TAKEMOTO, K., Conversores catalíticos para controle de emissões veiculares. **Revista de Química Industrial** n.8, p.8-13, 1997.
 9. NAGY, J.B., BODART, P., HANNS, I., KIRICSI, I., **Synthesis, Characterization and use of zeolite microporous materials**. Hungria: DecaGen Ltd. 1998. 192p. ISBN 963-04-9750-6.
 10. GIANNETTO, P.G., **Zeolitas**. Caracas: EdIT,1990. 170p. ISBN 980-00-0392-4.
 11. MEIER, W.H., OLSON, D.H., **Atlas os zeolite structures types**. ed. 2, London: Butterworths, 1987.
 12. BEKKUM, H.VAN, FLANIGEN, E.M., JANSEN, J.C., **Introduction to zeolite science and practice**. Studies In Surface Science and Catalysis Holanda 1991. v.58 754p. ISBN 0-444-88969-8.
 13. MÁRTIRES, C.C., **Síntesis y caracterización de zeolita MCM-22**. 1997 278p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Instituto de Tecnología Química – Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
 14. PERGHER, S.B.C., **Materiales de transición entre Arcillas Pilareadas y zeolitas: Zeolitas expandidas**. 1997 188p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Instituto de Tecnología Química – Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
 15. CAMBLOR, M.A., BARRET, P.A., CABAÑAS, M.J.D., VILLAESCUSA, L.A., PUCHE, M., BOIX, T., PÉREZ, E., KOLLER, H., High silica zeolites with three-dimensionals systems of large pores channels. **Microporous and Mesoporous Materials** n.48, p.11-22, 2001.
 16. <http://www.deq.ufscar.br/~catalise/zeolitas.htm>. Acessado em: 08/07/2002.
 17. VALENCIA, S.V., **Nuevos métodos de síntesis de zeolita beta. Obtencions del isomorfo SiO₂ y sustitución de Si por Al, Ti y Ge**. 1997 279p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Instituto de Tecnología Química – Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
 18. IWAMOTO, M., HAMADA, H., Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. **Catalysis Today** n.10, p.57-71, 1991.
 19. GARIN, F., Mechanism of NO_x decomposition. **Applied Catalysis A** n.222, p.183-219, 2001.

-
20. LI, Y., ARMOR, J.N., Temperature-programmed desorption of nitric oxide over Cu-ZSM-5. **Applied Catalysis** n.76, p.L1-L8, 1991.
21. GIAMELLO, E., MURPHY, D., MAGNACCA, G., MORTERRA, C., SHIOYA, Y., NOMURA, T., ANPO, M., The interaction of NO with copper ions in ZSM-5: an EPR and IR investigation. **Journal of Catalysis** n.136, p.510-520, 1992.
22. YAN, J.Y., LEI, G.-D., SACHTLER, W.M.H., Deactivation of Cu/ZSM-5 catalysis for lean NO_x reduction: characterization of changes of cu state and zeolite support. **Journal of Catalysis** n.161, p.43-54, 1996.
23. CENTI, G., PERATHONER, S., Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. **Applied Catalysis A** n.132, p.179-259, 1995.
24. VALYON, J., HALL, W.K., On the preparation and properties of Cu-ZSM-5 catalysis for NO decomposition. **Catalysis Letters** n.19, p.109-119, 1993.
25. PÂRVULESCU, V.I., GRANGE, P., DELMON, B., NO decomposition over physical mixtures of Cu-ZSM-5 with zeolites or oxides. **Applied Catalysis B** v.33, n.3, p.223-237, 2001.
26. SHIMOKAWABE, M., OKUMURA, K., ONO, H., TAKEZAWA, N., N₂O and NO₂ formation in the disproportionation of NO over ion exchanged Cu-ZSM-5 at lower temperature. **Reaction and Kinetics Catalysis Letters** v.73, n.2, p.267-274, 2001.
27. SPOTO, G., ZECCHINA, A., BORDIGA, S., RICCHIARDI, G., MARTRA, G., LEOFANDI, G., PETRINI, G., Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide. **Applied Catalysis B** v.3, p.151-172, 1994.
28. KONDURU, M.V., CHUANG, S.S.C., Active and spectator adsorbates during NO decomposition over Cu-ZSM-5: Transient IR, Site-poning and Site-promotion studies. **Journal of Catalysis** v.187, p.436-452, 1999.
29. GUYON, M., CHANU, V. Le, GILOT, P., KESSLER, H., PRADO, G., A comparative study of the activity of different zeolitic materials in NO_x reduction from simulated diesel exhausts. **Studies in Surface Science and Catalysis** v.116, p.297-306, 1998.

-
30. DEDECEK, J., BORTNOVSKY, O., VONDROVÁ, A., WICHTERLOVÁ, B., Catalytic activity of Cu-Beta zeolite in NO decomposition: effect of copper and aluminium distribution. **Journal of Catalysis** v.200, p.160-170, 2001.
 31. SAYLE, D.C., RICHARD, C., CATLOW, A., PERRIN, M.-A., NORTIER, P., A refined model for the active site within the NO decomposition catalyst, Cu-ZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials** v.20, p.259-267, 1998.
 32. CHEUNG, T., BHARGAVA, S.K., HOBDAV, M., FOGER, K., Adsorption of NO on Cu exchanged zeolites, na FTIR study: effects of Cu levels, NO pressure, and catalyst pretreatment. **Journal of Catalysis** v.158, p.301-310, 1996.
 33. AYLOR, A.W., LARSEN, S.C., REIMER, J.A., BELL, T.A., An infrared study of NO decomposition over Cu-ZSM-5. **Journal of Catalysis** v.157, p.592-602, 1995.
 34. FORNI, L., ROSSETI, I., Catalytic combustion of hydrocarbons over perovskites. **Applied Catalysis B** v.38, n.1, p.29-37, 2002.
 35. IWAMOTO, M., YAHIRO, H., TORIKAI, Y., YOSHIOKA, T., MIZUNO, N., Novel preparation method of highly copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites and their catalytic activities for NO decomposition. **Chemistry Letters** p.1967-1970, 1990.
 36. IWAMOTO, M., YAHIRO, H., TANDA, K., MIZUNO, N., MINE, Y., KAGAWA, S., Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process.1.decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites. **Journal of Physical Chemistry** v.95, p.3727-3730, 1991.
 37. WEBB, P.A., ORR, C., **Analytical Methods in Fine Particulate Technology**. Micromeritics Instrumental Cooperation, USA: GA 1998. 284p. ISBN 0-9656783-0-X.
 38. GREGG, S.J., SING, K.S.W., **Adsorption Surface Area and Porosity**, ed.2, USA: NY, Academic Press, 1982.
 39. HORVÁTH, G., KAWAZOE, K., Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan** v.16, n.6, p.470-475, 1983.
 40. HURST, N.W., GENTRY, S.J., JONES, A., **Catalysis Reviews – Science Engineering** v.24, n.2, p.233-, 1982.

-
41. DALLAGO, R.M., Trabalho de Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. (informações pessoais transmitidas pelo autor).
 42. SLOWINSKI, J., e MASTERTON, L., **Qualitative Analysis and the Properties of Ions in Aqueous Solutions**. USA: FL, 1990, Ed.2, Saunders College Publishing ISBN
 43. IWAMOTO, M., YAHIRO, H, MINE, Y., KAGAWA, S., Excessively copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct decomposition of nitrogen monoxide. **Chemistry Letters** p.213-216, 1989.
 44. KHARAS, K.C.C., ROBOTA, H.J., LIU, D.J., Deactivation in Cu-ZSM-5 lean-burn catalysts. **Applied Catalysis B** v.2, p.225-237, 1993.
 45. SOZTAK, R., **Molecular Sieves – Principles and Identification**, USA: NY, 1989, Ed. Van Nostrand Rheinhold.
 46. CHON, H., WOO, S.I., PARK, S.E., Recent Advances and New Horizons in Zeolites Science and Technology. **Studies in Surface Catalysis** v.102 Amsterdam, 1998, Ed.Elsevier.
 47. BULANEK, R., WICHTERLOVÁ, B., SOBALÍK, Z., TICHÝ, J., Reducibility and oxidation activity of Cu ions in zeolites – effect of Cu ion coordination and zeolite framework composition. **Applied Catalysis B** v.31, p.13-25, 2001.
 48. RUBIN, M.K., CHU, P, U.S.Patent, 4 954 325, 1990.
 49. NAGY, T.F., MAHANTI, S.D., DYE, J.L., Computer modeling of pore space zeolites. **Zeolites** v.19, n.1, p.57-64, 1997.
 50. TORRE-ABREU, C., RIBEIRO, M.F., HENRIQUES, C., DELAHAY, G., Characterization of CuMFI catalysts by temperature programmed desorption of NO and temperature programmed reduction. Effect of the zeolite Si/Al ratio and copper loading. **Applied Catalysis B** v.12, p.248-262, 1997.
 51. DELAHAY, G., COQ, B., BROUSSOUS, L., Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchanged beta zeolites. **Applied Catalysis B** v.12, p.49-59, 1997.

52. EGUES, S.M.S., **Utilização de zeólitas ZSM-5 modificadas na decomposição direta de monóxido de nitrogênio** 1996 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
53. LI, Y., HALL, W.K., Stoichiometric Catalytic Decomposition of Nitric Oxide over Cu-ZSM-5 Catalysts. **Journal of Physical Chemistry** v.94, n.16, p.6145-6148, 1990.
54. LI, Y., HALL, W.K., Catalytic decomposition of nitric oxide over Cu-zeolites. **Journal of Catalysis** v.129, p.202-215, 1991.
55. LI, Y., ARMOR, J.N., Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites. **Applied Catalysis B** v.1, p.L1-L29, 1992.

Apêndice A – Tratamento dos Dados Experimentais

Neste apêndice é apresentado um exemplo de cálculo para um ensaio em branco e uma tabela de conversão dos dados obtidos para a confecção dos gráficos usados no capítulo 4 (resultados e discussão).

Cálculo da absorvância na entrada da célula para o ensaio em branco empregando a equação A.1, a partir de valores de absorvância medidos no interior da célula.

$$Abs_S = Abs_E \left(1 - e^{-\left(F/V_e\right)t} \right) \quad (A.1)$$

Na Tabela A.1 são apresentados os parâmetros empregados no cálculo matemático, equação A.1, para o cálculo de absorvância referente a saída do reator para o ensaio em branco de uma mistura de 500 ppm de NO empregando uma vazão de 60 mL.min⁻¹.

Tabela A.1: Estimativa da absorvância da célula de detecção.

Tempo (min)	Abs _s medida	Abs calculada (saída do reator) Abs _E = Abs _s + (V _E /F)* (dAbs/dt)
2	1,3028	
4	2,1806	14,1842
6	3,1151	14,2689
8	3,8304	13,8209
10	4,6197	13,9557
12	5,2364	
Média		14,0573 ± 1,46%

(*) $V_E/F = 1594/60 = 26,56$

Por ser um ensaio em branco, onde não ocorre conversão, o valor de absorvância encontrado para a entrada da célula de gás, que representa a saída do reator, deve ser constante em qualquer tempo de medida.

Na Tabela A.2 apresenta-se um exemplo dos dados usados para calcular a conversão de NO para um dos catalisadores preparados neste trabalho.

Tabela A.2: Dados usados para o cálculo da conversão de NO.

Tempo (min)	Abs _s	Concentração média na entrada da célula	Concentração (ppm)	Conversão (%)
1	0,61981		0	100
3	2,05891	10,168811	322,9887	31,132473
4	2,53102	8,7052397	251,52774	46,369351
6	3,51395	9,3198802	279,63372	40,376605
8	4,35535	9,416798	284,29826	39,382033
10	5,10435	9,5175864	289,22183	38,332232
12	5,74207	10,061104	317,15388	32,376571
14	6,46147	9,7550711	301,12965	35,793251
16	6,77698	8,9595385	262,86032	43,953024
18	7,14727	9,4533095	286,07319	39,003584
20	7,50158	9,324707	279,86444	40,327412
22	7,72013	9,608721	293,73954	37,368967
24	8,09501	10,315217	331,0934	29,404391
26	8,41776	10,191717	324,24335	30,864957
28	8,65242	9,7646401	301,61881	35,688954
30	8,76724	9,5684026	291,73306	37,796788
32	8,90416	10,014821	314,67865	32,904339
34	9,11623	10,326344	331,71775	29,271268
36	9,2844	9,8799094	307,57035	34,419969
38	9,30335	10,095983	319,03184	31,976153
40	9,53346	10,548518	344,44521	26,557524
42	9,6223	10,462353	339,44926	27,622759
44	9,79742	11,048461	375,06904	20,027923
46	10,0154	10,458786	339,24411	27,6665
48	9,93674	9,925283	309,94356	33,913954
50	10,0118	10,750967	356,49759	23,987721
52	10,169	10,935664	367,90095	21,556301
54	10,2527	10,314122	331,03201	29,417481
56	10,1883	10,200712	324,73735	30,759627
58	10,2566	10,740022	355,8343	24,129148
60	10,3402	10,816939	360,52451	23,129102
62	10,4064	10,877092	364,24072	22,336733
64	10,4881	11,035172	374,2162	20,209765
66	10,5783	11,15656	382,09167	18,530561
68	10,6698	11,008736	372,52636	20,570073
70	10,6848	10,330588	331,95622	29,220423
72	10,5585	10,841106	362,01241	22,811853
74	10,7736	11,518623	406,79479	13,263372
76	10,7926	10,656071	350,79192	25,204282
78	10,7307	9,9280735	310,09008	33,882711
80	10,5404	10,71321	354,21528	24,474354
82	10,785	11,960616	439,76986	6,2324391
84	10,9098	11,263694	389,20598	17,013649

Tempo (min)	Abs_s	Concentração média na entrada da célula	Concentração (ppm)	Conversão (%)
86	10,8962	10,967806	369,92734	21,124235
88	10,9323	11,179899	383,62814	18,202956
90	10,974			

A primeira coluna da tabela acima é o tempo em que foram feitas as medidas.

A segunda coluna é o valor medido de absorvância na saída da célula de gás para um dado tempo.

A terceira coluna é o cálculo da concentração média para a entrada da célula num dado intervalo de tempo.

A quarta coluna é a transformação dos valores de absorvância em concentração (ppm).

A quinta coluna é o cálculo da conversão, usando o valor de concentração encontrado para o branco, que seria o máximo de concentração possível de ser obtida.