

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

TESE DE DOUTORADO

**DECOMPOSIÇÃO DE NO EM CATALISADORES DE Pd, PdCu E PdMo
SUPPORTADOS EM MORDENITA**

ANDRÉA MARINS DE OLIVEIRA

Porto Alegre
Novembro/2007

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

ANDRÉA MARINS DE OLIVEIRA

**DECOMPOSIÇÃO DE NO EM CATALISADORES DE Pd, PdCu E PdMo
SUPPORTADOS EM MORDENITA**

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

Prof^a. Dr^a. Ione Maluf Baibich
Orientadora

Prof^a. Dr^a. Sibebe Berenice Castellã Pergher
Co-orientadora

Porto Alegre
Novembro/2007

A presente tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas, no período entre março de 2004 e novembro de 2007, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Ione Maluf Baibich e co-orientação da Professora Doutora Sibeles Berenice Castellá Pergher. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Heloíse de Oliveira Pastore
(IQ/UNICAMP)

Prof. Dr. Manfredo Hörner
(DQ/UFSM)

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Martins Alves
(IQ/UFRGS)

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

Prof^a. Dr^a. Ione Maluf Baibich
Orientadora (IQ/UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Sibeles Berenice Castellá Pergher
Co-orientadora (DEQ/URI-Campus de Erechim)

Andréa Marins de Oliveira
Doutoranda

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus pais, Jorge Euclides de Oliveira e Terezinha de J. Borges Marins, pelo apoio emocional e pela valorização que ambos dão à busca de aperfeiçoamento pessoal e profissional através de conhecimento tanto formal como informal.

À Elisabeth Urban, superintendente do Instituto Euvaldo Lodi (IEL/RS), entidade integrante do Sistema FIERGS, por ter entendido a importância da conclusão desta etapa na minha evolução profissional.

Aos colegas queridos do IEL/RS, Sandra B. Thiesen Suñol, Cristiano B. Franco e Daniela Goya Tocchetto pelo apoio durante a fase de elaboração da parte escrita da pesquisa.

Aos colegas do laboratório K-108, e em especial à Dr^a. Julia Maria Díaz Cónsul, à Dr^a Ana Paula Oliveira Costa e ao bolsista de iniciação científica Carlos Alexandre Peralta.

À minha amiga desde os tempos de graduação na Universidade Federal Fluminense, Dra Sandra Valéria Mendes de Moraes, pelo apoio emocional em uma das fases mais difíceis da minha vida.

Às amigas que fiz nos tempos do mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, MSc. Adriana Inês Wassermann e MSc. Letícia Christmann Espíndola, que me deram apoio em várias crises de desespero ao longo desse trabalho.

Aos colegas que me auxiliaram durante o estágio realizado no Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ): Dr Vitor Teixeira da Silva, Dr^a Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza e as doutorandas Érika Batista Silveira e Karina Tamião de Campos Roseno.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Ione Maluf Baibich, que me mostrou como posso vencer grandes batalhas, lutando um pouquinho a cada dia no desenvolvimento das habilidades que levo para o resto da vida.

À minha co-orientadora, Prof^a Dr^a Sibebe Berenice Castellã Pergher, por ser a minha incentivadora, motivadora e acima de tudo, por me entender quando passei por sérios problemas de saúde.

À Companhia Petroquímica do Sul, COPESUL, pelo apoio financeiro ao projeto e pela minha bolsa de doutorado durante o período compreendido entre março de 2004 e fevereiro de 2007.

Resumo

O presente trabalho retrata o estudo realizado para a eliminação dos compostos de nitrogênio, NO_x , a partir de fontes antropogênicas usando a decomposição direta sobre catalisadores monometálicos de paládio e bimetálicos de paládio/cobre e paládio/molibdênio suportados na zeólita mordenita. A síntese de uma das mordenitas utilizadas foi avaliada com o emprego de uma fonte alternativa de Si e Al, a argila natural. Os catalisadores foram preparados pelo método de troca iônica para os metais Pd e Cu e pela incorporação de Mo a partir de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. Os catalisadores foram caracterizados através da análise química, área superficial específica, volume de poros, difração de raios-X, refletância difusa na região do ultravioleta e visível, redução com programação de temperatura, quimissorção de hidrogênio, dessorção de NO com programação de temperatura, infravermelho com transformada de Fourier das moléculas de CO e NO adsorvidas e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva.

As avaliações catalíticas foram realizadas através da reação de decomposição direta do NO em um reator tubular com leito fixo e fluxo contínuo, e foi utilizado como detector um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier acoplado a uma célula de gás.

Os catalisadores de paládio preparados nos suportes sintetizados em laboratório apresentaram atividades similares ao catalisador preparado com a mordenita comercial, porém menores seletividades.

Os catalisadores bimetálicos mostraram-se ativos por mais tempo nas condições de reação empregadas. O suporte mordenita apresentou efeito promotor quando comparado com outros suportes. Portanto, catalisadores mono e bimetálicos de paládio apresentaram-se como uma opção para a decomposição direta do NO.

Abstract

This work presents the results of the research for the removal of nitrogen compounds, NO_x , from antropogenic sources using the direct decomposition over monometallic palladium catalysts and bimetallics of palladium / copper and palladium / molybdenum supported in the zeolite mordenite. The synthesis of mordenite was assessed with the use of an alternative source of Si and Al, a natural clay. The catalysts were prepared by the method of ion exchange for Pd and Cu and the incorporation of metalcarbonyl for Mo. The catalysts were characterized by chemical analysis, specific surface area, volume of pores, X-ray diffraction, diffuse reflectance in the ultraviolet-visible region, temperature programmed reduction, hydrogen chemisorptions, NO temperature programmed desorption, the Fourier transform infrared with adsorbed molecules of CO and NO and with the scanning electron microscopy, electrons energy dispersive analysis. Tests for catalytic activity were made by reaction of direct decomposition of NO in a fixed bed reactor with tubular and continuous flow. The products of reaction were analyzed by Fourier transform infrared detector coupled to a gas cell.

The palladium catalysts prepared from the raw material synthesized in the laboratory had similar activities then the catalyst prepared with the commercial mordenite, but poorer selectivities. The bimetallic catalysts were active for longer periods in the reaction conditions employed in this study. The zeolite mordenite presented a promoter effect when compared to other supports. Hence, mono and bimetallics catalysts of palladium are an option for the direct decomposition of NO.

Sumário

Resumo	vi
Abstract.....	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviaturas.....	xiv
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Introdução	3
2.2 Poluição pelo NO	7
2.2.1 Impactos Ambientais e na Saúde dos NO _x	10
2.3 Eliminação dos NO _x	11
2.3.1 Metais suportados e óxidos.....	14
2.4 O Suporte Zeolítico	16
2.4.1 Mordenita	20
2.5 Metal - zeólitas	22
3. Parte Experimental	25
3.1 Suportes.....	25
3.2 Preparação dos catalisadores monometálicos	26
3.3 Preparação dos catalisadores bimetálicos.....	27
3.4 Caracterização dos Catalisadores	27
3.4.1 Difração de raios-X.....	27
3.4.2 Análise Química	28
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	28
3.4.4 Análise Textural.....	28
3.4.5 Redução a Temperatura Programada	28
3.4.6 Dessorção de NO a Temperatura Programada.....	29
3.4.7 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis.....	29
3.4.8 Infravermelho com transformada de Fourier de CO e NO	29
3.4.9 Quimissorção de Hidrogênio	30
3.5 Testes Catalíticos	30
4. Resultados e Discussão.....	31
4.1 Paládio suportado em mordenita.....	31

4.1.1	Mordenita Comercial CBV 10A	31
4.1.2	Mordenita sintetizada MOR-IZA.....	34
4.1.3	Mordenita sintetizada MOR-ARG.....	35
4.1.4	Incorporação de Pd	39
4.1.5	Diferentes teores de Pd suportados na mordenita comercial	52
4.2	Paládio e Cobre suportado na mordenita comercial.....	57
4.3	Paládio e Molibdênio suportados na mordenita comercial	66
4.4	Comparação entre os catalisadores.....	77
5.	Conclusões	79
6.	Sugestões.....	81
7.	Referências Bibliográficas.....	82
Anexo A – Estudo de temperatura realizado nos catalisadores		88
Anexo B – Caracterização de catalisadores.....		95
Anexo C – Trabalhos relacionados com a tese		100

Lista de Figuras

Figura 1: Química do NO na atmosfera superior. Adaptada da ref. ³⁷	10
Figura 2: Exemplos de zeólitas com diferentes unidades secundárias de construção.	16
Figura 3: Estrutura da mordenita.	20
Figura 4: Sistema de poros da mordenita ³⁵	21
Figura 5: Difratograma da mordenita comercial CBV 10A	33
Figura 6: Difratogramas de raios-X do material preparado com adição de semente.	34
Figura 7: Difratograma da Argila natural Mina.	36
Figura 8: Estrutura da caulinita ⁸⁷	37
Figura 9: Difratograma da mordenita sintetizada a partir da argila natural com adição de semente	37
Figura 10: Micrografia eletrônica de varredura: a) argila natural b) mordenita (MOR-ARG).	38
Figura 11: Difratogramas de raios-X dos materiais antes e após a impregnação de paládio	39
Figura 12: Adsorção de 5 torr de CO nos catalisadores (a) PdMOR-COM, (b) PdMOR-ARG e (c) PdMOR-IZA.	42
Figura 13: Adsorção de 5 torr de NO nos catalisadores (a) PdMOR-COM, (b) PdMOR-ARG e (c) PdMOR-IZA.	45
Figura 14: Espectro de refletância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores (---) PdMOR-COM, (---) PdMOR-ARG e (---) PdMOR-IZA.	45
Figura 15: Resultados da análise de RTP (a) PdMOR-IZA (b) PdMOR-ARG e (c) PdMOR-COM.	47
Figura 16: Dessorção a temperatura programada de NO dos catalisadores.	49
Figura 17: Estudo de temperatura para o catalisador PdMOR-COM.	50
Figura 18: Atividade Catalítica dos catalisadores de Pd-mordenita para a reação de decomposição de NO a 400°C (■) MOR-ARG (▲) MOR-IZA (◆) MOR-COM.	51
Figura 19: Seletividade, formação de N ₂ O, dos catalisadores de Pd-mordenita para a reação de decomposição de NO a 400°C (■) MOR-ARG (▲) MOR-IZA (◆) MOR-COM.	52
Figura 20: Difratogramas dos catalisadores (---) 0,8%PdMOR2 e (---) 1,9%PdMOR.	53
Figura 21: Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta - visível dos catalisadores (---) 0,8% PdMOR1, (---) 0,8% PdMOR2 e (---) 1,9% PdMOR.	54
Figura 22: Perfil de redução com a temperatura dos catalisadores.	55

Figura 23: Conversão de NO a 400°C para os catalisadores.	56
Figura 24: Formação de N ₂ O à 400°C a partir dos catalisadores de paládio suportados na mordenita comercial.	57
Figura 25: DRX da Mordenita, CuMOR, 1,9%PdMOR, PdCuMOR-TC e PdCuMOR-TS. .	59
Figura 26: Espectro de refletância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores CuMOR, 1,9%PdMOR e PdCuMOR-TC.....	60
Figura 27: Perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores CuMOR, 1,9%PdMOR, PdCuMOR-TS e PdCuMOR-TC.	62
Figura 28: Estudo de temperatura realizado para os catalisadores CuMOR e 1,9%PdMOR.....	63
Figura 29: Conversão de NO versus tempo para os catalisadores de Pd e Cu.	64
Figura 30: Seletividades dos catalisadores de Pd e Cu expressa em concentração de N ₂ O.	65
Figura 31: Difratoograma de raios-X do suporte e dos catalisadores de Pd e Mo.	67
Figura 32: Espectro de Refletância Difusa na região do UV-Vis dos catalisadores (---) MoMOR, (---)0,8%PdMOR, (---)Pd _{0,9} Mo _{0,6} MOR, (---)Mo _{0,3} Pd _{1,9} MOR e (---) 1,9%PdMOR.	69
Figura 33: Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores (a) 0,8%PdMOR (b) MoMOR e (c) Mo _{0,3} Pd _{1,9} MOR.....	71
Figura 34: DTP de NO dos catalisadores (a) MoMOR, (b)0,8%PdMOR, (c) Pd _{0,9} Mo _{0,6} MOR	73
Figura 35: Estudo de temperatura para os catalisadores 0,8%PdMOR e Mo _{0,3} Pd _{1,9} MOR.	74
Figura 36: Conversão da reação de decomposição do NO a 400°C com (●) 0,8%PdMOR (▲) MoMOR (▼) Mo _{0,3} Pd _{1,9} MOR e (■)Pd _{0,9} Mo _{0,6} MOR e (■) 1,9%PdMOR.	76
Figura 37: Seletividade da reação de decomposição do NO a 400°C com (●) 0,8%PdMOR (▲) MoMOR (▼) Mo _{0,3} Pd _{1,9} MOR e (■) Pd _{0,9} Mo _{0,6} MOR e (■) 1,9%PdMOR.	77
Figura 38: Conversão de NO do catalisador 0,8%PdMOR.....	88
Figura 39: Conversão de NO para o catalisador 1,9%PdMOR.....	89
Figura 40: Conversão de NO para o catalisador CuMOR.....	90
Figura 41: Conversão de NO para o catalisador MoMOR	91
Figura 42: Conversão de NO para o catalisador PdCuMOR-TC	92
Figura 43: Conversão de NO para o catalisador PdCuMOR-TS	93
Figura 44: Conversão de NO para o catalisador MoPdMOR.....	94

Lista de Tabelas

Tabela 1: Padrões de Qualidade do Ar no Brasil ¹ e nos EUA ²	5
Tabela 2: Estudos realizados usando catalisadores para eliminar os NO _x	6
Tabela 3: Composição da mistura reacional de uma síntese ⁴⁶	19
Tabela 4: Composição molar da zeólita mordenita comercial CBV 10A.	32
Tabela 5: Comparação dos valores de difração de raios-X tabelados ⁸⁰ e os obtidos para a zeólita mordenita.	33
Tabela 6: Posição e intensidade dos picos de DRX sintetizados pelo reagente padrão IZA	35
Tabela 7: Áreas específicas superficiais e cristalinidade da MOR-IZA.	35
Tabela 8: Caracterização da Argila Mina.....	36
Tabela 9: Áreas específicas superficiais, cristalinidade e acidez da zeólita MOR-ARG	38
Tabela 10: Análise Química e cristalinidade dos catalisadores de Pd.	40
Tabela 11: Quantidades de Hidrogênio consumido nas análises de RTP.....	47
Tabela 12: Compostos de nitrogênio nos catalisadores detectados por DTP.....	50
Tabela 13: Propriedades dos catalisadores de Pd suportados na MOR comercial	53
Tabela 14: Principais propriedades do suporte e dos Catalisadores de Pd e Cu.	58
Tabela 15: Análise química dos catalisadores de Pd e Mo.....	66
Tabela 16: Propriedades da mordenita comercial e dos catalisadores de Pd e Mo.	68
Tabela 17: Formação de compostos de nitrogênio nos catalisadores por DTP de NO.	73
Tabela 18: Comparação entre os catalisadores na reação de decomposição do NO.	78

Lista de Abreviaturas

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

RSC – Redução Seletiva Catalítica

Y – Zeólita Faujasita tipo Y

USY – *Ultra Stable Y*

MOR – Mordenita

FER – Ferrierita

SOD – Sodalita

FAU – Faujasita

LTA – zeólita A

MFI – estrutura da zeólita ZSM-5

BEA – zeólita Beta

PAN – Nitrato de Peroxiacetila

HC – Hidrocarbonetos

IZA – Associação Internacional de Zeólitas

ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

IV – Espectrometria de Infravermelho

DRX – Difração de raios-X

BET – Brunnauer, Emmette e Teller

RTP – Redução a temperatura programada

DTP – Dessorção a temperatura programada

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

EPA - Agência de Proteção Ambiental America

PAH – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

VOC – Compostos Orgânicos Voláteis

ONU – Organização das Nações Unidas

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 (para os lençóis freáticos), evaporação e transpiração. Quando um episódio de poluição ocorre, todo o ciclo é afetado. Em determinados níveis, poluentes atmosféricos podem causar efeitos nocivos ao homem variando desde náusea e dificuldades respiratórias até câncer. Tais poluentes também podem ser depositados no solo ou em lagos ou rios, onde afetam sistemas ecológicos e eventualmente a saúde humana quando consumidos em alimentos contaminados.

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

Os óxidos de nitrogênio são formados em processos onde são utilizadas altas temperaturas, que promovem a reação entre o nitrogênio e o oxigênio. A toxicidade 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 NO_2 , este sim, é um composto altamente prejudicial aos seres humanos, pois aumenta a susceptibilidade às infecções respiratórias já que é altamente agressivo às mucosas e reage nos pulmões formando nitrosaminas que são compostos conhecidamente carcinogênicos.

O uso de catalisadores é uma das formas de diminuir a emissão destes gases devido à sua transformação em gases inertes. Nos últimos anos, vários sistemas catalíticos têm

sido estudados para a reação de decomposição do NO, especialmente catalisadores baseados em metais de transição suportados em materiais zeolíticos. O sistema zeolítico contendo Cu foi apontado como o mais promissor na decomposição do NO e para a redução catalítica seletiva com metano, o que contém Pd. Na busca para melhorar a eficiência de catalisadores para decomposição de NO foram estudados os sistemas contendo Pd, Cu e Mo.

A necessidade do estudo de catalisadores para minimizar os efeitos negativos da dependência de combustíveis fósseis no desenvolvimento da indústria de forma geral, e particularmente, a de energia e de transporte se tornou premente. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação de catalisadores de paládio suportados na zeólita mordenita, pois este metal possui boa estabilidade térmica e durabilidade na reação de decomposição direta do NO e também de preparar catalisadores bimetálicos de Pd formados com cobre ou molibdênio para estudar o efeito da adição de um segundo metal frente à atividade nessa reação.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi o estudo de catalisadores mono e bimetálicos suportados em mordenita na reação de decomposição de NO. Esses catalisadores foram preparados, por troca iônica de Pd e Cu e incorporação fotoquímica de Mo, utilizando como suporte a zeólita mordenita. Esta zeólita apresenta alta estabilidade térmica, hidrotérmica, elevada acidez e além disso, apresentou resultados bastante promissores na reação de redução catalítica seletiva com metano, o que despertou o interesse em avaliar seu comportamento frente à essa reação. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, análise química, microscopia eletrônica de varredura, análise textural, redução a temperatura programada e quimissorção de hidrogênio, e testados na reação de decomposição do NO em um reator de fluxo contínuo acoplado a uma célula de gás em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

O meio ambiente e a qualidade do ar passaram a ser uma preocupação constante para a população mundial, o que incentivou os governos de todo mundo a criar políticas ambientais e legislação para o controle da emissão de gases de combustão provenientes de fontes estacionárias e veículos automotores. Essas regulamentações tornaram-se mais restritivas à medida que as conseqüências previstas por organismos internacionais, como a ONU, para o clima terrestre mostraram-se cada vez mais obscuras. A poluição do ar é provocada tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas, ou seja, criadas pela ação dos seres humanos. Os poluentes atmosféricos podem ser considerados quaisquer substâncias presentes no ar que, pela sua concentração, possam torná-lo impróprio ou até mesmo nocivo ao homem, à fauna e à flora que compõem o planeta. A medição da poluição atmosférica é realizada através da quantidade de poluentes presentes no ar. Como há grande diversidade de substâncias que podem ser encontradas na atmosfera, é feita uma classificação em duas categorias: poluentes primários, que são emitidos diretamente pelas fontes de poluição, e poluentes secundários, que são aqueles formados pela reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera¹.

No Brasil, a preocupação com a poluição atmosférica se intensificou no início da década de 70, devido ao forte crescimento econômico e industrial. Eventos de grave poluição do ar

nas grandes cidades – São Paulo, Cubatão, Porto Alegre entre outras – evidenciaram a necessidade da adoção de políticas públicas para tratar o tema. Em nível federal, a primeira legislação mais efetiva no controle da poluição atmosférica foi a Portaria do Ministério do Interior de nº 231, de 27 de Abril de 1976 (Minter nº 231/76), que buscava o estabelecimento de padrões nacionais de qualidade do ar para material particulado (MP), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO) e oxidantes fotoquímicos. Nos anos 80, devido ao crescimento da frota de automóveis nacional, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, criou através da resolução nº 18 de 06 de maio de 1986, o programa de controle da poluição do ar por veículos automotores – PROCONVE. Porém, notou-se ser de igual importância a criação de um programa nacional que contemplasse as fontes fixas de poluição do ar. Assim, através da resolução do CONAMA de nº 5 de 15 de Junho de 1989, criou-se o programa nacional de controle da qualidade do ar – PRONAR – com o intuito de promover a orientação e controle da poluição atmosférica no país, envolvendo estratégias normativas, como o estabelecimento de padrões nacionais de qualidade do ar, a implementação de uma política de prevenção de deterioração da qualidade do ar, a implementação da rede nacional de monitoramento do ar e o desenvolvimento de inventários de fontes e poluentes atmosféricos prioritários. O primeiro dispositivo legal decorrente do PRONAR foi a resolução do CONAMA nº 3 de 28 de junho de 1990, que estabeleceu os novos padrões nacionais de qualidade do ar em substituição aos fixados pela Portaria Minter nº 231/76. Além de estender o número de parâmetros regulamentados de quatro para sete (partículas totais, partículas inaláveis, fumaça, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio e ozônio troposférico), introduziu-se na legislação os padrões secundários de qualidade do ar, mais restritivos que os primários, constituindo-se o atendimento destes em meta de longo prazo. O conceito de padrão primário e secundário estabelecido pela resolução nº 3 diz que padrão primário de qualidade do ar são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão alterar a saúde da população, podendo ser entendidas como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos. Como definição de padrão secundário, as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo dos quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como mínimo dano a flora, aos materiais e meio ambiente em geral, podendo ser entendidas como níveis desejados de concentração de poluentes. Outro avanço obtido através dessa resolução foi o estabelecimento, em nível nacional, dos critérios para elaboração de plano de emergência para episódios agudos de poluição do ar, antes existente apenas no Estado de São Paulo. Através da resolução nº

08 de 06 de dezembro de 1990 estabeleceu-se o primeiro conjunto de limites de emissões nacionais para processos de combustão externas em novas fontes fixas¹.

Nos Estados Unidos, foi promulgada em 1955 a primeira legislação sobre ar limpo. Sua mais recente emenda foi feita em 1990 e restringiu ainda mais o controle da poluição. Essa nova reforma na legislação estabeleceu padrões de qualidade do ar para a saúde, cuidou para que houvesse uma redução significativa das emissões de poluentes de fontes móveis, controle da chuva ácida, além de precisa execução de projetos e programas de licenciamento².

Na Tabela 1 são apresentados os padrões de qualidade do ar no Brasil e nos Estados Unidos.

Tabela 1: Padrões de Qualidade do Ar no Brasil¹ e nos EUA².

Poluentes	Tempo de Amostragem	Padrão Primário		Padrão Secundário	
		BR	EUA	BR	EUA
SO _x	MMA*	80 µg.m ⁻³		40 µg.m ⁻³	---
CO	1 h**	9 ppm		9 ppm	Nenhum
O ₃	1 h	160 µg.m ⁻³	0,12 ppm	160 µg.m ⁻³	0,12 ppm
NO _x	MMA	100 µg.m ⁻³		100 µg.m ⁻³	

*MMA – média aritmética anual

**não deve ser excedido mais de uma vez ao ano.

Ao longo dos anos, através de estudos de impacto ambiental, cresceu a consciência dos efeitos danosos da poluição do ar, de tal forma que as legislações ambientais que regulam o nível de emissão dos óxidos de nitrogênio (NO_x) e outros poluentes primários para a atmosfera estão tornando-se cada vez mais rigorosas. Portanto, há o interesse de vários grupos de pesquisa em desenvolver estudos para melhorar a conversão catalítica dos NO_x a N₂, tanto de fontes estacionárias quanto de fontes móveis, em virtude do sério dano ambiental e à vida humana. Os óxidos de nitrogênio são as principais causas da poluição do ar devido à formação de fumaça fotoquímica e da chuva ácida, como será detalhado adiante^{3,4}.

Uma das formas de minimizar a emissão de poluentes atmosféricos como os NO_x é a utilização de catalisadores pois estes favorecem a transformação desses contaminantes em gases inertes, N₂ e O₂.

Numerosos estudos com diversos tipos de catalisadores foram conduzidos e os mesmos estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2: Estudos realizados usando catalisadores para eliminar os NO_x.

Autor	Reação	Metal	Suporte
Iwamoto <i>et al.</i> ⁵	Decomposição do NO	Cu	Y
Iwamoto e Hamada ⁶	Decomposição do NO	Cu Ag	ZSM-5 Co ₃ O ₄
Iwamoto <i>et al.</i> ⁷	Decomposição do NO	Cu	ZSM-5
Iwamoto <i>et al.</i> ⁸	Decomposição do NO	Cu	ZSM-5
Li e Armor ⁹	Decomposição do N ₂ O	Co, Cu, Ni e Mn CuO e CoO	Y, Erionita, L, ZSM-5 Al ₂ O ₃
Armor e Farris ¹⁰	Decomposição do N ₂ O	Co	ZSM-5
Chang <i>et al.</i> ¹¹	Decomposição do N ₂ O	Ru	USY
Kapteijn <i>et al.</i> ¹²	Decomposição do N ₂ O	Metais	- Óxidos puros e mistos suportados e não suportados - Zeólitas
da Cruz <i>et al.</i> ¹³	Decomposição do N ₂ O	Co	ZSM-5
Li e Armor ¹⁴	RCS-CH ₄	Co, Mn e Ni	ZSM-5, MOR e Y
Shelef ¹⁵	RCS-CH ₄ , Cetano, diesel, parafinas e olefinas (C ₃ e C ₄)	Metais Cu	Óxidos Zeólitas (ZSM-5)
Loughran e Resasco ¹⁶	RCS-CH ₄	Pd	ZSM-5
Loughran e Resasco ¹⁷	RCS-CH ₄	Pd	ZSM-5, SiO ₂ , Y, SO ₄ /ZrO ₂ e Sílica/Alumina
Misono <i>et al.</i> ¹⁸	RCS-C ₃ H ₈	M = Ce, Mn ₂ O ₃ Sn	Mn ₂ O ₃ e M-ZSM-5
	RCS-CH ₄	Pd	ZSM-5
Ogura <i>et al.</i> ¹⁹	RCS-CH ₄	Pd, In	ZSM-5 e SiO ₂
Ogura <i>et al.</i> ²⁰	RCS-CH ₄	PdCo	ZSM-5
Ali <i>et al.</i> ²¹	RCS-CH ₄	Pd	ZSM-5, SiO ₂ , Y e MOR
Feng e Hall ²²	RCS-isoC ₄ H ₁₀	Fe	ZSM-5
Xin <i>et al.</i> ²³	RCS-C ₃ H ₈	Pt	ZSM-5
Voskoboinikov <i>et al.</i> ²⁴	RCS-isoC ₄ H ₁₀	Fe	ZSM-5

Autor	Reação	Metal	Suporte
Yan et al. ²⁵	RCS-C ₃ H ₈	CuNa CuCe CuLa	ZSM-5
Matsuchima ²⁶	Redução NO + CO Decomposição do NO	Pd	-
Lyubovsky e Pfefferle ²⁷	Oxidação de CH ₄	Pd	α-Al ₂ O ₃
Damiani e col. ²⁸	Decomposição do NO	Pd PdMo MoPd	γ-Al ₂ O ₃
Dorado et al. ²⁹	RCS-C ₃ H ₈	Co e Ni CoAg NiAg	MOR
Zhu <i>et al.</i> ³⁰	Oxidação de CO Decomposição do NO Redução NO + CO	-	Perovskitas (tipo) La ₂ CuO ₄ e La _{2-x} Sr _x CuO ₄
Urquieta-González e col. ³¹	RCS-C ₃ H ₈ RCS-CH ₄	Cu Co	ZSM-5

O emprego desses catalisadores está associado aos diferentes processos de redução do NO. Esses processos para a remoção do NO incluem: redução catalítica seletiva de NO utilizando amônia, CO e/ou hidrogênio, hidrocarbonetos, etc. como promotores e decomposição direta de NO.

2.2 Poluição pelo NO

Os óxidos de nitrogênio, coletivamente conhecidos como NO_x, possuem papel fundamental da química da atmosfera. Os mesmos são emitidos para atmosfera naturalmente, principalmente como o resultado de atividades microbianas no solo e também através de descargas elétricas. Os relâmpagos são reconhecidos como o mecanismo para a produção de nitrogênio fixo na atmosfera, suas descargas aquecem grandes quantidades de ar a temperaturas acima de 2000°C por dissipação de choques de ondas, produzindo quantidades relevantes de NO_x. No entanto, predominantemente, as emissões ocorrem como resultado da atividade humana (tais como, queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa e o uso de fertilizantes), conhecidas como fontes antropogênicas. A tendência da concentração dos NO_x a longo prazo, ainda não foi documentada de forma adequada.

Entretanto, séries históricas de emissões sugerem que um grande aumento ocorreu durante o século XX. Os NO_x também contribuem com os problemas ambientais globais que nosso planeta enfrenta, por exemplo, aquecimento global, diminuição da camada de ozônio e a deposição ácida³².

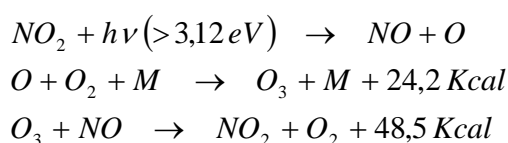
O nitrogênio é o maior componente da atmosfera terrestre, constituindo-se assim a primeira fonte para a formação dos óxidos de nitrogênio, ou NO_x . Sendo este um termo genérico usado para denominar um grupo de gases altamente reativos, cada um deles possuindo nitrogênio e oxigênio em diferentes proporções na sua fórmula química. A maioria dos óxidos de nitrogênio é incolor e sem cheiro. No entanto, o dióxido de nitrogênio (NO_2), considerado um poluente comum, ao se combinar com o material particulado presente no ar pode ser visualizado como uma camada marrom-avermelhada sobre as áreas urbanas (usualmente conhecido pela denominação inglesa, *smog*).

A atmosfera tem como sua maior fonte de contaminação os óxidos de nitrogênio, pois os mesmos têm a habilidade de gerar poluentes secundários através de sua interação com outros contaminantes primários, tais como: moléculas carbonílicas, radicais alcoólicos, etc. Além da geração em automóveis, esses gases são resultantes também da queima de combustíveis fósseis em fontes estacionárias, como: caldeiras industriais, termoelétricas, incineradoras de lixo, gaseificadores, motores e turbinas a gás ou da decomposição de um grande número de produtos orgânicos pela luz ou através de microorganismos em processos de nitrificação (oxidação do íon amônio, NH_4^+ , a nitrato, NO_3^- , em condições aeróbicas) e denitrificação (redução do nitrato a espécies gasosas de nitrogênio em condições anaeróbicas)³³.

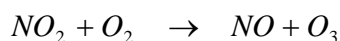
Na fotoquímica da troposfera e da estratosfera, o NO é o principal componente. O mesmo reage com poluentes fotoquímicos como ozônio, formaldeído, hidroperóxidos orgânicos e nitratos de peroxiacila, que são bastantes reativos e possuem meia vida bastante curta. A reação possui energia de ativação baixa gerando mais óxidos de nitrogênio e nitratos orgânicos. O NO_2 formado contribui substancialmente com a formação da chuva ácida. Dentre as reações envolvendo ozônio, as que envolvem clorofluorcarbonos são as mais perigosas já que têm efeito determinante no clima terrestre. A média normal de ozônio na atmosfera está ao redor de 10^{-10} (%v/v) e sua interação química com o NO contribui para sua diminuição. A depleção química do ozônio, em sua grande parte devida aos óxidos de nitrogênio, é um fenômeno prolongado. Tais reações também formam produtos carcinogênicos ao homem³⁴.

Os hidrocarbonetos presentes no ar não reagem entre si sob ação da radiação solar, nem mesmo em uma pequena proporção, porém apresentam alta reatividade a espécies intermediárias como os peróxidos. Essas espécies reagem com poluentes primários: NO, NO₂, O₃ e hidrocarbonetos (HC), segundo 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 entre outros^{35,36}.

O ciclo fotoquímico dos óxidos de nitrogênio se inicia com a luz solar ($\lambda = 3000 - 4600 \text{ \AA}$). A decomposição do NO₂ é iniciada da seguinte forma³⁵:



Até o equilíbrio dinâmico ser alcançado:



Na presença de oxigênio, NO é rapidamente oxidado a NO₂ que é parcialmente responsável pela chuva ácida e a fumaça urbana. Estas têm 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, sofrida pelo NO na atmosfera são ilustradas na Figura 1³⁷, onde é possível observar as várias reações passíveis de ocorrência.

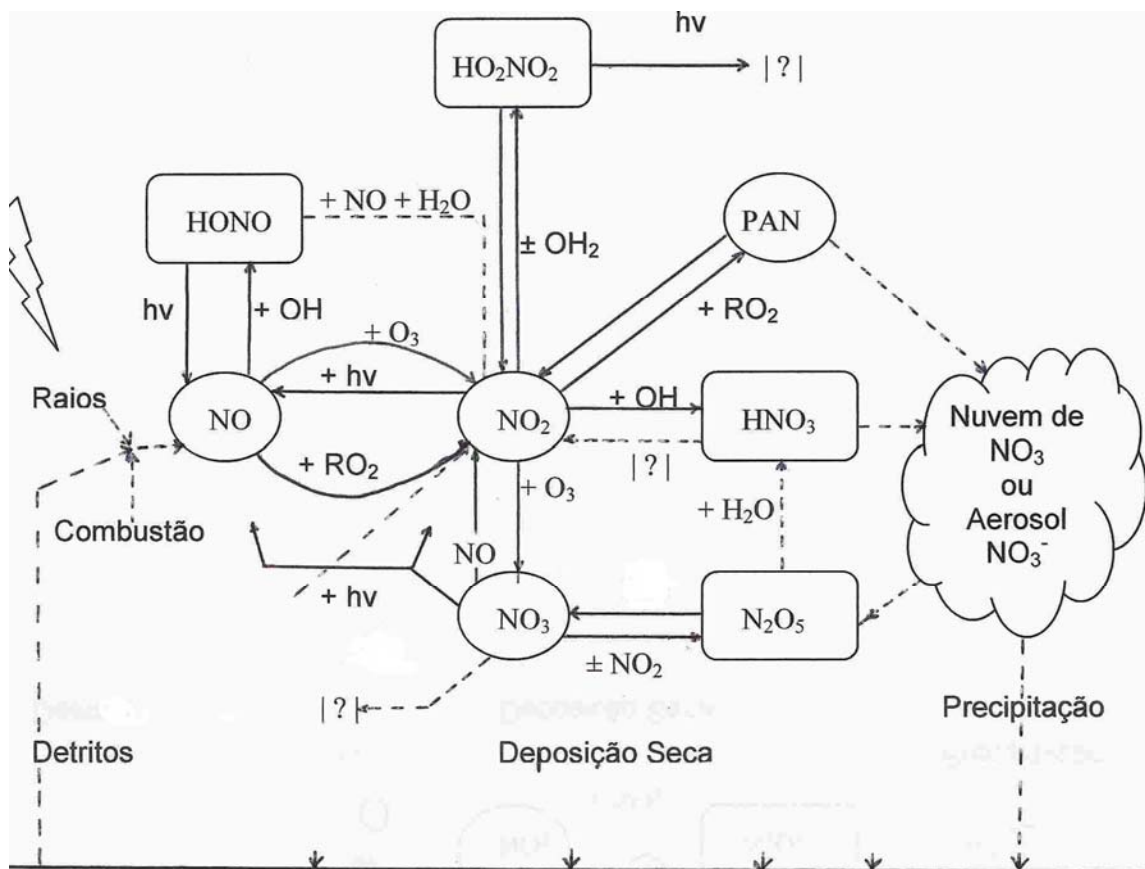


Figura 1: Química do NO na atmosfera superior. Adaptada da ref.³⁷.

2.2.1 Impactos Ambientais e na Saúde dos NO_x

A revolução industrial foi o começo para, os problemas advindos da poluição atmosférica, serem considerados uma questão de saúde pública, já que foi o início do sistema urbano conhecido atualmente. A poluição do ar afeta a saúde da população mesmo quando os níveis medidos pelos órgãos competentes estão dentro dos níveis permitidos pela legislação vigente.

Os dados de poluição ambiental, no entanto, não permitem conclusões diretas dos impactos potenciais em seres humanos e no meio ambiente, pois evidências de efeitos danosos só podem ser fornecidas utilizando organismos vivos, ex. bioindicadores. Estes são organismos que reagem aos efeitos ambientais mudando suas funções vitais e/ou sua composição química e através disso, permitem inferir o estado do meio ambiente. Bioindicadores da poluição do ar, em particular plantas, tem sido amplamente usados em pesquisas científicas sobre os efeitos da poluição atmosférica há muitos anos^{38,39}. Em

países como Alemanha, Áustria e Holanda, alguns métodos são aplicados por autoridades ambientais e empresas no monitoramento rotineiro de instalações industriais e aglomerados urbanos.

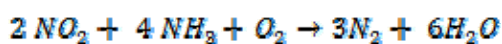
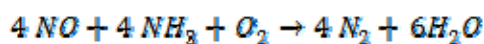
Pesquisadores gregos desenvolveram um índice, que leva em consideração o impacto na saúde humana, baseado no índice determinado pela Agência de Proteção Ambiental Americana – EPA, porém adaptado aos padrões usados na comunidade européia⁴⁰. Estudos conduzidos em Curitiba mostraram que existe uma correlação entre doenças respiratórias em crianças e os níveis de poluentes (O₃, NO, CO, SO₂ e VOC) medidos, portanto há uma profunda relação entre saúde pública e bem-estar e os níveis de poluição do ar⁴¹. Asmáticos e crianças são considerados os maiores grupos de risco para avaliação de sintomas respiratórios. O clima interage com a poluição atmosférica de forma a potencializar seus efeitos quando a relação entre asma e os poluentes atmosféricos é considerada. Altos níveis de oxidantes, material particulado e baixas temperaturas estão relacionados com a taxa de ataques de asma em grandes centros urbanos⁴².

As emissões de poluentes atmosféricos de motores a diesel possuem alto conteúdo de material particulado que são respiráveis; 90% desse material possuem diâmetros menores que 1 µm. Centenas de substâncias químicas incluindo mutagênicos e carcinogênicos são adsorvidos em sua superfície. A fase gasosa das emissões possui substâncias irritantes e tóxicas. Os óxidos de nitrogênio são precursores do ozônio. Uma larga variedade de componentes foi identificada e é provavelmente mutagênica e carcinogênica e logo, contribuem para a exposição total dos seres humanos a estas substâncias danosas do meio ambiente. Exemplos são: benzeno, 1,3-butadieno, formaldeído, nitroarenos (nitro-PAH) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Os nitroarenos são gerados durante a combustão pela nitração dos PAH. Os óxidos de nitrogênio são os fatores limitantes para a formação dos nitroarenos e não a presença de PAH. Salienta-se que os nitroarenos não são tóxicos em si, porém são ativados ao entrar no metabolismo do ser humano⁴³.

2.3 Eliminação dos NO_x

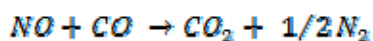
O desenvolvimento de novos catalisadores ou melhorias nos catalisadores existentes requer um conhecimento sólido da química do NO e a função de cada componente presente nestes catalisadores na ativação e na redução do NO para formação de N₂ e O₂. A redução catalítica seletiva dos óxidos de nitrogênio nos efluentes gasosos das indústrias,

principalmente de plantas de ácido nítrico, podem ser seletivamente reduzidas com amônia ou uréia. Este é o processo conhecido pela sigla SCR, do inglês *selective catalytic reduction*. A reação ocorre numa janela de operação pequena, a etapa determinante é a redução do NO ou NO₂ para a formação de N₂. Em geral, amônia líquida é injetada na corrente dos efluentes gasosos antes da reação catalítica ocorrer, usando um sistema bastante sofisticado de distribuição. Os catalisadores mais usados para esta reação são os óxidos preparados através da decomposição térmica de um precursor apropriado ou a impregnação dos suportes. Outros tipos de catalisadores intensivamente usados para esta reação são os metais nobres suportados em óxidos e metais-zeólitas. Esta é a técnica mais utilizada para controlar as emissões dos NO_x. As principais reações que ocorrem durante a redução catalítica seletiva com amônia são:

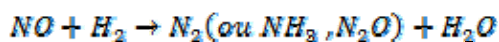


Algumas reações secundárias podem ocorrer e são dependentes da natureza do catalisador, da quantidade de oxigênio presente, da temperatura e da presença de gases ácidos. Os produtos resultantes destas reações são altamente corrosivos e podem destruir os equipamentos da planta industrial. Na ausência de catalisadores a reação, com conversões consideráveis, ocorre em temperaturas elevadas (800 a 900°C) enquanto a oxidação da NH₃ em NO_x ocorre em temperaturas acima de 930°C e a redução cai abruptamente. A reação é muito lenta em temperaturas inferiores a 800°C. Na presença de catalisadores, a temperatura da reação depende da natureza do catalisador e pode estar situada entre 80 e 150°C. No processo é de vital importância manter a razão entre NH₃/NO_x próxima da estequiometria dada pela reação. O excesso de oxigênio reduz a seletividade para formação de N₂ e favorece a formação de N₂O ou até mesmo a oxidação da amônia a NO ou NO₂³⁵.

A redução catalítica do NO na presença de CO ou H₂ foi uma das primeiras possibilidades investigadas sob ótica da eliminação do NO nos efluentes da surdina em automóveis. A reação:



é uma das reações mais importantes que podem ocorrer em conversores catalíticos em automóveis, onde ambos os compostos são poluentes indesejáveis. Devido à presença de algum hidrogênio no efluente gasoso, a reação:



também ocorre. Ambas as reações não podem ser consideradas seletivas pois além da formação do N_2 , há a formação de outros compostos indesejáveis como N_2O ou NH_3 . O oxigênio está sempre presente no efluente gasoso. O excesso de oxigênio devido à adição de ar ou pela queima pobre do combustível dificulta a redução do NO e causa a oxidação concomitante do CO e H_2 pelo O_2 e NO. Apesar do esforço considerável sobre esta reação a existência destas reações secundárias e a dificuldade em desenvolver catalisadores capazes de possuírem alta estabilidade durante longos períodos na presença de H_2O , SO_2 e metais pesados faz com que apenas alguns sistemas catalíticos tenham aplicação prática³⁵.

A redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos é uma das mais promissoras na eliminação do NO, sua maior vantagem é o uso de uma mistura gasosa muito similar com o que se encontra em efluentes gasosos de surdinas. O processo inicialmente foi realizado com Cu suportado em zeólitas de forma independente por dois grupos de pesquisa liderados por: M. Iwamoto, no Japão e W. Held na Alemanha⁴⁴. Estes estudos mostraram que a atividade catalítica do Cu-ZSM-5 poderia ser aumentada se na corrente fosse adicionada pequena quantidade de hidrocarbonetos com excesso de oxigênio. Este tipo de reação gerou diversos estudos com vários tipos de catalisadores (metal-zeólitas, metal-alumina) e hidrocarbonetos (metano, propano, butano)^{16,28,45}.

A decomposição direta do NO representa a solução mais atrativa no controle de emissões gasosas, já que a reação não requer que reagente seja adicionado ao NO saído da corrente dos gases de exaustão, o que potencialmente levaria à formação apenas de N_2 e O_2 . Redutores adicionais tais como hidrocarbonetos, CO, H_2 e amônia, poderiam levar a produção de poluentes secundários. Neste caso, tais poluentes seriam evitados, com exceção da formação de N_2O .

A reação, apesar de termodinamicamente instável com relação à decomposição para formação de seus elementos,



por apresentar energia livre de Gibbs negativa a 25°C , não foi demonstrada em rendimentos consideráveis até o estudo pioneiro feito por Iwamoto e colaboradores⁴⁶. A decomposição do NO sobre metais nobres começa com uma quimissorção dissociativa

seguida na etapa final pela recombinação dos átomos para formar N₂ e O₂. A formação da molécula de oxigênio só ocorre em temperaturas elevadas e para uma decomposição bem sucedida do NO, a dessorção do oxigênio deve ocorrer em temperaturas inferiores a 500°C^{8,37}.

Até o momento, as zeólitas trocadas e/ou impregnadas com metal são os sistemas catalíticos que apresentaram os resultados mais promissores para tal reação.

Na seqüência, são apresentadas algumas categorias de catalisadores estudados para as reações de eliminação do NO.

2.3.1 Metais suportados e óxidos

Muitas pesquisas são relatadas em publicações científicas com relação à eliminação do NO (vide Tabela 2). Os metais nobres foram considerados para esta reação desde o início do século XX⁴⁷. A cinética da reação foi bem fundamentada no trabalho de Amirnazmi *et al.*⁴⁸ pois os mesmos explicaram a decomposição do NO sobre o catalisador Pt/Al₂O₃ com base numa reação em duas etapas resultando na seguinte equação para a taxa reacional,

$$r = Nk[NO]/(1 + aK[O_2]),$$

onde N é o número de Avogrado, k é a constante da adsorção de NO, K é a constante de equilíbrio para O₂, a é o fator de conversão dimensional. Esta equação que é de primeira ordem com relação ao NO e que apresenta o oxigênio inibindo fortemente a reação, está disseminada não apenas em catalisadores de Pt mas também na maioria dos catalisadores de decomposição incluindo os óxidos. Hamada *et al.*⁶ relataram que a prata promovia um aumento na atividade do óxido de cobalto. Este efeito estaria relacionado com a afinidade mais fraca da prata pelo oxigênio e as espécies ativas no catalisador seriam um óxido complexo de Co e Ag. Estudos conduzidos por Damiani e col.²⁸ com catalisadores de Pd e Mo suportados em γ-Al₂O₃ mostraram que N adsorvido forma N₂ enquanto que os átomos de oxigênio envenenam a superfície do catalisador formando óxidos. Nesse trabalho, os autores determinaram as energias de adsorção e dissociação e observaram que a dissociação no catalisador bimetálico Pd-Mo ocorre de forma distinta, do que as referidas nos catalisadores monometálicos correspondentes. A decomposição do NO em óxidos do tipo perovskitas (La₂CuO₄ e LaSrCuO₄) foi estudada por Zhu *et al.*³⁰, e a atividade do óxido que continha Sr foi bem maior do que a do La₂CuO₄ sugerindo que a produção da vacância devida ao oxigênio pela adição de Sr facilita a reação, pois esta

vacância oferece um lugar para a adsorção do NO, e que a espécie ativa adsorvida ($\text{Cu}^{3+}\text{-NO}^{\cdot}$) pode assim se dissociar em N_2 e O_s . O oxigênio superficial (O_s) pode ser dessorvido e o sítio ativo regenerado. Portanto, a vacância de oxigênio tem papel de importância na reação por oferecer o local onde a adsorção do O_2 e NO acontecem. Cabe salientar, porém, que a atividade do LaSrCuO_4 foi modesta (ca. 34%) já que a reação é intrafacial, a qual requer não apenas o sítio ativo que é utilizado para adsorção e dissociação do NO, mas também o ciclo redox do catalisador usado para a dessorção do O_2 . Kapteijn *et al.*¹² em sua revisão sobre catalisadores utilizados para a reação de decomposição do N_2O , relatam que as maiores atividades são reportadas para óxidos de metais de transição do grupo VIII (Rh, Co, Ir, Ni e Fe), CuO e alguns óxidos de metais terra rara, principalmente o La. As energias de ativação aparente variam entre 19,1 e 40,6 kcal/mol. A cinética da reação é proporcional a quantidade de N_2O ou possui uma ordem menor devido à inibição produzida pelo oxigênio. Embora o desenvolvimento da redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos esteja relacionado principalmente com catalisadores zeolíticos, alguns estudos foram conduzidos em outros suportes, como por exemplo SZ (zircônia sulfatada)¹⁷ e misturas físicas de Mn_2O_3 com Metal/Zeólitas¹⁸. Segundo revisão feita por Shelef¹⁵ a maioria dos estudos conduzidos para este tipo de reação utiliza alguns ppm de NO, um hidrocarboneto de cadeia de carbono curta e cada um dos reagentes passando com velocidade espacial baixa na presença de excesso de O_2 . Os catalisadores mais ativos foram aqueles em suportes ácidos (Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2) contendo pequenas quantidade de metais de transição tais como Cu, Pd e Co. O estudo conduzido por Chin *et al.*⁴⁹ com Pd suportado na zircônia sulfatada mostrou que o metal quando em baixas quantidades está presente inicialmente sob a forma de partículas metálicas pequenas e se transforma rapidamente em íons de Pd^{2+} pela mistura reacional. De forma contrastante, em suportes não ácidos as partículas se transformam em aglomerados de PdO, que apresentam maior atividade para a combustão do metano⁴⁹.

Em continuação, uma breve exposição das características das zeólitas é feita.

2.4 O Suporte Zeolítico

A história das zeólitas começou com a descoberta, pelo mineralogista sueco Crönstedt, há 250 anos, de um mineral (a estilbita, $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) que liberava vapor de água quando aquecido sob uma chama. A essa nova família de minerais (aluminossilicatos hidratados), Crönstedt deu o nome de zeólitas, designação derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos* (zeólita: pedra que ferve)^{50,51}.

As zeólitas são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos de fórmula geral $\text{M}_{2/n}\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$, onde n é a valência do cátion M e z pode variar entre 2 (regra de Loewenstein) e infinito. Estruturalmente, as zeólitas são polímeros cristalinos baseados em um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (em geral, SiO_4 ou AlO_4^-). Este tetraedros são chamados de unidades primárias de construção. Os mesmos são ligados pelos seus átomos de oxigênio para formar subunidades (unidades de construção secundárias) e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos. A Figura 2 apresenta alguns tipos de estruturas de zeólitas⁵².

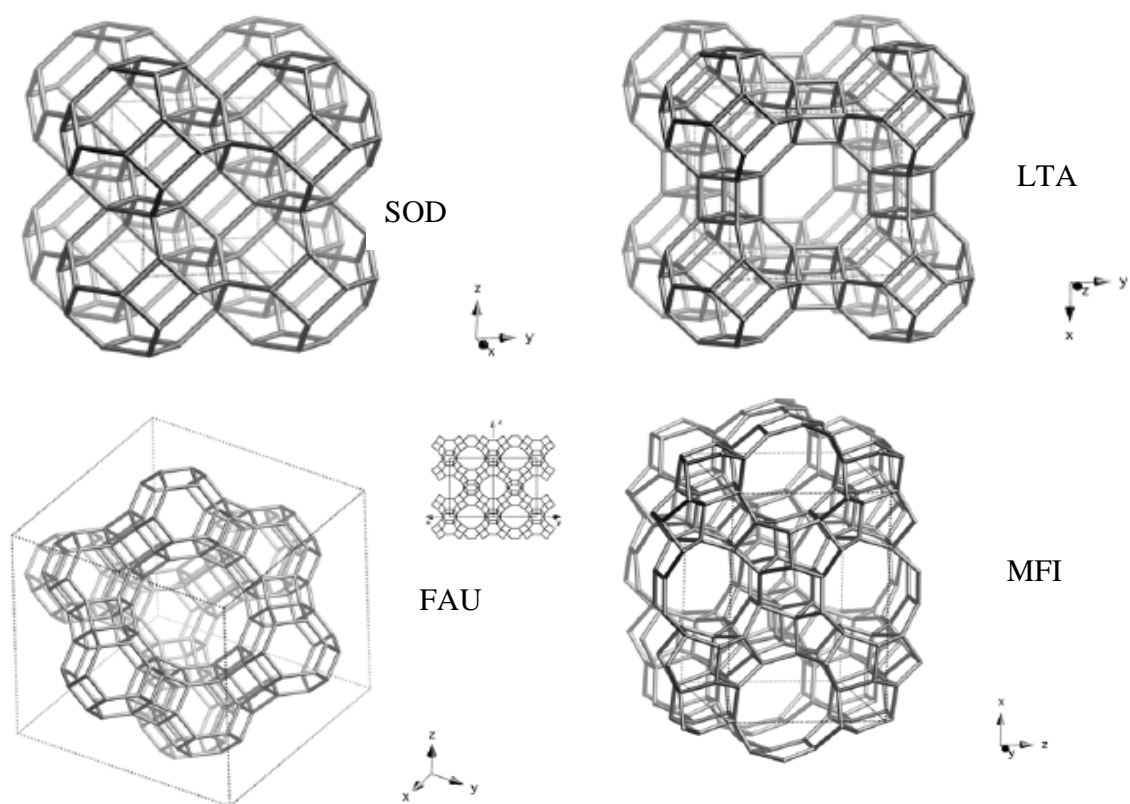


Figura 2: Exemplos de zeólitas com diferentes unidades secundárias de construção.

As zeólitas apresentam um esqueleto cristalino carregado negativamente devido à presença de alumínio, sendo que esta carga é compensada por cátions de fora da rede cristalina, que possuem alta mobilidade, sendo sujeitos à troca iônica. Os diversos tipos de zeólitas sintéticas existentes diferenciam-se entre si pela composição química e pela topologia de sua estrutura tridimensional^{50,53}.

Algumas propriedades físico-químicas que as zeólitas apresentam e que determinam sua aplicação industrial podem ser resumidas da seguinte forma⁵⁰:

- Capacidade de troca iônica é determinada pela presença de 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 de aplicação industrial da capacidade de troca iônica é o uso da zeólita A na formulação de detergentes, substituindo os fosfatos que são nocivos ao meio ambiente.
- 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/ hidrofiliicidade, sendo mais hidrófobas quanto menor for 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. A purificação de gases industriais, através da adsorção de CO₂ e água, é um exemplo de aplicação industrial da capacidade de adsorção.
- Seletividade de forma, as características estruturais das zeólitas, tamanho e distribuição de seus canais variam em uma larga faixa. Assim, se encontra diâmetros de canal que oscilam entre 2,1 Å, caso da sodalita, até o diâmetro 7,4 Å, caso da faujasita. Em função disso, o acesso ao seu interior é limitado pelo tamanho das moléculas reagentes, logo os tipos de reações que podem ocorrer são denominadas: catálise pela seletividade de reagente, seletividade de produto ou seletividade pelo estado de transição.

- Catálise ácida, um sólido ácido é capaz de converter uma molécula básica adsorvida, em sua forma ácida. 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 Brønsted) ou um par de elétrons da molécula adsorvida para a superfície do sólido (chamado de sítios ácidos de Lewis). As zeólitas, em geral, possuem ambos sítios 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, 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 carbânions e têm grande aplicação em química fina.
- Catálise bifuncional, em algumas ocasiões há a possibilidade, através de intercâmbio com cátions que compensam 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 a introdução de 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 realizada utilizando Ti e ocorreu no início dos anos 80 sobre a zeólita ZSM-5 (MFI).

A aplicação industrial das zeólitas a partir da década de 50, quando começaram a ser utilizadas como trocadores iônicos, impulsionou sobremaneira a síntese de zeólitas, a ponto de, atualmente, serem conhecidas mais de 10000 patentes relacionadas com a síntese destes materiais.

A síntese de uma zeólita envolve a preparação de um gel não homogêneo, obtido através da combinação de uma fonte de silício e uma fonte de alumínio em água, sob um pH

básico. De forma complementar, aditivos podem ser adicionados ao gel: cátions alcalinos ou alcalinos terrosos introduzidos como seus óxidos, hidróxidos ou sais; amônia ou sais de amônio, alquilaminas ou compostos alquilamônio e etc. Tais compostos atuam na síntese como fontes de íon OH⁻, como eletrólitos, como contra-íons da rede estrutural formada, ou como agentes direcionadores da estrutura. Adicionalmente a composição da mistura reacional, dois outros fatores são fundamentais para a formação das zeólitas: temperatura e tempo. A cristalização de uma zeólita ocorre geralmente a partir de um gel aquoso. Este gel contém além de fontes de silício e alumínio, vários ânions ou cátions. Em verdade, cada reagente da mistura reacional da síntese contribui para as várias espécies caracterizando o gel e, portanto o produto final.

Tabela 3: Composição da mistura reacional de uma síntese⁵⁰.

Razão molar	Efeito preponderante
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Composição estrutural
H ₂ O/SiO ₂	Velocidade, mecanismo de cristalização
OH ⁻ /SiO ₂	Grau de oligomerização dos silicatos, concentração de OH ⁻
M ⁺ /SiO ₂	Estrutura, distribuição dos cátions
R ₄ N ⁺ /SiO ₂	Conteúdo de alumínio estrutural

A síntese de zeólitas pode ser efetuada através de reagente ou materiais naturais, argilas, cinzas de carvão entre outros. Através da otimização das condições de temperatura, tempo de formação da zeólita, relação molar (SiO₂/Al₂O₃ e Na₂O/Al₂O₃) da mistura reacional de partida, pesquisadores indianos utilizaram a argila diatomácea para sintetizar a zeólita A⁵⁴, Lee *et al.*⁵⁵ sintetizaram a sodalita a partir da montmorillonita pilarizada com Al₂O₃ utilizando método de síntese sólido-sólido pois este resulta em material com cristais menores o que é uma característica atrativa para aplicação como membrana zeolítica ou catalisadores. Argilas também têm sido utilizadas para a síntese de nanotubos de sílica⁵⁶. Akolekar *et al.*⁵⁷ estudaram a possibilidade da obtenção de uma zeólita X com baixo teor de silício a partir de argila, sendo que a zeólita formada mantém a morfologia alongada presente na argila que havia previamente passado por um processo de extrusão.

2.4.1 Mordenita

A mordenita é uma das zeólitas mais ricas em alumínio, apresentando razão Si/Al em torno de 5. Sua estrutura pertence ao sistema cristalográfico ortorrômbico, no grupo espacial *Cmcm*, possuindo parâmetros de cela unitária, $a = 18,13 \text{ \AA}$, $b = 20,49 \text{ \AA}$ e $c = 7,52 \text{ \AA}$, na sua forma sódica.

As Figura 3 e Figura 4 representam a estrutura e o sistema poroso da mordenita, respectivamente⁵⁸.

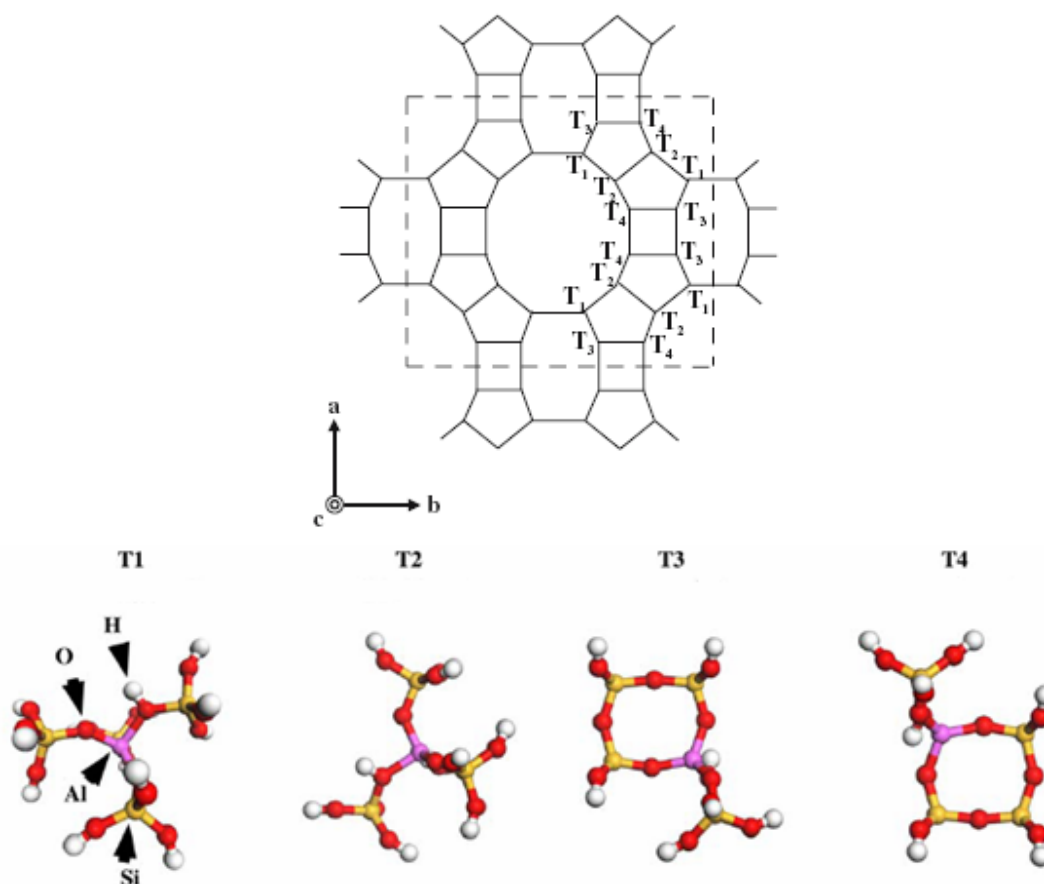


Figura 3: Estrutura da mordenita.

Na Figura 3, cada vértice corresponde a um átomo T (Si ou Al) e cada aresta representa uma ligação T-O-T. Podem ser definidas quatro posições cristalográficas não-equivalentes para T, que diferem entre si pelos ângulos formados nas ligações T-O-T e O-T-O e pelo comprimento da ligação T-O. Em cada cela unitária estão presentes 16 sítios T1, 16 sítios T2, 8 T3 e 8 T4. Os sítios T1 e T2 estão localizados nos anéis contendo 5 átomos de

oxigênio enquanto os sítios T3 e T4 estão nos anéis contendo 4 átomos de oxigênio. Particularmente, os sítios T1 estão direcionados tanto nos canais principais, contendo 12 átomos de oxigênio quanto nos canais com 8 átomos de oxigênio. Os sítios T2 e T4 estão localizados de frente para os canais principais e os sítios T3 estão localizados de frente para os canais contendo 8 átomos de oxigênio⁵⁹.

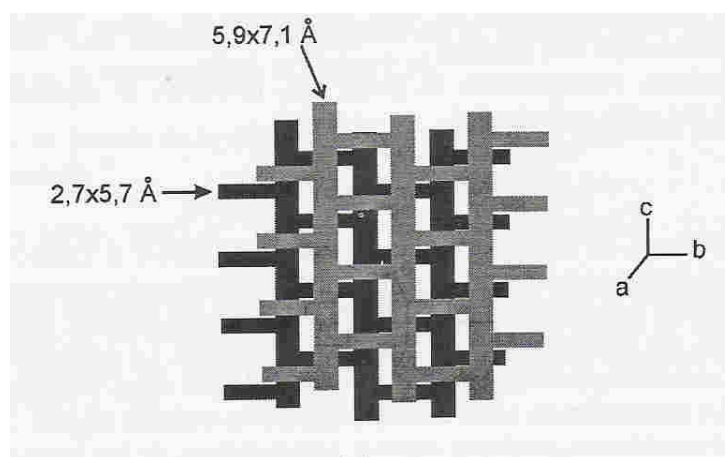


Figura 4: Sistema de poros da mordenita³⁵.

A estrutura porosa da mordenita é constituída por dois tipos de canais (Figura 4); canais principais elípticos, paralelos ao eixo c, formados por anéis de 12 átomos de oxigênio, com abertura de dimensões 7,1 x 5,9 Å e canais secundários, também elípticos, paralelos ao plano formado pelos eixos b e c, constituídos de anéis de 8 átomos de oxigênio, com abertura de dimensões 5,7 x 2,7 Å.

A mordenita é uma das zeólitas mais estáveis química e termicamente, sendo também a que apresenta sítios ácidos mais fortes. Devido a estas propriedades, ela possui importância industrial sendo usada em processos de adsorção seletiva de misturas líquidas ou gasosas e catálise, onde estejam envolvidos meios básicos ou ácidos, altas temperaturas e em reações que necessitem de sítios ácidos fortes^{60,61}.

2.5 Metal - zeólitas

A natureza das zeólitas, o tipo de metal usado, o teor metálico nas zeólitas parecem ser os fatores mais importantes para a reação de decomposição do NO³⁵.

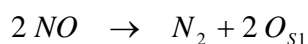
A principal diferença entre os catalisadores suportados em zeólitas e os suportados em óxidos advém da distinção entre a estabilidade térmica dos oxigênios adsorvidos sobre tais catalisadores. Nos óxidos suportados, o oxigênio adsorvido pode existir em altas temperaturas com estabilidade significativa³⁵.

A modificação na relação silício/alumínio causa alteração da acidez, porém como foi estudado por Inui *et al.*⁶² as propriedades ácidas não têm influência direta na decomposição do NO. A mudança na acidez exerce controle indireto devido à modificação na carga local vista pelas moléculas de coordenação dos íons metálicos, exercendo controle no comportamento redox do metal presente e da capacidade de troca catiônica.

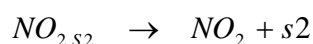
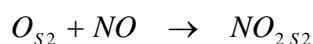
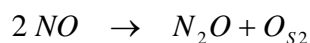
A natureza do sal precursor pode influenciar a atividade catalítica por causa das diferentes dispersões medidas nos catalisadores correspondentes, porém estudos conduzidos por Haneda *et al.*⁶³ mostraram que somente o contra-íon de Cl afeta a conversão do NO a N₂.

Com o intuito de elucidar a adsorção e a dessorção da molécula de NO é necessário entender o mecanismo da reação na superfície do metal. *Ab Initio* estudos conduzidos por Matsubara *et al.*⁶⁴ com orbitais moleculares nas estruturas do NO coordenado a um átomo de Pd mostraram que há duas estruturas em equilíbrio ligadas ao Pd pelo modo de ligação terminal. Uma é 1NOa com o eixo Pd-N-O completamente linear e outra, 1NOb, têm o eixo Pd-N-O formando um ângulo de 128°, que é explicitamente diferente da estrutura 1NOa. Como nesse caso há uma interação repulsiva entre o oxigênio, devido a sua alta eletronegatividade, e o átomo de Pd é rico em elétrons não foi detectado NO coordenado em ponte neste sistema composto por apenas um único átomo de paládio, o qual é o mais simples modelo de sítio de coordenação para a superfície Pd(110).

Shimokawabe *et al.*⁶⁵ em seus estudos concluíram que haveriam dois tipos de sítios na zeólita ZSM-5 (S1 e S2) onde teria lugar a formação das espécies NO_x abaixo de 250°C. Seus resultados sugeriram que o N₂ produzido seria acompanhado pela formação de espécies do tipo -NO₃ adsorvidas no (S1) na decomposição do NO de acordo com as seguinte reações:



enquanto o N₂O produzido seria acompanhado pela formação tanto de espécies adsorvidas do tipo NO₂ quanto de oxigênio, de acordo com as seguintes reações, em outro sítio (S2):



O desproporcionamento do NO, $3 NO \rightarrow N_2O + NO_2$, permanece estável sobre o sítio S2 de formação de N₂O, enquanto a formação do N₂ é dificultada devido ao bloqueio do sítio S1 pelas espécies adsorvidas tipo NO₃ a temperaturas inferiores a 250°C.

Estudos teóricos foram conduzidos por Rice *et al.*⁶⁶ para determinar a estrutura dos seguintes cátions Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Rh²⁺, Ru²⁺ e Zn²⁺ quando incorporados através da troca iônica com a zeólita ZSM-5. Estes pesquisadores determinaram a estabilidade relativa dos cátions M²⁺ em diferentes sítios de troca e a sua estabilidade em relação à redução e a formação MO_x. Dessa forma foi possível entender a desativação do catalisador frente à reação de decomposição do NO. O Cu²⁺ e o Pd²⁺ estão coordenados preferencialmente em diferentes tipos de anéis na estrutura da zeólita. O cátion de Cu em anéis com cinco membros (S5) contendo dois átomos de Al e o de Pd em anéis com seis membros (S6) que estariam localizados nas paredes dos canais sinusoidais da estrutura zeolítica.

Diversas aplicações podem ser feitas utilizando metais suportados em zeólitas tais como, hidroisomerização⁶⁷, hidrogenação de CO⁶⁸ e hidrodesulfurização⁶⁹.

Estudos com catalisadores bimetálicos de Pt-Mo na Al₂O₃, atribuíram ao Mo a maior seletividade a N₂ na redução de NO com CO, sugerindo sinergismo entre os metais⁷⁰. Em reações de hidrotreamento conduzidas com catalisadores bimetálicos NM/Al₂O₃ (NM = Pt, Pd e Ru) foram observadas atividades similares as obtidas com os catalisadores comerciais (CoMo e NiW)⁷¹. Adicionalmente, catalisadores bimetálicos utilizando PdMo suportados na zeólita faujasita tipo Y, mostraram-se ativos na combustão de metano e evidenciaram a influência do Mo, sugerindo que o Mo estaria na esfera de coordenação do Pd⁷². O sistema catalítico contendo Pd e PdW suportado na zeólita Y foi estudado na reação de decomposição direta do NO e os autores observaram que a inclusão do segundo metal, tungstênio, conduz a uma perda de seletividade, favorecendo a formação de N₂O⁷³. Almusaiteer *et al.*⁷⁴ estudando a decomposição do NO em Pd suportado na Al₂O₃ perceberam que o metal favorece a formação de quantidade significativa de O₂, formando

Pd⁺-NO devido ao oxigênio adsorvido a partir da dissociação do NO. Porém, após atingir a saturação na superfície, o mesmo é dessorvido devido à baixa energia de ligação entre o O e o Pd (87 kcal/mol). A dispersão das partículas metálicas e/ou a interação do suporte com o metal influencia a dessorção do oxigênio, facilitando a recombinação entre dois átomos de oxigênio, porém isso induz a perda de atividade do catalisador. O aparecimento da espécie N₂O é atribuído a interação entre as espécies Pd-N e Pd-NO. Gervasini *et al.*⁷⁵ também mostraram que catalisadores de metais M²⁺ (Ru, Rh, Pd e Pt) são, em altas temperaturas, muito ativos na reação de eliminação dos NO_x. Essa performance sugere que há inibição provocada pelo oxigênio, porém como a E_a M-O é baixa, o aumento da temperatura favoreceria a dessorção do O₂ com conseqüente aumento da atividade (>500°C).

Estudos foram conduzidos por Pieterse *et al.*^{76,77} comparando a atividade entre catalisadores de Pd, com teores metálicos parecidos, na zeólita ZSM-5 usando métodos de incorporação metálica distintos. Os resultados mostraram que o catalisador preparado usando o método de troca iônica possui conversão de NO muito superior do que o catalisador preparado usando impregnação incipiente pelo volume de poro⁷⁶. Em catalisadores bimetálicos de PdCo suportados nas zeólitas FER, BEA, MOR e ZSM-5, esse grupo observou que o catalisador suportado na MOR apresenta maior atividade para a reação de redução catalítica seletiva com metano e também na combustão do metano⁷⁷. Os mesmos resultados foram obtidos por Okumura *et al.*⁷⁸ em seus estudos com catalisadores Pd-HMOR e PdHZSM-5. Montes de Correa *et al.*⁷⁹ também compararam Pd suportados em zeólitas (FER, MOR e ZSM-5) e bimetálicos (Pt-Pd) mostrando que o catalisador bimetálico é mais tolerante ao envenenamento, particularmente a 500°C. Estudos com o sistema PdZrO₂ em comparação com PdMOR mostraram que o Pd suportado na mordenita é mais ativo que em zircônia⁸⁰. A desativação promovida pelo vapor de água é provocada pela indução no deslocamento do Pd dos sítios de Al para formar cristais de PdO⁸¹. Chin *et al.*⁴⁹ estudaram o sistema Pd suportado em zircônia sulfatada. A perda de sulfato da estrutura provoca diminuição na atividade do catalisador, apesar de inicialmente esse material possuir atividade comparável ao suporte zeolítico. Ante ao exposto anteriormente, catalisadores de Pd no suporte zeolítico mordenita tornam-se interessante para o estudo da reação de decomposição direta do NO pois o sistema foi pouco estudado nesta reação. E os catalisadores bimetálicos ganham interesse já que a adição de um segundo metal pode melhorar e/ou modificar as propriedades catalíticas do Pd.

3. Parte Experimental

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais desenvolvidos no laboratório K108 do Instituto de Química da UFRGS*, os materiais e os métodos para a realização deste trabalho.

3.1 Suportes

O suporte utilizado nesse estudo foi a zeólita mordenita sintetizada pelo Laboratório de Química Ambiental – LAQAM da URI – Campus Erechim e uma mordenita comercial (CBV 10 A) fornecida pelo ITQ- Valência –Espanha. A mordenita sintetizada foi preparada pelo método padrão da IZA em distintos procedimentos: a) utilizando como fonte de alumínio, o aluminato de sódio e como fonte de silício, a sílica Aerosil (Degussa) e b) empregando uma argila natural (denominada MINA) como fonte alternativa de Al e Si.

Partiu-se de um gel de síntese com a seguinte composição⁵⁰: $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$. Uma solução contendo 10 g de H_2O e 2,064 g de NaOH foi preparada. Adicionou-se a esta solução 3,575 g de aluminato de sódio. Em seguida adicionou-se 161,25 g de H_2O seguida da adição de 24,80 g de SiO_2 . Manteve-se o gel sob agitação por 30 minutos. O gel assim preparado foi colocado em autoclaves de aço inoxidável revestido internamente com Teflon (60mL de capacidade). A temperatura de cristalização empregada foi de 175 °C sob agitação. Variando a fonte de alumínio empregou-se a argila natural. Utilizou-se 5,826 g de argila (no lugar do aluminato de

* Os experimentos realizados fora do instituto de química da UFRGS estão discriminados no texto.

sódio), e completou-se com 21,46 g de SiO₂ para atingir a mesma composição do gel seguindo-se após o mesmo procedimento de síntese descrito anteriormente.

As zeólitas empregadas como suportes foram denominadas: MOR-CBV10A (comercial), MOR-IZA (síntese padrão) e MOR-ARG (síntese empregando argila).

3.2 Preparação dos catalisadores monometálicos

Incorporação de Pd

Os suportes foram pré-tratados¹ a 400 °C durante 5 h com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Antes de chegar à temperatura desejada os mesmos passaram por dois patamares nas temperaturas de 150 °C e 300 °C durante 1 h em cada um deles. O Pd foi incorporado aos suportes através de troca iônica com solução de Pd(NO₃)₂ 0,8 mmol.L⁻¹ com uma relação sólido/solução igual a 30 g.L⁻¹ a 50 °C durante 36 h. O material foi filtrado, lavado com água deionizada, seco em estufa a 100 °C por 24 h e calcinado a 400 °C sob fluxo de ar sintético durante 5 h. Este método foi adaptado de Aylor *et al.*⁸².

Incorporação de Cu

A troca iônica com o cobre foi realizada usando uma solução de Cu(NO₃)₂ 12 mmol.L⁻¹ com relação sólido/suporte igual a 16,7 g.L⁻¹ sob agitação a temperatura ambiente durante 24 h, em seguida se adicionou NH₄OH (3 mol.L⁻¹) até alcançar pH 7 e deixou-se sob agitação por mais 1 h. Após filtração, lavagem com água deionizada, o catalisador foi seco em estufa a 100 °C por 24 h e calcinado a 400 °C por 5 h^{8,83}.

Incorporação de Mo

A impregnação de molibdênio foi realizada através da reação fotoquímica usando lâmpada de Hg. O comprimento de onda ficou limitado pelo vidro Pyrex a 220 nm. [Mo(CO)₆] (0,1666 g) foi solubilizado em 50 mL de hexano seco com 3,0 g do suporte em atmosfera de argônio. Monitorou-se a banda de estiramento de CO em 1989 cm⁻¹ até a mesma permanecer constante. O sólido foi filtrado, lavado com hexano, seco a vácuo a 450 °C por 2 h e reduzido a 300 °C por 2 h.

¹ Os suportes passaram por pré-tratamento para eliminação de moléculas de água e de contaminações devido a moléculas contendo carbono presentes no ambiente do laboratório.

3.3 Preparação dos catalisadores bimetálicos

Incorporação de Pd e Cu

Os catalisadores bimetálicos de Pd e Cu preparados seguiram o mesmo procedimento acima detalhado porém o PdCuTS, onde TS significa troca seqüencial, se fez primeiro a troca com o Pd seguida da troca com o Cu. O catalisador PdCuTC (TC significa troca conjunta) sofreu a troca com as soluções de nitrato de paládio e cobre simultaneamente mas não sofreu ajuste de pH.

Incorporação de Pd e Mo

Para os catalisadores bimetálicos de Pd e Mo também foram feitos dois procedimentos, no MoPd primeiro se realizou a impregnação do Mo e em seguida a troca iônica com o Pd. Seguindo então os mesmos procedimentos de filtração, lavagem, secagem e calcinação. Para o PdMo primeiramente foi realizada a troca iônica com Pd seguida da impregnação do Mo.

3.4 Caracterização dos Catalisadores

O conhecimento das propriedades dos catalisadores é de fundamental importância para a avaliação de seu desempenho em uma reação. Para tanto é necessária a sua caracterização utilizando variadas técnicas que fornecem informações a respeito de sua textura, de sua composição química e etc. Neste estudo foram utilizadas algumas técnicas e os fundamentos teóricos destas são apresentados em anexo.

Os catalisadores preparados bem como os suportes foram caracterizados pelas seguintes técnicas complementares.

3.4.1 Difração de raios-X

As análises foram realizadas no Instituto de Geociências da UFRGS em um difratômetro Siemens D5000, radiação Cu ($K\alpha$) $\lambda = 1,5403 \text{ \AA}$, corrente de 35 mA e faixa de varredura

(2 θ) entre 2 e 65°. Para o cálculo de cristalinidade foram feitos difratogramas do suportes zeolíticos junto com os dos catalisadores preparados.

3.4.2 Análise Química

A composição química dos sólidos foi determinada por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Utilizou-se um equipamento de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado Perkin-Elmer Optima 2000DV para os seguintes átomos Na, Pd, Mo, Cu e Al. As amostras foram dissolvidas em HCl:HNO₃ (6:2) a 110 °C.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

Em nosso estudo as micrografias foram obtidas em um equipamento JEOL modelo JSM 5800 com tensão 20 kV. Previamente a análise as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 2 h e metalizadas com uma camada de ouro. Esta análise foi realizada na PUCRS.

3.4.4 Análise Textural

As áreas específicas superficiais dos sólidos previamente degasificados a 400°C por 12h, sob vácuo foram determinadas utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) com a técnica de multipontos usando o instrumento Gemini Micromeritics do laboratório K106 do IQ/UFRGS e Quantachrome N2200 do LAQAM (URI – campus Erechim) usando como molécula sonda N₂.

3.4.5 Redução a Temperatura Programada

Os experimentos de redução à temperatura programada (RTP) foram conduzidos em um equipamento SAMP3 usando um detector de condutividade térmica. As amostras foram pré-tratadas a 400 °C, taxa de 5 °C.min⁻¹ e fluxo de 30 mL.min⁻¹ em argônio por 1 h.

Resfriou-se a temperatura ambiente e realizou-se as análises com variação até 500 °C, taxa de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de 30 mL.min⁻¹ em uma mistura de 1,74% de hidrogênio em argônio.

3.4.6 Dessorção de NO a Temperatura Programada

Os experimentos conduzidos neste trabalho foram realizados em um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers – Prisma) acoplado a um sistema analítico Quadstar usado para selecionar e armazenar as diferentes intensidades das massas em função da temperatura. As análises foram realizadas no Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da UFRJ. As amostras foram pré-tratadas a 300 °C por 3h com hidrogênio, seguida de purga com hélio por 30 minutos, e esfriada até temperatura ambiente. A adsorção foi realizada com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de 500 ppm de NO em hélio até o sinal estabilizar no detector de massas. Em seguida, mudou-se o gás para hélio com fluxo 50 mL.min⁻¹ e quando o sinal mostrou-se estável, iniciou-se o aquecimento até 500 °C com taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹.

3.4.7 Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis

As amostras foram analisadas com espectrofotômetro Cary 500, utilizando como referência BaSO₄. A linha de base dos espectros foi corrigida com os suportes dos catalisadores e as análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

3.4.8 Infravermelho com transformada de Fourier de CO e NO

As amostras com aproximadamente 40 mg foram tratadas com ar a 300 °C e posteriormente com hidrogênio à mesma temperatura. Esfriou-se sob vácuo até temperatura ambiente e em seguida, foram dosadas 5 Torr de CO ou 5 Torr de NO. Após alguns minutos de exposição, obtiveram-se os espectros. A cela foi evacuada e obteve-se um novo espectro para observar a estabilidade das bandas. Em todas as amostras foram realizadas primeiro a adsorção de CO, repetiu-se então o tratamento de oxidação e redução e fez-se a adsorção de NO. As análises foram realizadas em um espectrômetro

fabricado pela NICOLET modelo 20 DXB com resolução de 4 cm^{-1} na Planta Piloto de Química (PLAPIQUI) na Universidad Nacional del Sur, Bahia Blanca, Argentina.

3.4.9 Quimissorção de Hidrogênio

As amostras foram secas sob vácuo a temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Em seguida, realizou-se a redução com 10% de H_2 em argônio a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ por 1 h. Após vácuo na temperatura de redução fez-se as isotermas de H_2 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o método dinâmico. Uma monocamada de H_2 adsorvida na superfície metálica tem uma relação de 1 átomo de metal por molécula de hidrogênio. O equipamento utilizado foi Micromeritics ASAP 2000. As análises foram realizadas no Núcleo de Catálise do Programa de Engenharia Química da UFRJ.

3.5 Testes Catalíticos

Os catalisadores preparados foram avaliados frente à reação de decomposição direta do NO. Os experimentos foram conduzidos em um reator de leito fixo com fluxo contínuo de 500 ppm de NO em argônio mantendo a velocidade espacial em 15000 h^{-1} . Previamente a reação os catalisadores foram reduzidos a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. A decomposição do NO foi avaliada em uma faixa de temperatura entre $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Os gases efluentes foram analisados em um espectrômetro de infravermelho MB-100 – BOMEM equipado com uma célula de gás de múltiplas reflexões (7,0 m de caminho ótico e volume de 2,1 L). As bandas de estiramento do NO, NO_2 e N_2O a $1955 - 1790 \text{ cm}^{-1}$, $1658 - 1565 \text{ cm}^{-1}$ e $2266 - 2159 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, foram monitoradas. Para calcular a conversão a partir dos dados coletados com o IV, um método⁸⁴, usando valores das absorbâncias medidas, foi utilizado para a determinação da concentração de NO na entrada da célula de gás (saída do reator). Os ensaios foram realizados em triplicata. Depois de cada teste, os catalisadores foram submetidos a um processo regenerativo que consiste na ativação por 3 h a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, redução a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com o estudo dos catalisadores preparados de acordo com os procedimentos descritos no capítulo 3. Os resultados são mostrados na seguinte seqüência: Pd suportado em mordenita com diferentes formas de preparação e com diferentes teores de metal, Pd e Cu suportados na mordenita CBV 10A e Pd e Mo suportados na mordenita CBV 10A.

4.1 Paládio suportado em mordenita

Três mordenitas foram utilizadas nesta seção: a mordenita comercial CBV 10A, a mordenita obtida a partir da síntese padrão utilizando reagentes convencionais e a mordenita sintetizada a partir de argila como fonte de Al e Si.

4.1.1 Mordenita Comercial CBV 10A

O início dos estudos ocorreu com a caracterização da zeólita mordenita comercial CBV 10A através da composição química de sua estrutura por meio da análise da espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), esta técnica é semi-quantitativa,

porém como os níveis de Si e Al são bastante elevados em zeólitas, é possível a obtenção de valores representativos da realidade da amostra⁵⁰.

Através dos dados apresentados na Tabela 4 abaixo foi calculada a relação Si/Al (aproximadamente 7) para a mordenita comercial CBV 10A. A composição molar de Na nessa mordenita é 4,49%, o que equivale a um percentual em peso de 4,77%.

A área específica superficial foi determinada através das isotermas de adsorção de nitrogênio, utilizando o método BET e o valor encontrado foi 358 m²g⁻¹.

Tabela 4: Composição molar da zeólita mordenita comercial CBV 10A.

Elemento	At* (%)
O	50,65
Na	4,49
Al	5,69
Si	39,17
Total	100

*obtida por EDS

A caracterização da mordenita comercial CBV 10A empregando a técnica de difração de raios-X foi realizada para verificar se o padrão de difração seria compatível com a zeólita mordenita, o que de fato ocorreu, como pode ser visto pela comparação com os dados padrão dos valores de posição ($2\theta;d$) e intensidade relativa (I/I_0), encontrados na literatura para a amostra comercial utilizada são apresentados na Figura 5 e na Tabela 5⁸⁵.

A zeólita comercial CBV 10A neste estudo foi utilizada como padrão para comparação com as zeólitas sintetizadas (MOR-IZA e MOR-ARG) e por isso sua cristalinidade foi considerada como sendo de 100%.

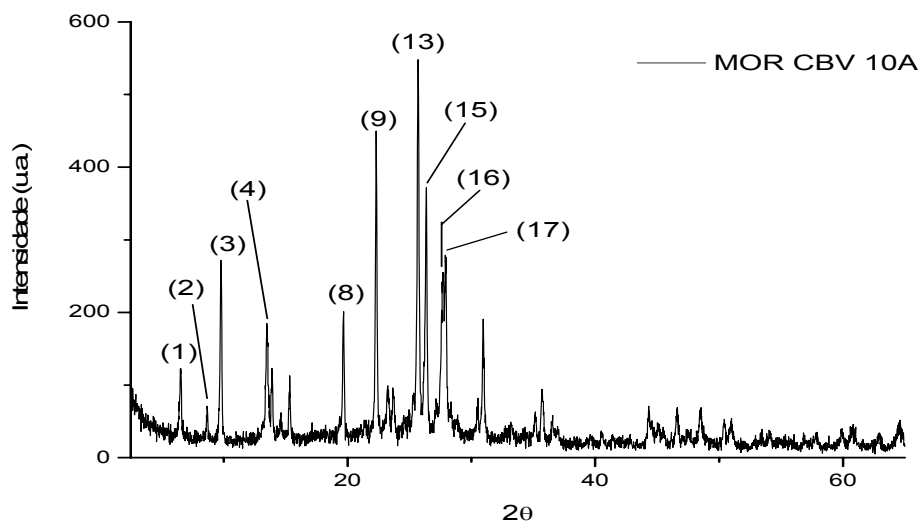


Figura 5: Difratoograma da mordenita comercial CBV 10A

Tabela 5: Comparação dos valores de difração de raios-X tabelados⁸⁵ e os obtidos para a zeólita mordenita.

MOR					
Picos assinalados na figura 5	2θ (tabelado ⁸⁵)	2θ (CBV 10A)	d (Å)	(h,k,l)	I/I ₀
1	6,50	6,52	13,581	110	MF
2	8,61	8,66	10,265	020	F
3	9,76	9,78	9,055	200	F
4	13,44	13,5	6,584	111	F
	13,82	13,9	6,402	130	M
	14,58	14,62	6,071	021	FR
	15,29	15,34	5,792	310	FR
8	19,59	19,68	4,527	330	M
9	22,18	22,32	4,004	150	F
	23,14	23,24	3,840	241	M
	23,62	23,66	3,764	002	FR
	25,18	25,36	3,534	022	FR
13	25,61	25,70	3,476	202	MF
	26,02	26,00	3,422	060	FR
15	26,23	26,36	3,395	350	F
16	27,65	27,20	3,223	511	F
17	27,85	27,90	3,201	530	M

Onde: MF = Muito Forte, F = Forte, M = Médio, FR = fraco e as intensidades relativas : MF = 60-100 F = 40-60 M = 20-40 FR = 0-20

A síntese realizada para obtenção dos suportes zeolíticos mordenita utilizados neste estudo seguiu dois procedimentos distintos como descrito anteriormente na parte experimental deste trabalho. No que segue, são apresentados os resultados obtidos para a síntese com os reagentes-padrões IZA.

4.1.2 Mordenita sintetizada MOR-IZA

Os difratogramas de raios-X do material sintetizado utilizando a adição de semente estão representados na Figura 6. Os picos principais estão assinalados e descritos na Tabela 6. A comparação dos picos obtidos com os tabelados indica que se trata da fase zeolítica da mordenita.

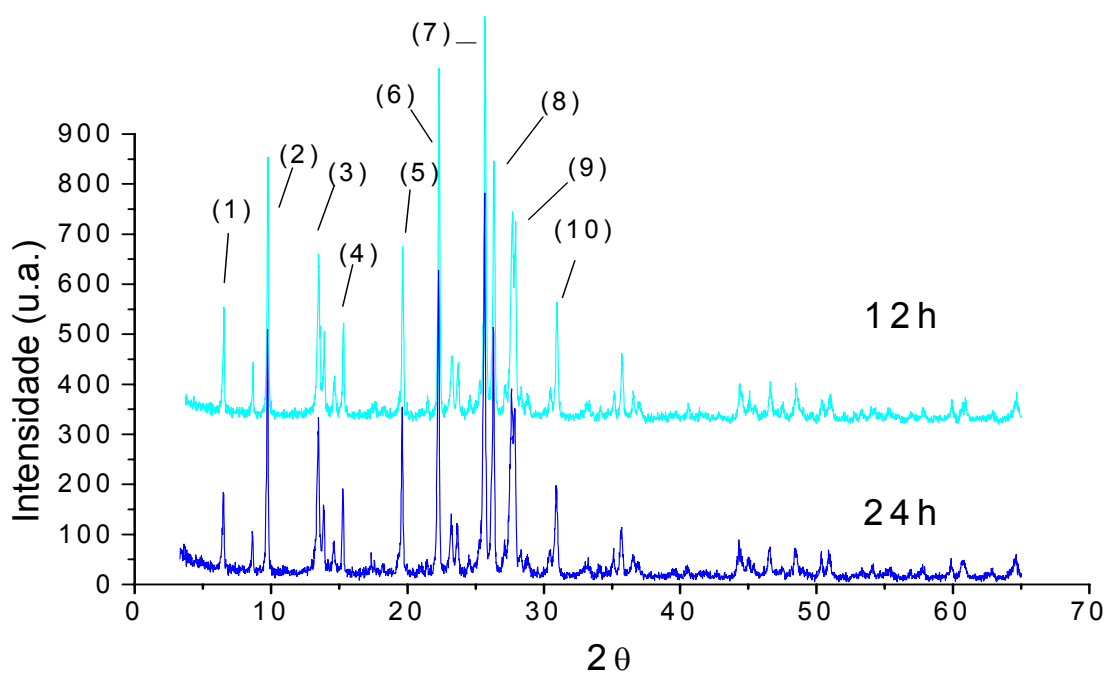


Figura 6: Difratogramas de raios-X do material preparado com adição de semente.

Tabela 6: Posição e intensidade dos picos de DRX sintetizados pelo reagente padrão IZA

MOR				
Picos	2 θ (tabelado)	2 θ (IZA)	(h,k,l)	I/I ₀
1	6,51	6,57	110	MF
2	9,77	9,45	200	F
3	13,45	13,29	111	M
4	15,30	15,48	310	FR
5	19,61	19,53	330	M
6	22,20	22,20	150	M
7	23,16	23,36	241	FR
8	25,63	25,77	202	MF
9	26,25	26,25	350	M
10	27,89	27,93	530	M

Onde: MF = Muito Forte, F = Forte, M = Médio, FR = fraco e as intensidades relativas: MF = 60-100 F = 40-60 M = 20-40 FR = 0-20

Os difratogramas de raios-X da mordenita comercial CBV 10A e do material sintetizado foram utilizados para o cálculo de cristalinidade e verificou-se que o material preparado possui cristalinidade mais elevada que a zeólita comercial. Os dados de área específica superficial (BET) foram obtidos pela adsorção de N₂ e são apresentados em conjunto na Tabela 7.

Tabela 7: Áreas específicas superficiais e cristalinidade da MOR-IZA.

MOR-IZA	Área específica superficial (m ² g ⁻¹)	Tempo de Cristalização (h)	Cristalinidade* (%)
Com adição de semente	361	12	113
	334	24	116

*Cristalinidade calculada usando a razão da soma das área dos 5 picos da amostra preparada (2 θ = 10,8; 20,6; 23,2; 26,6 e 27,3) com os mesmos picos da mordenita CBV 10A e multiplicados por 100.

4.1.3 Mordenita sintetizada MOR-ARG

De forma a avaliar a viabilidade do uso de argilas para a síntese de zeólitas foram realizadas as análises: química e mineralógica. A Tabela 8 mostra os dados de caracterização da argila empregada na síntese da mordenita denominada MOR-ARG. Observa-se que a argila é essencialmente uma caulinita e que possui alto teor de Si e Al,

sendo assim indicada para a síntese de zeólitas. Observa-se também que possui pequenas quantidades de vários metais compensadores de carga que poderão influenciar no processo de síntese.

Tabela 8: Caracterização da Argila Mina

Análise Química (%)		Análise Mineralógica (%)	
SiO ₂	54,45	Caulinita	79
Al ₂ O ₃	34,33	Mica	4
Fe ₂ O ₃	1,43	Quartzo	12
MgO	0,09	Gibbsite	5
MnO	0,01		
CaO	0,09		
K ₂ O	0,21		
Na ₂ O	0,05		
P ₂ O ₅	0,04		
Zr (ppm)	785		

*O total percentual da análise química soma ~ 90,7%, os ~ 9,3% restantes são atribuídos a H₂O.

O difratograma de raios-X da argila natural está representado na Figura 7, onde se comprova a presença de caulinita, mica, gibbsite e quartzo.

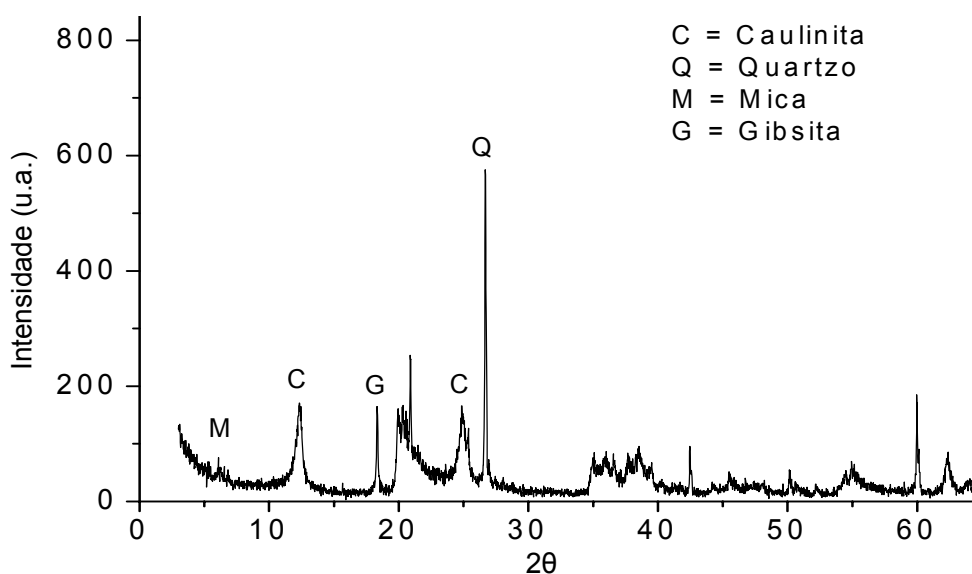


Figura 7: Difratoograma da Argila natural Mina.

A caulinita possui estrutura lamelar formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 onde cada camada consiste de uma folha de tetraedros de Si e uma folha de octaedros de Al, com espaçamento basal de aproximadamente 7,0 Å⁸⁶.

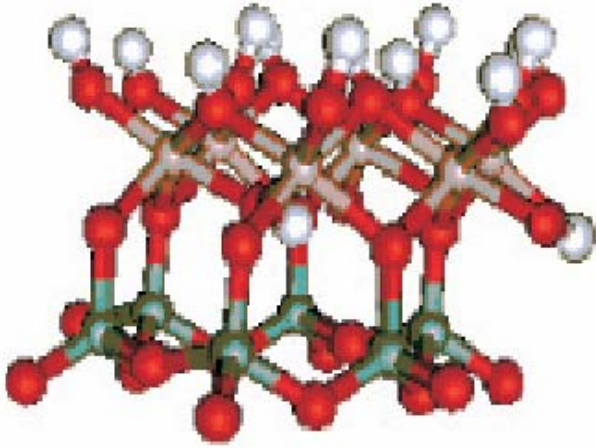


Figura 8: Estrutura da caulinita⁸⁷.

A Figura 9 e a Tabela 9 apresentam os resultados do material preparado empregando a argila natural com adição de semente. A formação do material é acompanhada através da técnica de difração de raios-X e é possível a observação da fase zeolítica mordenita.

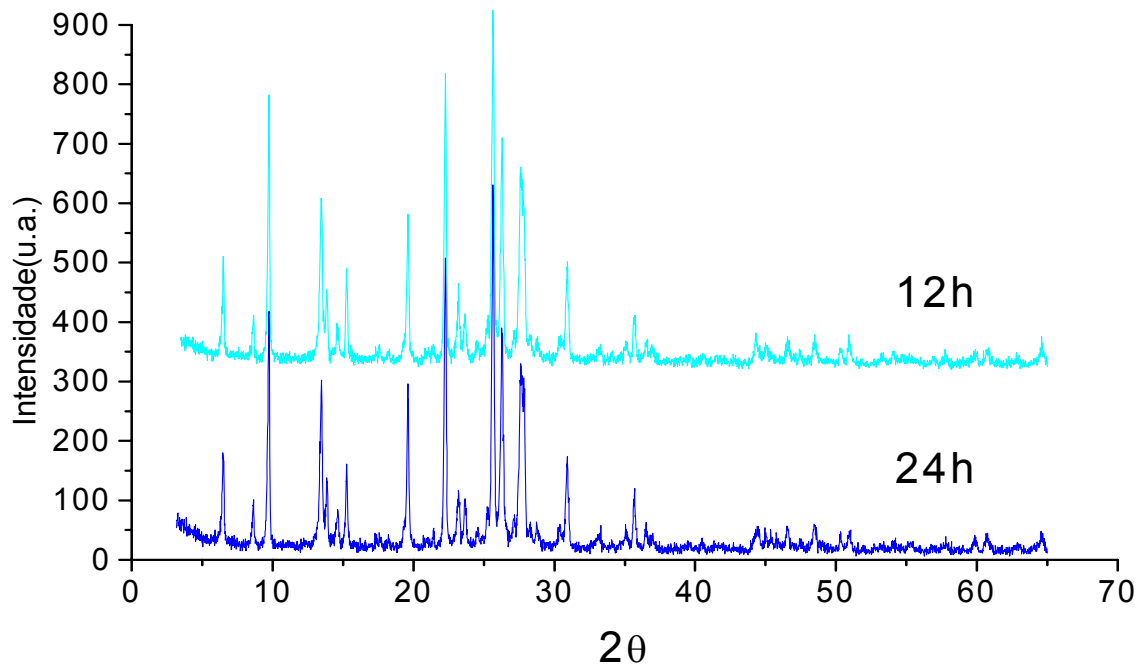


Figura 9: Difratoograma da mordenita sintetizada a partir da argila natural com adição de semente

Tabela 9: Áreas específicas superficiais, cristalinidade e acidez da zeólita MOR-ARG

MOR-ARG	Tempo de cristalização (h)	Área específica superficial (m^2g^{-1})	Cristalinidade (%)	Relação Si/Al
Com adição de semente	12	315	80	21
	24	331	72	21

A formação da fase zeolítica mordenita pode ser observada com apenas 12 horas de síntese, o que mostra que este tempo de cristalização é suficiente para sua obtenção. A argila em sua forma natural apresenta sua forma lamelar, mantendo a união entre os grupos SiO_4 e AlO_4 , o que facilitou a incorporação do Al na estrutura que estava sendo formada e favoreceu a fase zeolítica mordenita.

A Figura 10 apresenta as micrografias do material de partida, argila natural, e o produto obtido com 24 h de cristalização e a adição de semente. Efetivamente, observam-se cristais com duas morfologias diferentes: a argila, com suas lamelas e a mordenita, com cristais de forma acicular que lhe são característicos.

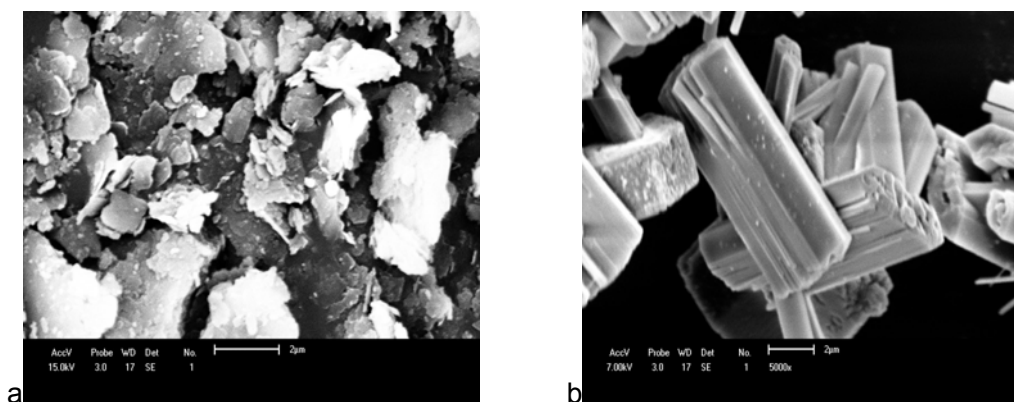


Figura 10: Micrografia eletrônica de varredura: a) argila natural b) mordenita (MOR-ARG).

Pode-se observar que a argila natural mostrou-se ser uma promissora fonte de Si e Al para a síntese da zeólita mordenita.

4.1.4 Incorporação de Pd

Os catalisadores preparados apresentam padrões de difração de raios-X concordantes com a topologia da zeólita mordenita e observa-se que o processo de impregnação de paládio não afetou a integridade da estrutura zeolítica. A perda da cristalinidade poderia ser evidenciada pela elevação na linha de base, na região compreendida entre $2\theta = 10 - 40^\circ$, ou pelo aumento no ruído da linha de base.

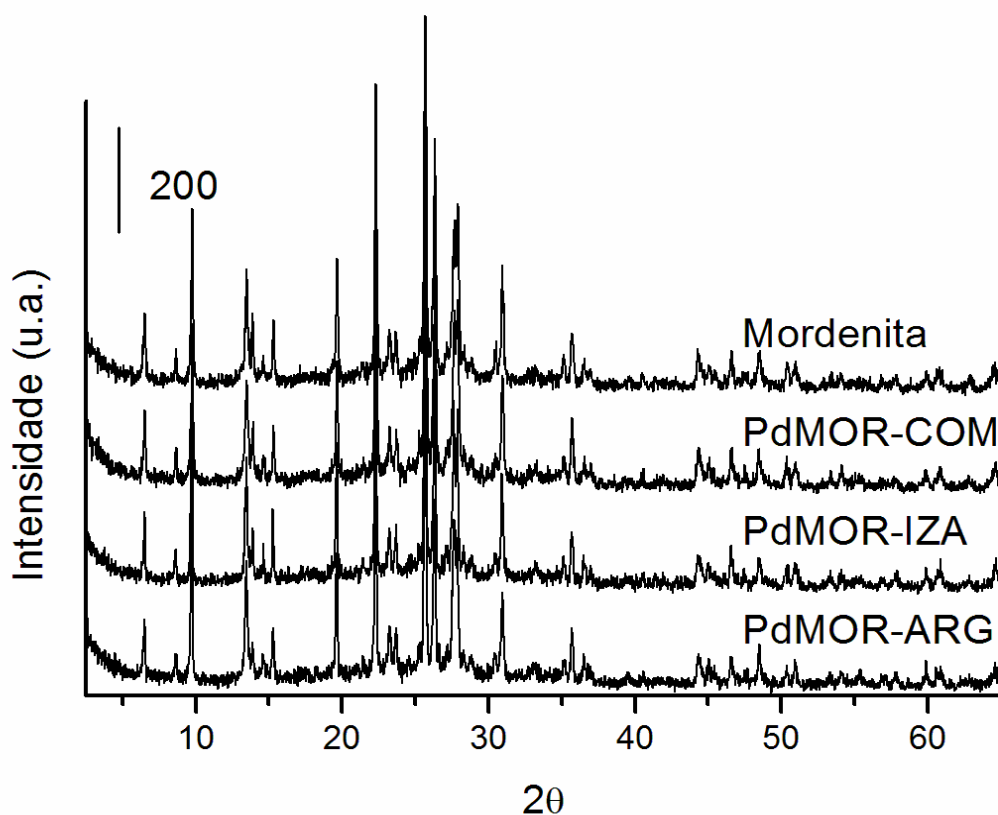


Figura 11: Difratoogramas de raios-X dos materiais antes e após a impregnação de paládio

A cristalinidade dos catalisadores preparados, PdMOR-COM, PdMOR-ARG e PdMOR-IZA, é apresentada na Tabela 10.

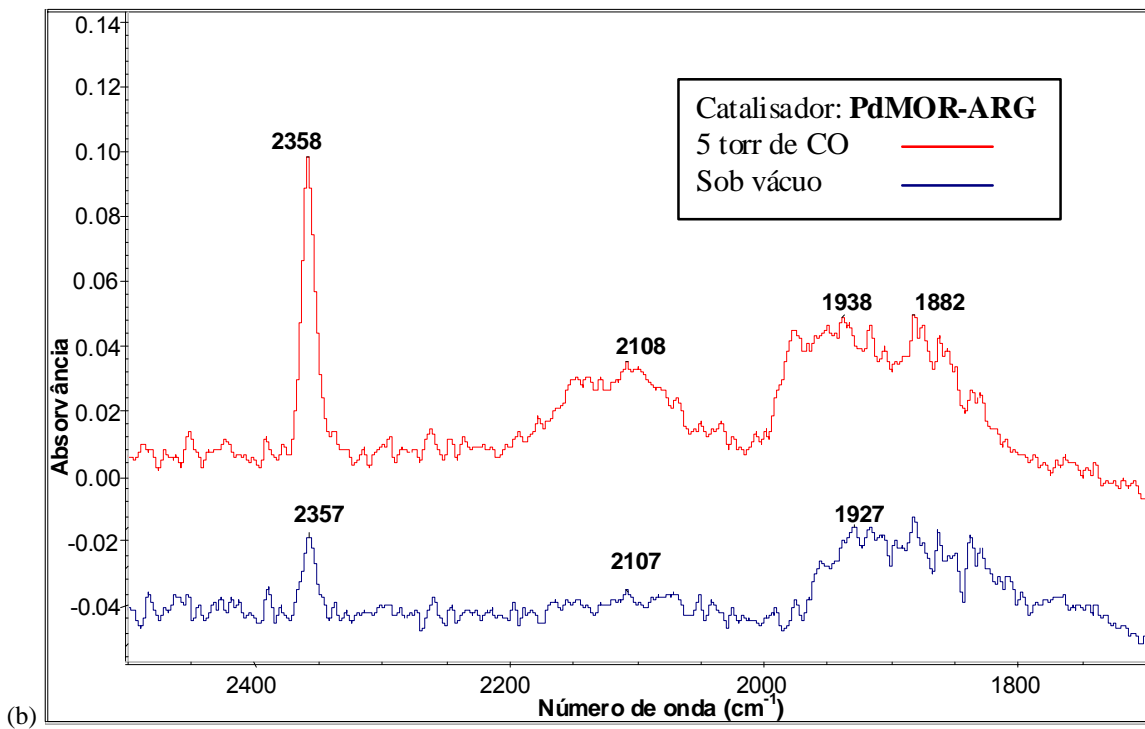
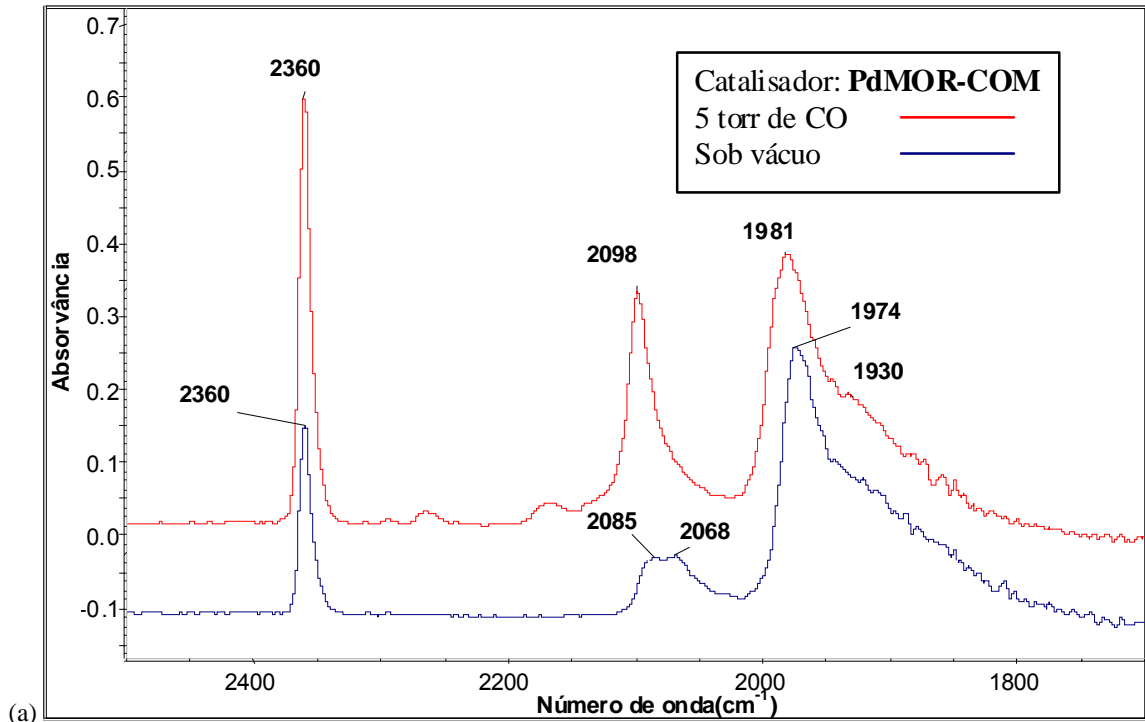
A análise química dos materiais apresentada na Tabela 10 mostra a quantidade de Pd incorporada e os teores de Na e Al para os catalisadores. Observam-se teores similares de Pd, entretanto a amostra comercial possui um maior teor de Al. As zeólitas que sofrem troca iônica para incorporar o metal Pd são mais estáveis em presença de vapor de água nas misturas reacionais ou produtos de reação formados⁸⁸.

Tabela 10: Análise Química e cristalinidade dos catalisadores de Pd.

Catalisadores	Pd*	Na*	Al*	Pd/Al (molar)	Cristalinidade (%)
PdMOR-COM	0,77	2,85	4,14	0,05	82
PdMOR-IZA	0,72	3,31	2,70	0,07	80
PdMOR-ARG	0,76	3,29	2,44	0,08	76

*% peso

O estudo de adsorção da molécula de monóxido de carbono sobre os catalisadores dá informação sobre a adsorção localizada em sítios específicos do metal e do suporte e as interações intermoleculares. A frequência de estiramento C-O, se torna menor quando a ligação entre o átomo de carbono e o átomo do metal fica mais forte. Um importante elemento para determinar a força da ligação metal-carbono é a extensão de retrodoação dos elétrons do metal para o orbital π^* da molécula de CO adsorvida. Sheu *et al.*⁸⁹ apud Sheppard e Nguyen, em um trabalho de revisão, afirmam que as frequências de estiramento CO menores são devidas a CO em ponte e, portanto as frequências maiores são assinaladas à molécula de CO linear no átomo do metal. O caráter π da ligação M-CO é maior quando o número de oxidação do metal coordenado à molécula de CO é maior devido ao aumento na retrodoação dos elétrons do metal, o que gera redução na frequência de estiramento do CO⁹⁰. Dicarbonilas com localização em sítios específicos são típicas de sistemas zeolíticos, podendo aparecer em frequências elevadas (2197 a 2215 cm^{-1}) no caso de espécies $\text{Pd}^{+3}(\text{CO})_2$ ^{82,91}. Os fatores decisivos para sua formação são: (1) o raio dos cátions e (2) a dimensão do anel formado pelos oxigênios nos canais da zeólita com os quais os mesmos estão coordenados. Na Figura 12 são apresentados os espectros obtidos para os catalisadores de Pd nos suportes mordenita. Os espectros mostraram que as bandas correspondentes ao CO adsorvido linearmente (acima de 2000 cm^{-1}) e em forma de ponte (abaixo de 2000 cm^{-1}) sobre o Pd são visíveis nos catalisadores PdMOR-COM e PdMOR-IZA, respectivamente. No catalisador PdMOR-COM a banda correspondente ao CO adsorvido em ponte aparece em menor frequência, o que indica uma adsorção mais forte. Por outro lado, a banda linear é mais intensa o que indica maior dispersão metálica.



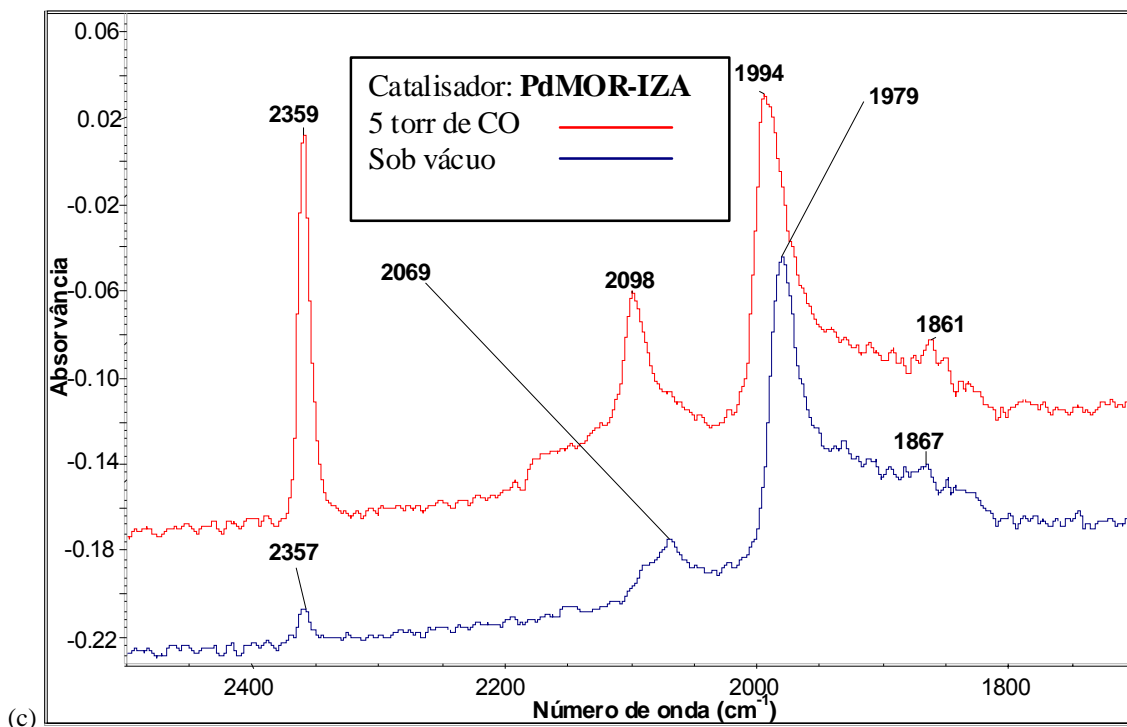


Figura 12: Adsorção de 5 torr de CO nos catalisadores (a) PdMOR-COM, (b) PdMOR-ARG e (c) PdMOR-IZA.

O catalisador PdMOR-ARG apresentou espectro bastante distinto. As bandas de CO adsorvido sobre o metal são fracas e largas, nota-se que a banda referente ao CO linear aparece em frequências maiores. Esse resultado indica se tratar da molécula de CO adsorvida sobre espécies de Pd⁺ (2130 cm⁻¹) segundo estudos conduzidos por Aylor *et al.*⁹². Catalisadores de Pd suportados em sílica apresentam sinais com deslocamento na frequência e na forma da banda quando comparado com catalisadores de Pd em zeólitas⁹². Quando o tamanho do cátion permite, esse penetra no plano formado pelo anel de oxigênio e só pode se coordenar com uma única molécula hóspede⁹¹. Aparentemente não há presença de Pd⁰, pois a intensidade da banda na região em ~1980 cm⁻¹ é baixa, diferentemente dos espectros obtidos para outros dois catalisadores.

Em todos os catalisadores de Pd preparados, ao se realizar vácuo a temperatura ambiente, a banda que apresenta maior decréscimo em sua intensidade é a correspondente a adsorção de CO linear^{93,94}.

Quando os catalisadores estão com quantidade de CO equivalente a 5 torr, apresentam banda muito intensa, em 2358 – 2360 cm⁻¹. A frequência é bastante similar a de CO₂ gasoso, apesar de se tratar de espécies adsorvidas, que são eliminadas lentamente sob vácuo. Esta banda também é observada quando se trabalha com a zeólita sob a forma

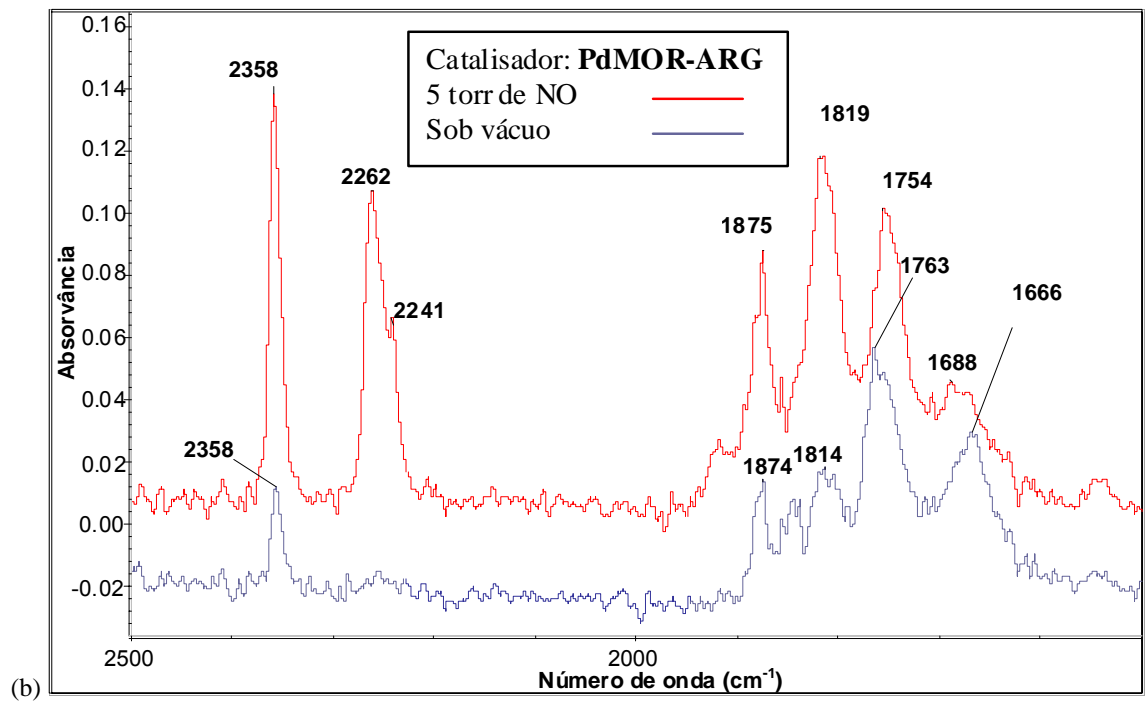
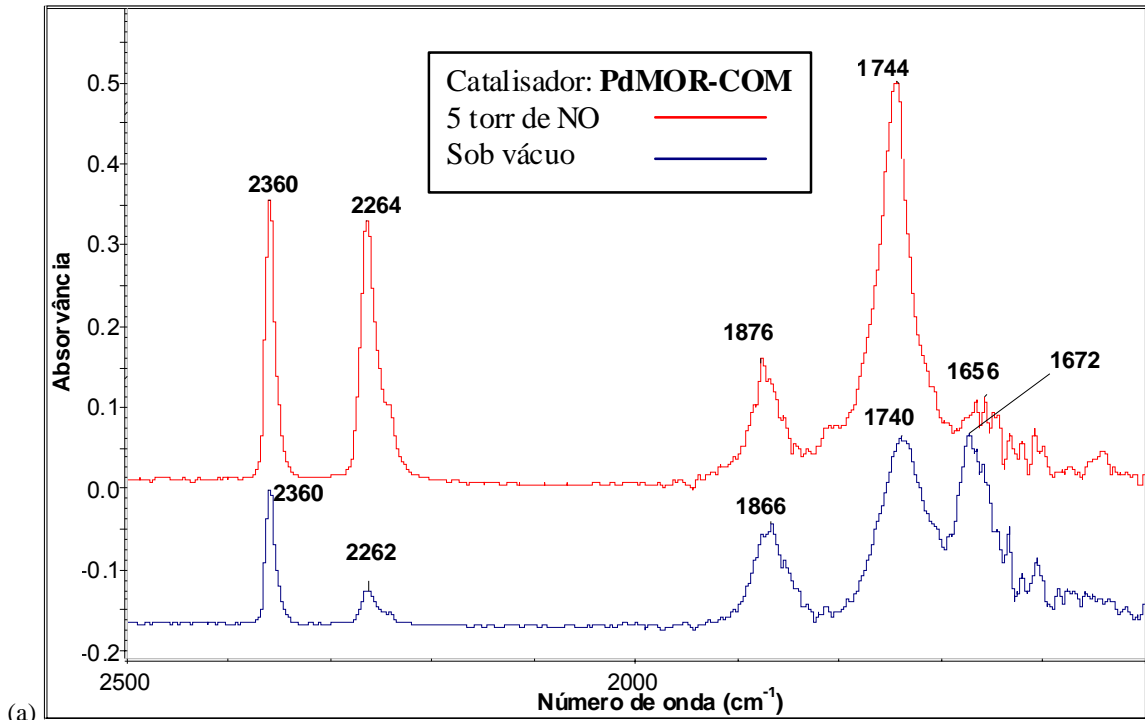
amoniacoal, que pode ser atribuída à formação de espécies CO_2 devido à interação com as hidroxilas terminais presentes no suporte ou mesmo reação do CO com oxigênio devido a espécies oxidadas de Pd.

Estudos de adsorção nos sítios de Pd usando como molécula sonda o NO também foram realizados, sendo uma técnica bastante difundida na investigação da natureza e das propriedades dos sítios de adsorção presentes na superfície do catalisador. A molécula de NO é uma base de Lewis e, quando esta possui uma ligação com interação σ é mais fortemente adsorvida em sítios catiônicos. Além disso, a presença de um elétron desemparelhado na molécula leva a uma tendência do NO em adsorver como dímero^{95,96}. Os espectros na região do infravermelho são apresentados na Figura 13.

Em relação à adsorção de NO sobre os catalisadores deste estudo, pode-se dizer que os catalisadores PdMOR-COM e PdMOR-IZA apresentam sinal em 1744 cm^{-1} que corresponde ao NO adsorvido linearmente sobre o Pd^0 . A intensidade é maior no catalisador preparado sobre o suporte mordenita comercial (MOR-COM). O mesmo ocorreu com o CO, corroborando a indicação de maior dispersão metálica neste catalisador. Há o aparecimento, também, de uma banda em 1876 cm^{-1} , que corresponderia a moléculas de NO adsorvidas sobre Pd no estado de oxidação $+1$ ^{97,98}. A banda na região entre $1660 - 1680 \text{ cm}^{-1}$, presente em todos os catalisadores, aumenta ao se fazer vácuo sobre as amostras, esta banda pode ser assinalada ao estiramento simétrico e anti-simétrico de espécies nitrato em ponte⁹⁹. O Catalisador PdMOR-ARG apresenta, além das bandas citadas anteriormente, um sinal em 1815 cm^{-1} que pode ser atribuído a uma outra espécie de Pd^+ , o que reforça a idéia de que este catalisador apresenta menor quantidade de Pd metálico⁹⁸. Gutierrez *et al.*¹⁰⁰ em estudos com Co suportado em MOR atribuíram esta banda ao estiramento assimétrico de espécies dinitrosila $\text{Co}^{2+}(\text{NO})_2$. Da mesma forma, estudos conduzidos por Aylor *et al.*⁸² com PdZSM-5 atribuíram o aparecimento desta banda a espécies catiônicas de Pd.

Em todos os catalisadores há o aparecimento de uma banda em 2260 cm^{-1} , que quando submetida a vácuo quase desaparece em sua totalidade. Esta banda pode ser atribuída ao estiramento N-N da molécula de N_2O ligado a espécies Pd^+ ⁹⁹.

A banda que aparece entre 2358 e 2360 cm^{-1} nos catalisadores PdMOR-COM, PdMOR-ARG e PdMOR-IZA, após adsorção com a molécula de NO pode ser atribuída à contaminação com a molécula de CO_2 , sofrendo redução acentuada em sua intensidade quando é feito vácuo sobre os catalisadores.



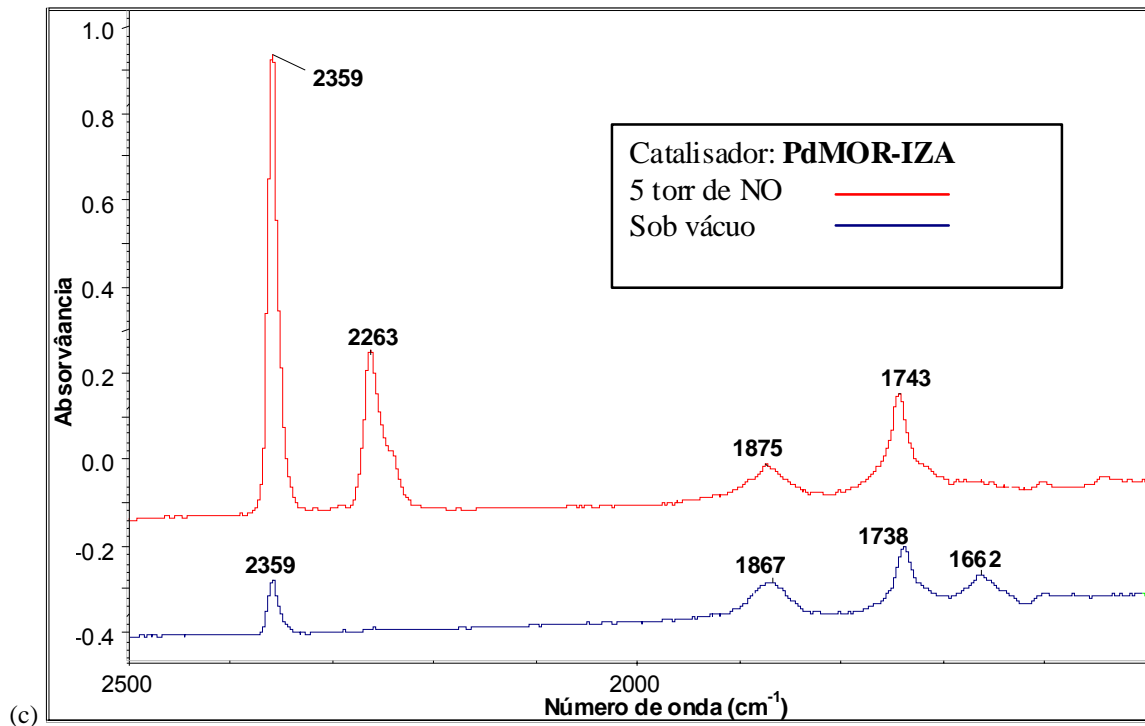


Figura 13: Adsorção de 5 torr de NO nos catalisadores (a) PdMOR-COM, (b) PdMOR-ARG e (c) PdMOR-IZA.

A análise de espectroscopia de refletância difusa permite que sejam obtidas informações sobre o estado eletrônico do paládio nos catalisadores. Na Figura 14 são apresentados os espectros de DRS UV-Vis dos catalisadores de Pd nos suportes mordenita.

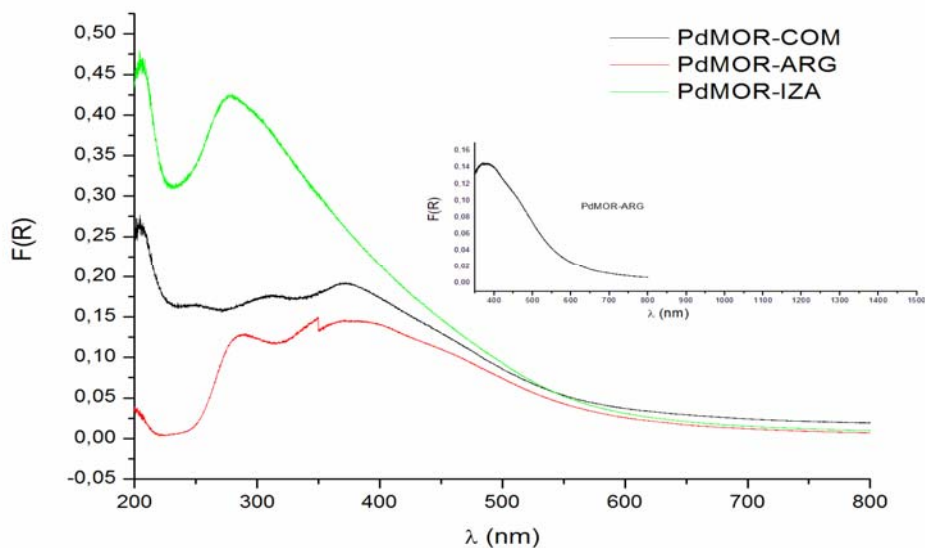


Figura 14: Espectro de refletância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores (---) PdMOR-COM, (---) PdMOR-ARG e (---) PdMOR-IZA.

Estes são bastante distintos, o que mostra diferentes formas de interação do metal com o suporte. As bandas em 191, 203 e 204 nm, presentes nos catalisadores PdMOR-ARG, PdMOR-COM e PdMOR-IZA, respectivamente, são atribuídas a transferência de carga entre o paládio e o oxigênio (CTML), segundo Pestryakov *et al.*¹⁰¹ o metal está em estado de oxidação +2. Nos suportes MOR-COM e MOR-ARG há o aparecimento de bandas em 372 e 377 nm, respectivamente, atribuídas a transições d-d que estão relacionadas com pequenos aglomerados de Pd¹⁰². Em 250 nm e 312 nm, no catalisador PdMOR-COM, verificam-se bandas de transferência de carga, provavelmente devido à partícula PdO (250nm)¹⁰¹ ou ainda ao complexo $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ ¹⁰³. As mesmas atribuições de bandas feitas para os catalisadores de paládio suportados nas mordenitas MOR-IZA (278 nm) e MOR-ARG (287 nm), porém neste caso, como banda única. Em torno de 450 nm no catalisador PdMOR-ARG é possível observar um ombro que pode ser relacionado com transições eletrônicas d-d em partículas de PdO muito dispersas no suporte^{104,105,106}.

Os perfis de RTP obtidos para as amostras são mostrados na Figura 15. Observam-se perfis similares entre os materiais MOR-IZA e MOR-ARG, sendo que um perfil bem diferenciado é obtido na amostra MOR-COM. Os perfis obtidos com as amostras MOR-IZA e MOR-ARG são perfis comuns de zeólitas contendo Pd. Observa-se a formação de hidretos (± 60 °C). Já na amostra MOR-COM, dois picos a 27°C e 68°C, que não estão presentes nos perfis dos obtidos para a MOR-IZA e MOR-ARG, são atribuídos ao PdO cristalino e ao PdO que interage mais fortemente com o suporte. O aparecimento desses picos pode estar relacionado a maior dispersão do paládio neste catalisador quando comparado aos outros. Adicionalmente, estes picos mascararam o pico referente a fase β -hidreto.

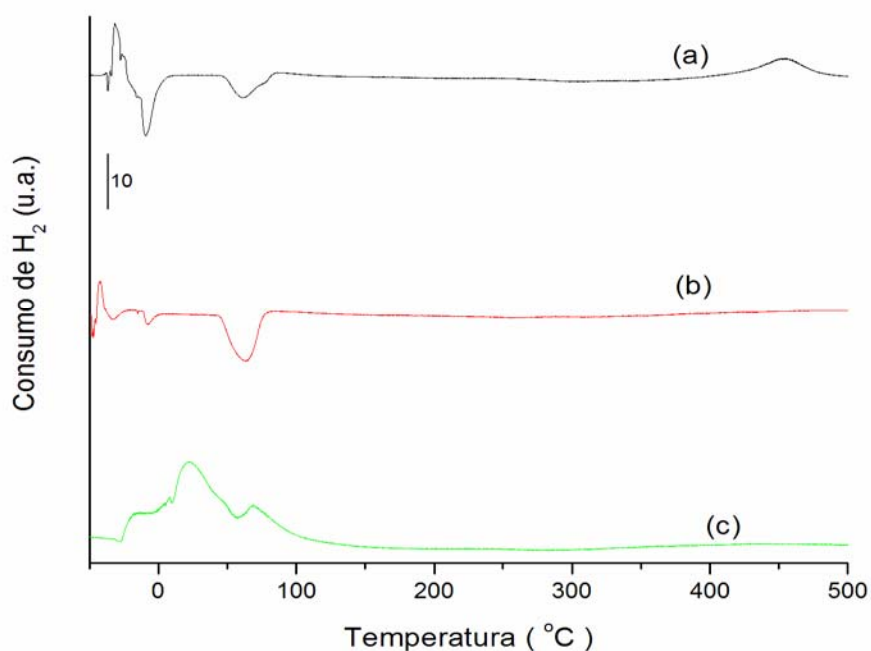


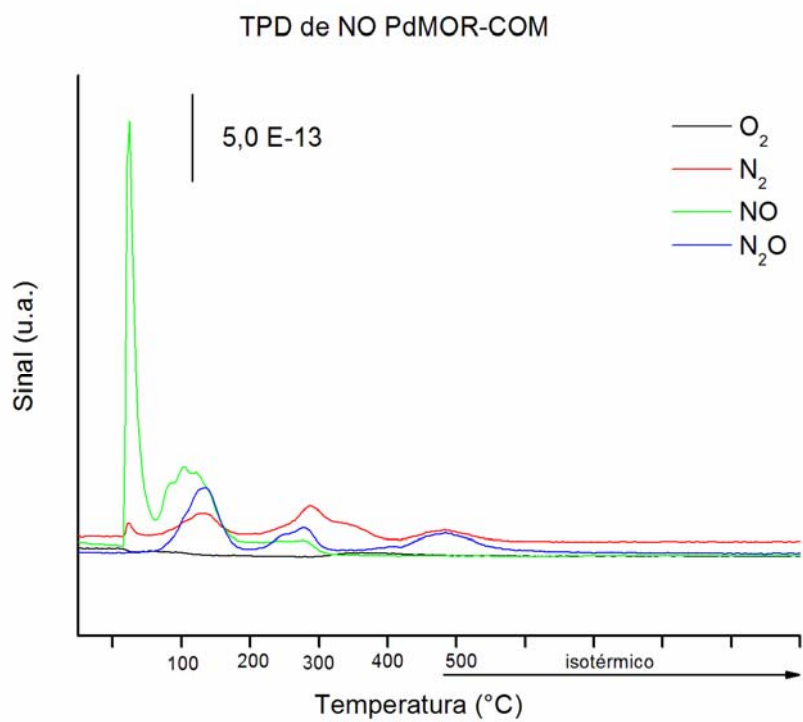
Figura 15: Resultados da análise de RTP (a) PdMOR-IZA (b) PdMOR-ARG e (c) PdMOR-COM.

As quantidades consumidas de H_2 obtidas da análise de RTP são apresentadas na Tabela 11. Observa-se que o PdMOR-COM consome muito mais hidrogênio, seguido pelo PdMOR-ARG e por último o PdMOR-IZA. Pode-se atribuir tal comportamento a forma com que o metal estaria disperso nos suportes. Sendo que o catalisador que consumiu mais hidrogênio para se reduzir estaria mais fortemente ligado ao suporte.

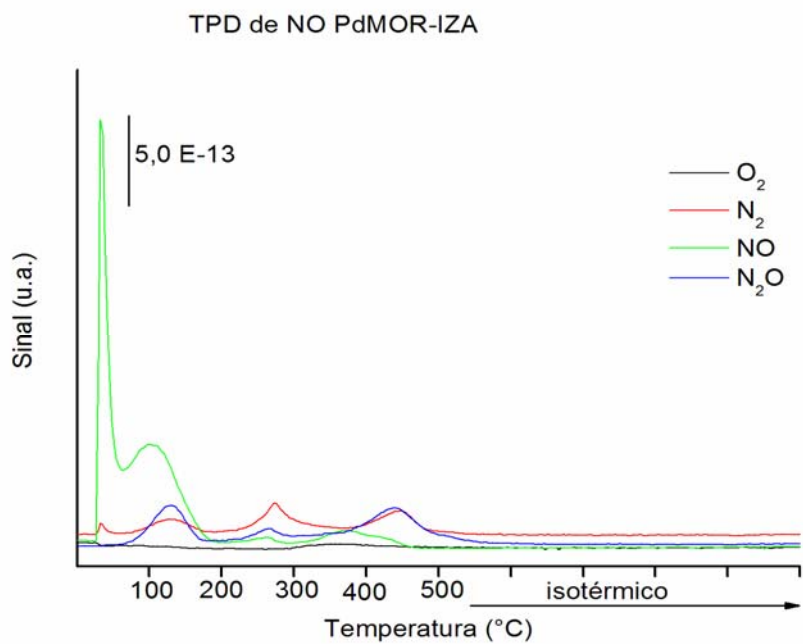
Tabela 11: Quantidades de Hidrogênio consumido nas análises de RTP.

	Consumo de H_2 a -20C ($\mu\text{mol/gcat}$)	Consumo de H_2 de -20 a 170C ($\mu\text{mol/gcat}$)	Consumo referente a Hidretos ($\mu\text{mol/gcat}$)
PdMOR-COM	16,74	44,94	-
PdMOR-ARG	29,64	-	8,87
PdMOR-IZA	7,86	-	3,75

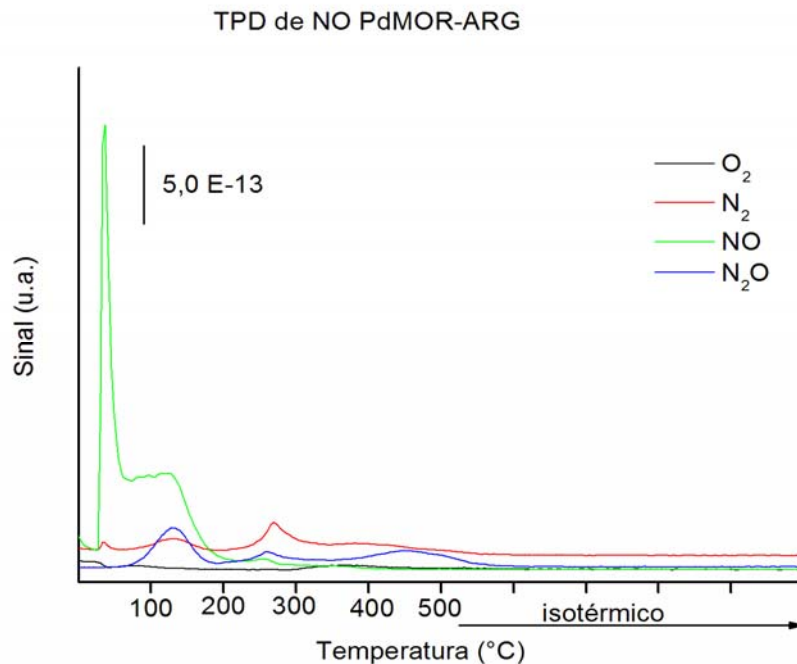
Na Figura 16 observam-se os perfis de desorção de NO dos catalisadores de Pd nos diferentes suportes



(a)



(b)



(c)

Figura 16: Dessorção a temperatura programada de NO dos catalisadores.

De forma concomitante com a dessorção há a reação térmica do NO com o catalisador durante o aquecimento produzindo N_2 e N_2O . Apesar dos catalisadores possuírem o mesmo teor metálico, verifica-se diferenças na formação de N_2 e de N_2O . Os catalisadores preparados com os suportes MOR-COM e MOR-IZA apresentaram maior formação de N_2O em torno da temperatura $477^\circ C$, porém os dados de quantificação obtidos, apresentados na tabela, mostram que o catalisador PdMOR-IZA apresenta maior formação de N_2O (seletividade) na reação de decomposição de NO. Estudos conduzidos por Valden *et al.*¹⁰⁷ mostraram que as curvas apresentadas nos perfis de dessorção experimentais são bem distintos do monocristal ou dos catalisadores de paládio modelo. Por exemplo, NO adsorve molecularmente em Pd(111) e Pd(110) e permanece inalterado durante a rampa de aquecimento, entretanto em uma superfície com degrau, Pd(112), e em catalisadores modelo de Pd suportado em alumina ou sílica, o NO se dissocia parcialmente com o aquecimento. Portanto, seguindo a decomposição do NO observam-se, concomitantemente, dessorção de N_2 e N_2O . A adsorção e a decomposição de NO é altamente sensível ao tipo de estrutura^{108,109}.

Tabela 12: Compostos de nitrogênio nos catalisadores detectados por DTP.

Catalisador	NO ($\mu\text{mol g}^{-1}$ cat)	N ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1}$ cat)	N ₂ O ($\mu\text{mol g}^{-1}$ cat)
PdMOR-COM	6,74	9,02	0,572
PdMOR-IZA	5,02	3,95	37,15
PdMOR-ARG	2,42	3,85	29,66

Estes mesmos catalisadores apresentaram valores de formação de N₂ similares um ao outro, como indicado na Tabela 12. O catalisador que apresentou maior transformação em N₂ foi o PdMOR-COM, indicando que o método de preparação da mordenita influencia a localização do Pd na estrutura.

Avaliação catalítica dos catalisadores de paládio

O catalisador PdMOR-COM foi avaliado quando ao seu comportamento na reação de decomposição direta do NO na faixa de temperatura compreendida entre 300°C e 500°C (anexo A). A temperatura que apresentou os melhores resultados de conversão foi a de 400°C e desta maneira foi escolhida para realização dos estudos comparativos entre os suportes com distintas formas de preparação, já descrita em detalhes anteriormente, no capítulo 3 deste trabalho. A Figura 17 abaixo, apresenta o gráfico com os resultados obtidos para esse catalisador para o tempo de reação de 200 min.

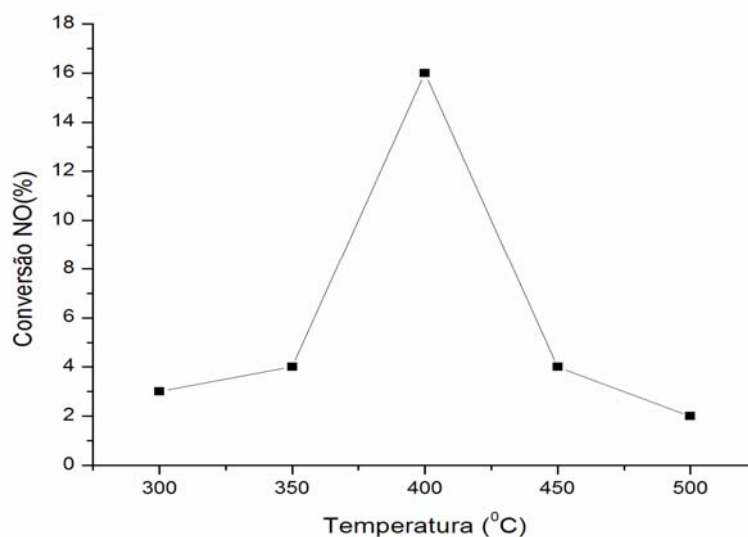


Figura 17: Estudo de temperatura para o catalisador PdMOR-COM.

A Figura 18 apresenta os resultados de atividade para os três catalisadores de paládio. Observa-se que estes possuem conversões similares, indicando que o método de síntese não influenciou na atividade catalítica.

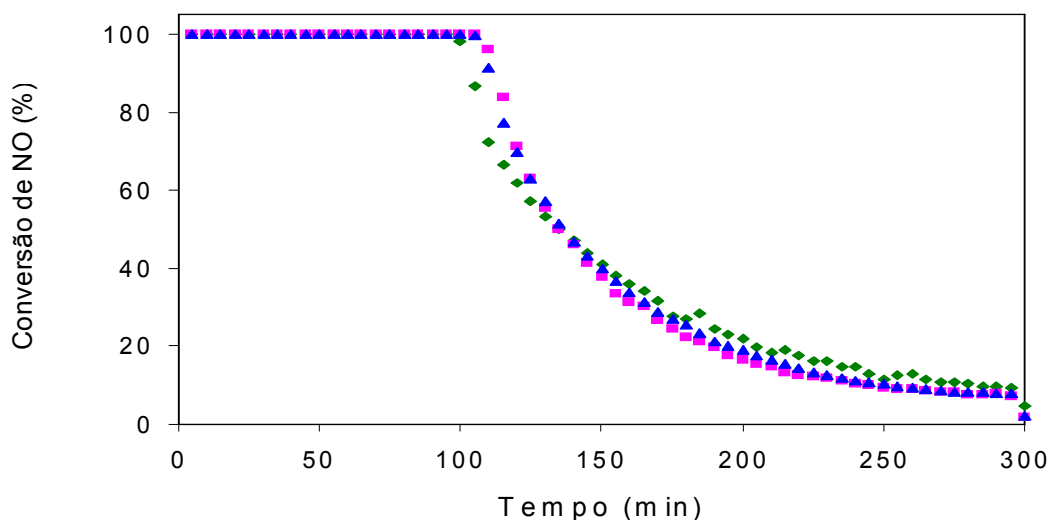


Figura 18: Atividade Catalítica dos catalisadores de Pd-mordenita para a reação de decomposição de NO a 400°C (■) MOR-ARG (▲) MOR-IZA (◆) MOR-COM.

Entretanto, quando se observa os resultados de formação de N_2O (Figura 19), constata-se que o catalisador MOR-CBV10A é mais seletivo seguido do MOR-ARG e por último o MOR-IZA. Estes resultados quando comparados com o catalisador $Pd_{0,9\%}/Al_2O_3$ (25 ppm – com tempo de reação de 8 min) mostram que catalisadores de paládio suportado em mordenitas apresentam menor formação de N_2O e mesmo no catalisador PdMOR-IZA, que também formou ~ 25ppm, não há o aparecimento durante aproximadamente 100 min¹¹⁰. A quantidade de N_2O formada mede indiretamente a seletividade da reação, ou seja, quanto maior a proporção desse óxido, menor a seletividade a N_2 e O_2 da reação. Estes resultados são interessantes, pois mesmo que os catalisadores estudados tenham áreas, cristalinidades e teor de Pd similares, a amostra mais seletiva, MOR-COM, é a amostra que apresentou maior consumo de hidrogênio nas análises de TPR. Outro resultado interessante é que materiais zeolíticos sintetizados com matérias-primas naturais, como argilas, podem ser empregados como catalisadores sem que sofram influências de interferentes do material de partida, pois mesmo que esses suportes resultaram em catalisadores menos seletivos que o comercial, ainda assim a quantidade de N_2O formada

é bem menor que em catalisadores suportados em alumina. Especificamente, neste caso o catalisador obtido a partir de MOR-ARG foi mais seletivo que o obtido de MOR-IZA.

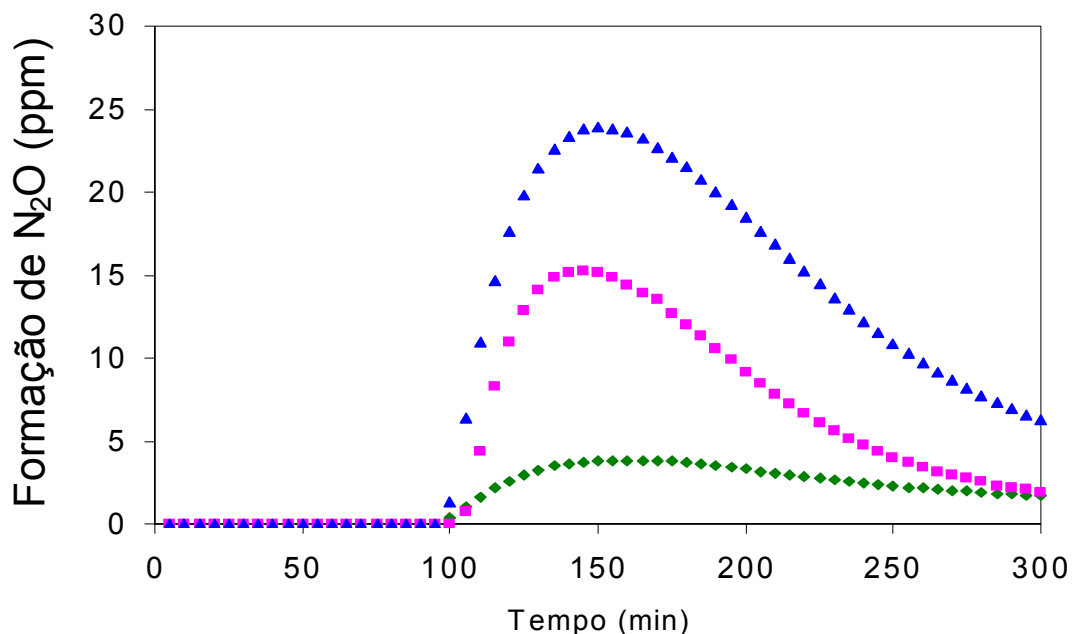


Figura 19: Seletividade, formação de N_2O , dos catalisadores de Pd-mordenita para a reação de decomposição de NO a $400^\circ C$ (■) MOR-ARG (▲) MOR-IZA (◆) MOR-COM.

4.1.5 Diferentes teores de Pd suportados na mordenita comercial

A partir dos resultados obtidos com os catalisadores preparados em mordenitas sintetizadas por meio de diferentes reagentes iniciais conduzidos na seção anterior, notou-se que caberia a realização de um estudo comparando catalisadores de paládio com distintos teores de metal na mordenita comercial, que mostrou ser a mais interessante, visto seus resultados de menor formação de N_2O . Estes catalisadores receberam a seguinte denominação: 0,8%PdMOR1 e 1,9%PdMOR e também foi preparado um novo catalisador com 0,8% de paládio (0,8%PdMOR2).

Na Tabela 13 os catalisadores utilizados são apresentados com seus conteúdos metálicos, suas áreas superficiais específicas e cristalinidade com relação ao suporte sem incorporação metálica. Os catalisadores com menores teores de paládio são oriundos de diferentes preparações, o que mede a reprodutibilidade do método de síntese dos

mesmos. Pode-se observar que apesar do maior conteúdo de paládio no catalisador 1,9%PdMOR não há alteração na cristalinidade e na área específica dos catalisadores preparados. O que mostra que a variação do teor metálico utilizada não afetou a integridade da estrutura zeolítica.

Tabela 13: Propriedades dos catalisadores de Pd suportados na MOR comercial

Catalisadores	Pd (%mássico)	Na (%mássico)	Pd/Al (molar)	Cristalinidade (%)	Área Específica (m ² g ⁻¹)
0,8%PdMOR1*	0,8	2,85	0,05	82	357
0,8%PdMOR2*	0,8	3,14	0,05	84	364
1,9%PdMOR	1,9	-	0,14	84	360

*estes catalisadores foram preparados em dias diferentes.

Os difratogramas dos catalisadores de paládio corroboram os dados de área específica como é mostrado pela Figura 20, de onde foi baseado o cálculo de cristalinidade apresentado na Tabela 13. A observação destes difratogramas mostra que não houve variação na intensidade relativa dos sinais e nem deslocamento dos mesmos.

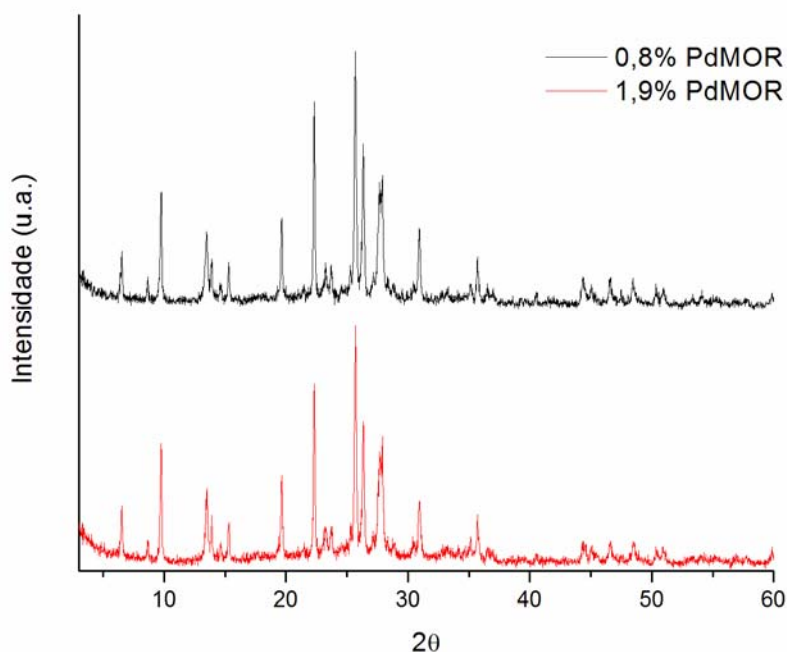


Figura 20: Difratogramas dos catalisadores (---) 0,8%PdMOR2 e (---) 1,9%PdMOR.

A comparação dos espectros de refletância difusa para esses catalisadores com distintos teores de paládio é apresentada na Figura 21, onde podem ser observados o aparecimento das mesmas bandas o que já era esperado visto se tratar do mesmo metal suportado na mordenita comercial, porém a intensidade das bandas de transferência de carga (203, 250 e 312 nm) e a banda de transição d-d (372 nm) são reduzidas nos catalisadores que contém 0,8% de Pd na mordenita quando comparada com o catalisador de maior teor metálico 1,9% PdMOR.

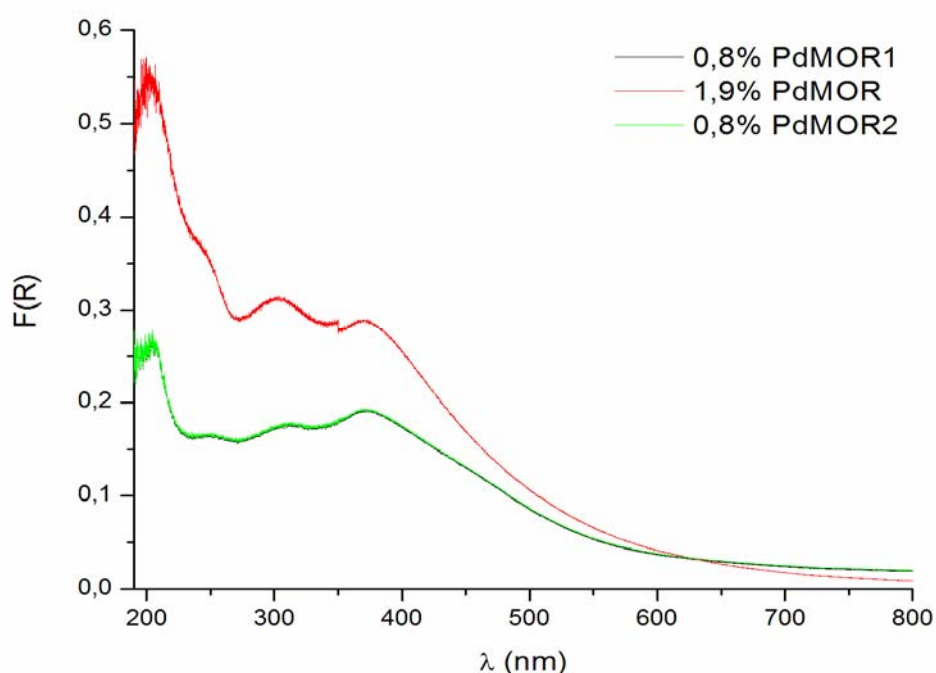


Figura 21: Espectro de refletância difusa na região do ultravioleta - visível dos catalisadores (---) 0,8% PdMOR1, (---) 0,8% PdMOR2 e (---) 1,9% PdMOR.

A análise dos perfis de redução a temperatura programada para esses catalisadores são mostradas na Figura 22, onde é possível observar clara distinção entre os catalisadores com 0,8% de Pd e o catalisador com 1,9% de Pd. O catalisador com menor teor de paládio, denominado 0,8%PdMOR2, apresenta um sinal de redução em temperatura mais elevada (87°C) que o catalisador 0,8%PdMOR1 (68°C) o que mostra que aquele apresenta maior interação da partícula metálica com o suporte e provavelmente o Pd está localizado em posições distintas no suporte, talvez influenciado pela maior quantidade de sódio presente naquele catalisador (Tabela 13) após a troca iônica. Porém, estes mesmos

catalisadores apresentaram o sinal atribuído a fase β -hidreto aproximadamente na mesma temperatura (60°C). Grybos *et al.*¹¹¹ em estudo recente com Pd suportado em mordenita, concluíram que os cátions de Pd são mais estáveis quando próximos de sítios T com Al na zeólita, conforme mostrado na Figura 3, e também que os cátions de paládio possuem pequena mobilidade e são capazes de se moverem nos canais da mordenita. O perfil do catalisador 1,9% PdMOR mostra que o mesmo se reduziu totalmente em baixas temperatura o que é visto da literatura em catalisadores de paládio suportado em alumina ou sílica, indicando que há partículas metálicas maiores neste catalisador¹¹⁰.

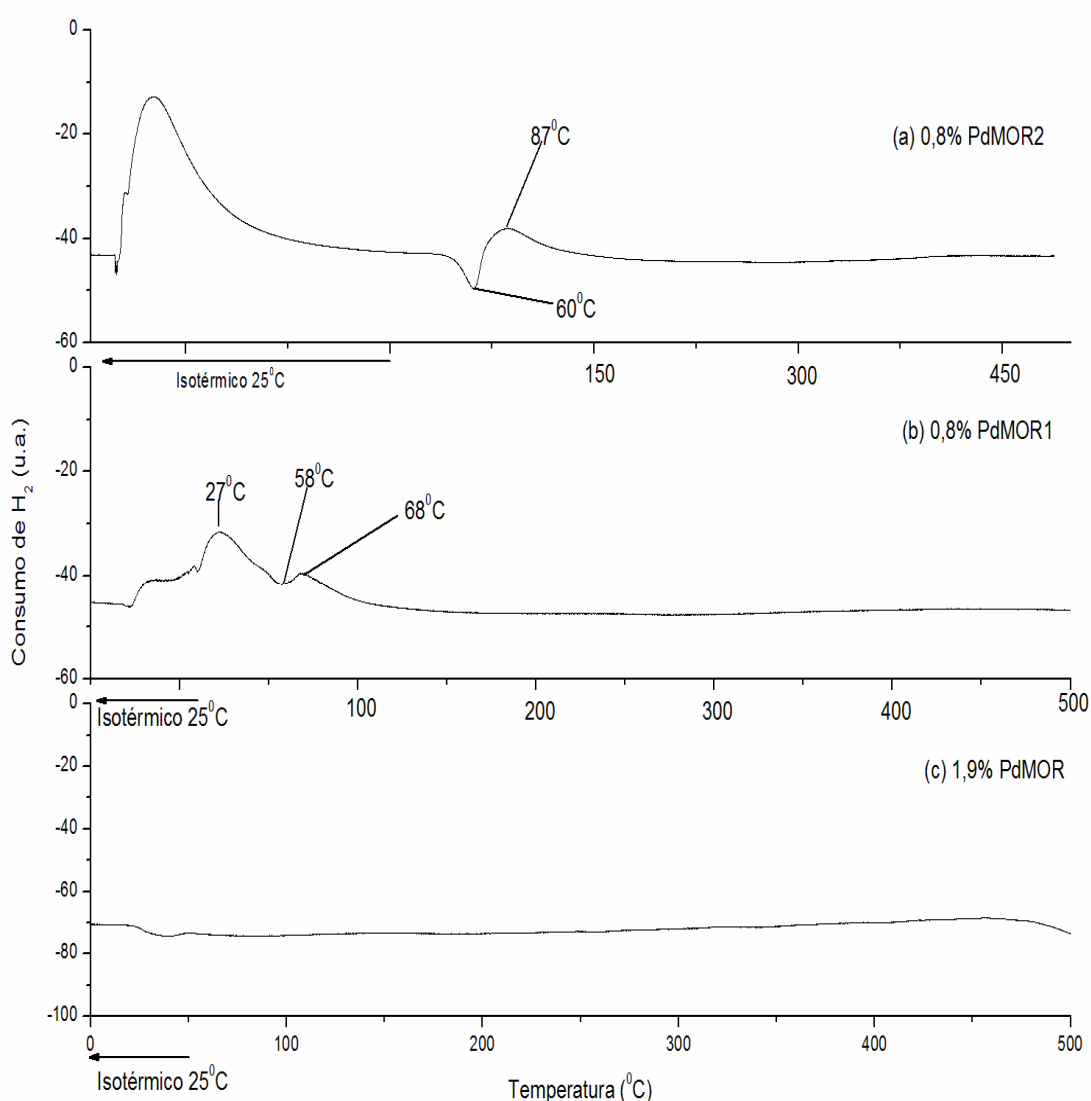


Figura 22: Perfil de redução com a temperatura dos catalisadores.

Avaliação Catalítica dos Catalisadores com diferentes teores metálicos

O comportamento dos catalisadores de paládio com diferentes teores de paládio foram avaliados na reação de decomposição direta do NO a temperatura de 400°C como apresentado na Figura 23 e Figura 24.

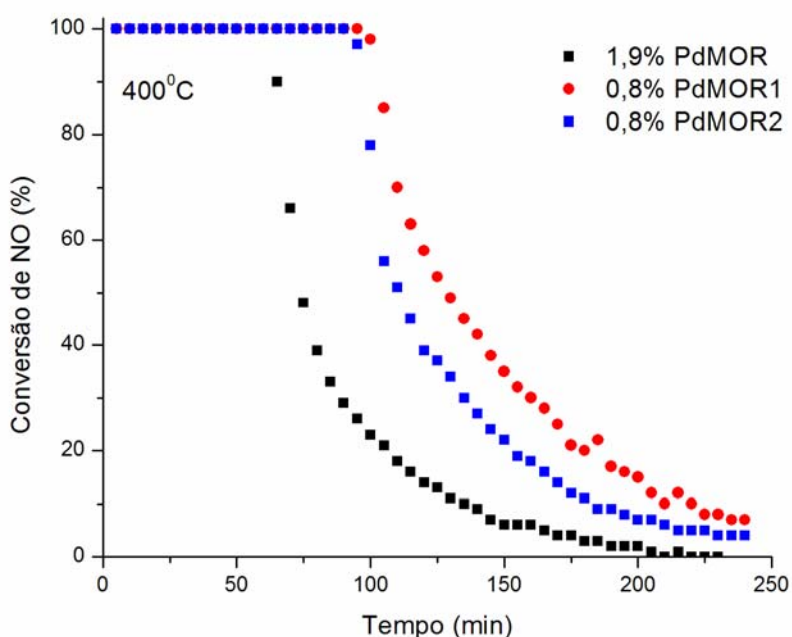


Figura 23: Conversão de NO a 400°C para os catalisadores.

Os catalisadores denominados 0,8%PdMOR apresentam maior tempo de conversão em 100% e também tem uma atividade residual ao redor de 10%, já o catalisador com maior teor metálico se desativa completamente ao final de 200 min. O perfil das duas curvas (0,8% Pd) no entanto é diferente talvez como consequência de diferentes preparações. Quanto a seletividade, há maior formação de N₂O no catalisador 0,8%PdMOR2, apesar deste possuir o mesmo teor metálico que o catalisador 0,8%PdMOR1, o que indica junto com a análise de redução com a temperatura que este catalisador possui sítios ativos de paládio localizados em posições diferentes da estrutura zeolítica e que favorecem as interações da molécula de NO com os N adsorvidos.

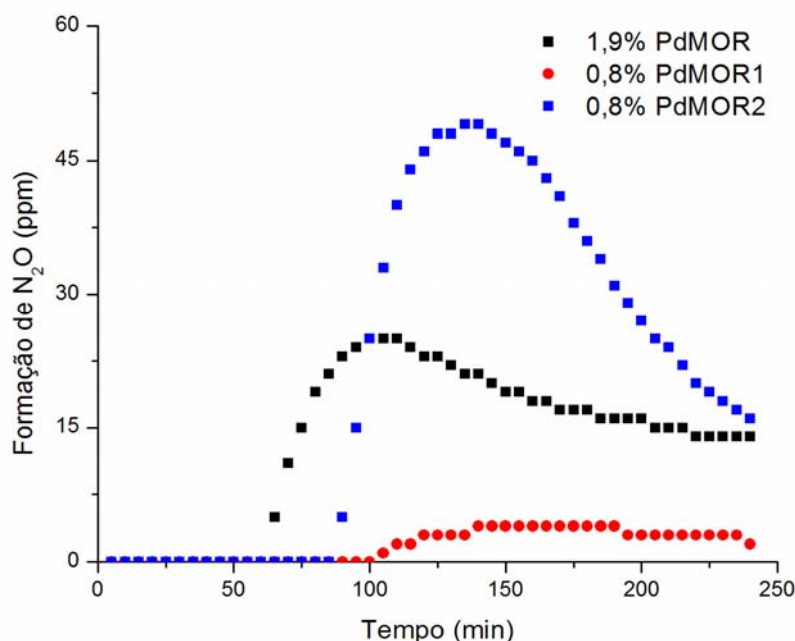


Figura 24: Formação de N_2O à $400^\circ C$ a partir dos catalisadores de paládio suportados na mordenita comercial.

4.2 Paládio e Cobre suportado na mordenita comercial

Catalisadores de paládio com alto teor metálico mono e bimetálicos, tendo o Cu como segundo metal foram preparados por dois métodos, 1) troca sequencial, primeiro incorporando o Cu e depois o Pd e 2) troca conjunta de ambos os metais.

Os resultados de conteúdos metálicos, áreas específicas e volume de poros dos catalisadores preparados são apresentados na Tabela 14.

Os níveis de troca iônica das amostras foram estimados considerando que dois íons de sódio monovalente são trocados com um íon metálico divalente (Pd ou Cu), que compensa a carga negativa atribuída aos íons AlO_2^- presentes na estrutura zeolítica. Cada íon do metal com carga positiva +2 interage com dois íons AlO_2^- o que gera uma razão $Metal^{2+}/AlO_2^-$ igual a 0,5 correspondendo a uma de troca de 100%. Na Tabela 14 é observado que os valores referentes aos catalisadores que contêm Cu excederam o nível de troca de 100%. O método utilizado para preparação dos catalisadores contendo cobre favorece a formação de dímeros ($2 Cu^{1+}$) o que resulta em uma maior quantidade de cobre incorporada

dentro da estrutura cristalina do suporte. Recentemente, Itadani e col.¹¹² observaram que há dois tipos de sítios (I ou II) na estrutura do suporte zeolítico onde os íons de Cu podem estar localizados. A razão entre os íons de Cu no sítio I e no sítio II está relacionada com o contra-íon do precursor presente na solução salina e o nível de troca do íon metálico.

Tabela 14: Principais propriedades do suporte e dos Catalisadores de Pd e Cu.

Catalisador	Cristali- nidade (%)	Cu ou Pd (massa, %)	Al (massa, %)	Cu ou Pd/Al (molar)	Área metálica superficial (m ² g ⁻¹)	Área superficial específica BET (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
Mordenita	100	----	----	-----	-----	358	0,21
CuMOR	88	6,0	3,1	0,82	----	346	0,21
1,9%PdMOR	84	1,9	3,3	0,14	3,14	360	0,21
PdCuMOR- TS	60	1,5 (Pd) 4,8 (Cu)	2,9	0,13 (Pd) 0,70 (Cu)	0,09	304	0,19
PdCuMOR- TC	82	1,8 (Pd) 2,8 (Cu)	3,1	0,14 (Pd) 0,37 (Cu)	0,09	329	0,21

Todas as amostras dos catalisadores preparados neste estudo apresentam áreas específicas e volume de poros análogos, com exceção do catalisador bimetálico PdCuMOR-TS que teve uma diminuição da área específica de aproximadamente 15% em relação ao suporte mordenita, provavelmente devido ao excesso de átomos de Cu que podem estar bloqueando a entrada de alguns canais.

Os valores das áreas específicas encontrados para os catalisadores de paládio mostram que a presença de outro metal, neste caso, o cobre leva a um decréscimo na razão de átomos de paládio expostos, mesmo quando utilizado o método da troca iônica com os dois metais sendo incorporados simultaneamente. Provavelmente, devido ao tratamento térmico os átomos de cobre migraram sobre os sítios de Pd, segundo a literatura a espectroscopia de absorção de raios-X estendida poderia auxiliar na elucidação de tal fato¹¹³.

Os padrões de DRX para as amostras são apresentados na Figura 25. Todos os catalisadores apresentam padrões de DRX concordantes com a topologia da mordenita: sendo os cinco picos em: $2\theta = 10,8^\circ$; $20,6^\circ$; $23,2^\circ$; $26,6^\circ$ e $27,3^\circ$ mais relevantes. A integridade da estrutura é demonstrada comparando estes picos com os sinais

encontrados para a forma sódica da mordenita. Observou-se que o catalisador bimetálico PdCuMOR-TS apresentou maior redução na cristalinidade. Pode-se atribuir essa tendência a forma de preparo do mesmo, e pelos diferentes tempos de reação.

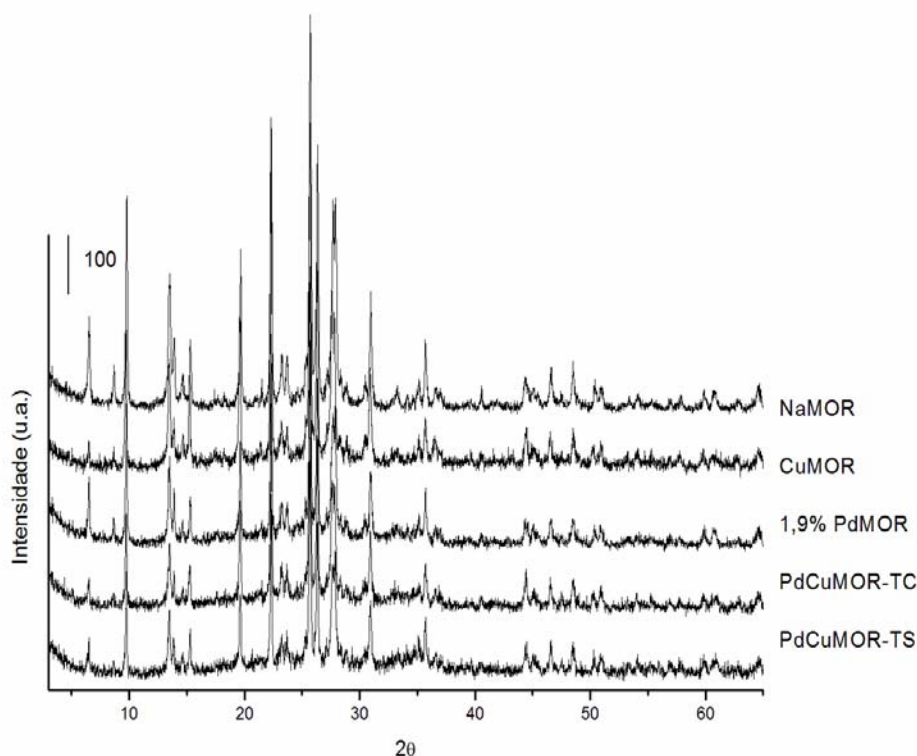


Figura 25: DRX da Mordenita, CuMOR, 1,9%PdMOR, PdCuMOR-TC e PdCuMOR-TS.

O difratograma do catalisador CuMOR não apresentou sinais relevantes na região de 2θ igual 36° e 39° relativos ao CuO e Cu_2O ¹¹⁴, indicando que não houve formação de agregados de óxidos de cobre na superfície da zeólita capazes de serem detectados pela difração de raios-X.

De forma similar, não há evidência de agregados de Pd ($2\theta = 40,3^\circ$) e PdO ($2\theta = 33,9^\circ$ e $42,3^\circ$) no catalisador 1,9% PdMOR^{115,116,117}.

O espectro de refletância difusa na região do UV-Vis do catalisador CuMOR é apresentado na Figura 26, onde são observadas três bandas. A primeira banda aparece em 202 nm, a segunda, como uma banda larga entre 328 e 506 nm e a terceira, como um aumento na linha de base com início em 600 nm.

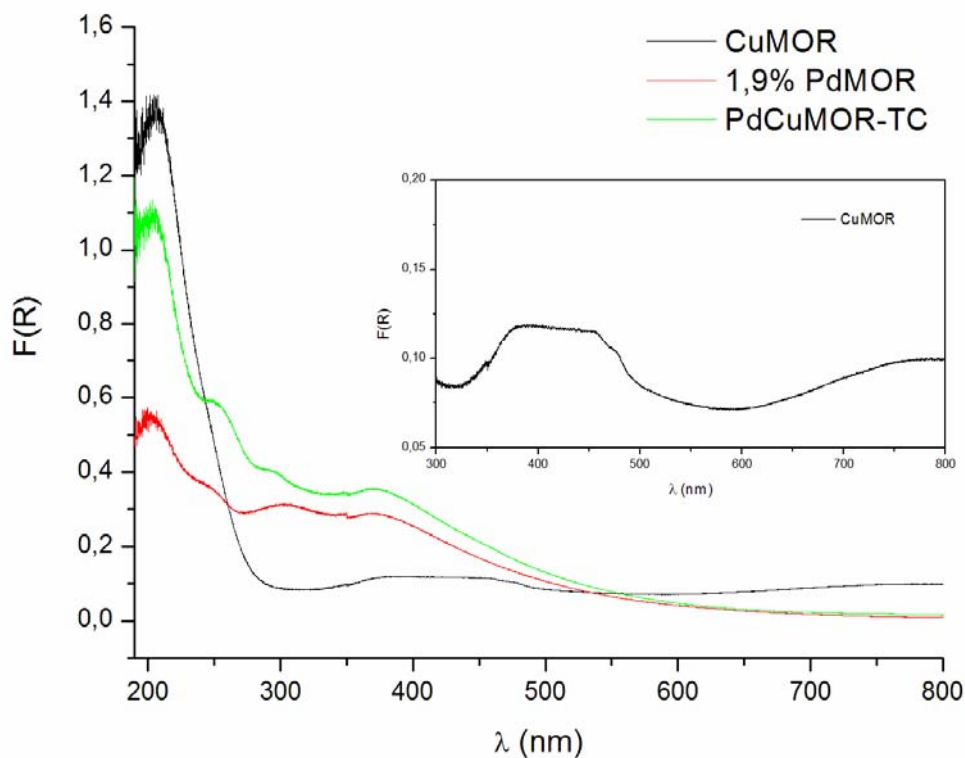


Figura 26: Espectro de refletância difusa na região do UV-Vis dos catalisadores CuMOR, 1,9%PdMOR e PdCuMOR-TC

Estudos conduzidos por Mendes e Schmal¹¹⁸ em catalisadores de cobre suportado na alumina mostram que há também o aparecimento de bandas entre 600 e 900 nm que foram atribuídas ao cobre em coordenação octaédrica. No caso de argilas pilarizadas aparecem três bandas em níveis de energia maiores (menores número de onda)¹¹⁹. O estudo de Yashnik *et al.*¹²⁰ com o cobre suportado na zeólita ZSM-5 mostra o aparecimento de bandas nas mesmas regiões obtidas para os catalisadores apresentados na Figura 26. Isto mostra que o cobre possui comportamento distinto em cada suporte, o que indica diferenças na interação do metal com os tipos de estruturas mencionadas acima. O sinal em 202 nm pode ser atribuído a transferência de carga do ligante para o metal, onde o metal ocupa sítios isolados no suporte. Como o teor de cobre obtido é de 6%, há o favorecimento do aparecimento de absorções entre 328 e 506 nm que podem ser atribuídas a transferência de carga de agregados de espécies oligonucleares $[Cu-O-Cu]_n$. A banda de absorção com início em 600 nm é típica de íons de Cu^{2+} isolados com estado

fundamental $d_{x^2-y^2}^{2-2}$ estabilizado em coordenação octaédrica com pequena distorção tetragonal, criada pelos ligantes oxigênio, esta banda possui energia similar as transições d-d entre T_{2g} e E_g em complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, o que está de acordo com espectros de Cu^{2+} em zeólitas hidratadas.

No espectro do catalisador bimetálico PdCuMOR-TC observam-se as transições d-d relativas ao Pd e ao Cu se sobrepondo (400 - 500 nm) e há deslocamento de cerca de 10 nm nas bandas de transferência de carga referentes à agregados de CuO. As bandas em 250 nm e 293 nm indicam transição de O^{2-} para Cu^{2+} ou Pd^{2+} , onde o metal ocuparia sítios isolados no suporte, já que o aparecimento da banda em 368 nm indica a presença de ligações $[\text{M}-\text{O}-\text{M}]_n$ diferentes dos óxidos, CuO ou PdO mássico.

Os perfis de RTP dos catalisadores são apresentados na Figura 27. O catalisador CuMOR apresenta um pico de redução em 277°C que pode ser atribuído a $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ que aparece como um pico único devido ao alto teor metálico nesta amostra. Na literatura dois picos de redução são encontrados para amostras contendo cobre¹²¹. Um correspondente ao Cu^{2+} se reduzindo a Cu^+ e o segundo ao Cu^{1+} indo a Cu^0 . Entretanto, quando o metal está bem disperso, como no caso da troca iônica em zeólitas, o pico de redução do cobre metálico ocorreria em temperaturas superiores a 330°C. De acordo com Castagnola e col.¹²² o teor metálico na zeólita influencia o segundo sinal: teores metálicos maiores diminuem a temperatura de redução provocando a coalizão dos dois picos.

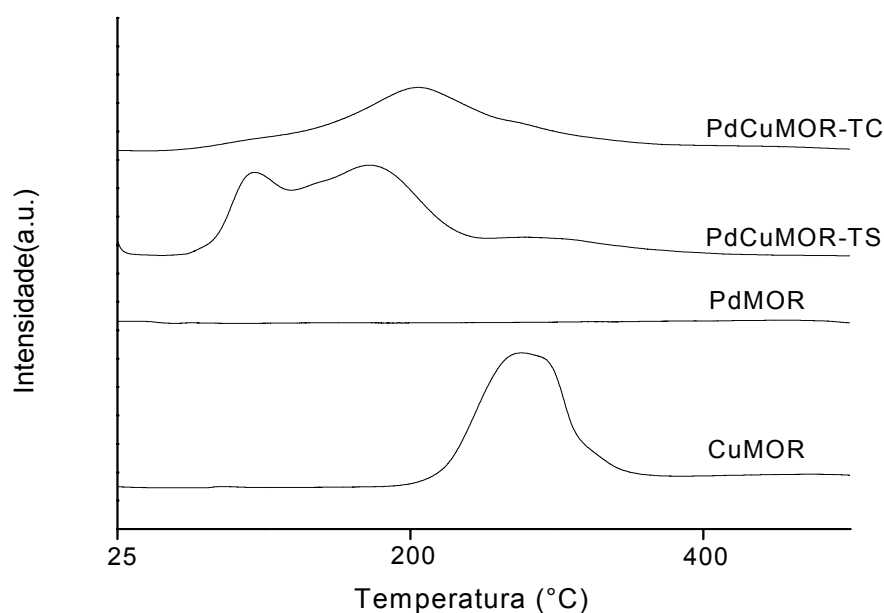


Figura 27: Perfis de Redução a Temperatura Programada dos catalisadores CuMOR, 1,9%PdMOR, PdCuMOR-TS e PdCuMOR-TC.

O catalisador 1,9% PdMOR só apresenta sinais em baixas temperaturas (27°C) como foi visto anteriormente para o Pd na zeólita NaY⁷³.

Os perfis de RTP para os catalisadores bimetálicos PdCuMOR-TS e PdCuMOR-TC são diferentes (Figura 27). Essa diferença pode ser atribuída à maneira distinta de preparar esses catalisadores. Os dois catalisadores apresentaram os picos de redução esperados para o Cu como uma leve alteração na linha de base em torno de 300°C, além disso apresentaram picos de redução em temperaturas entre a do catalisador monometálico de Pd e a do CuMOR. O catalisador bimetálico PdCuMOR-TS apresenta dois picos a 92°C e 175°C e um pequeno aumento na linha base na região do CuMOR. Os dois picos podem ser atribuídos ao Pd interagindo com o Cu. Para o PdCuMOR-TC um pico é observado a 207 °C, além da alteração da linha de base na mesma região que o catalisador monometálico de cobre, ~300°C. A alteração na temperatura dos sinais dos catalisadores bimetálicos, PdCuMOR-TS e PdCuMOR-TC mostra a interação entre os metais, pois o Pd que possui maior facilidade para se reduzir, como visto pelo perfil de RTP do catalisador 1,9% PdMOR, auxilia a redução do cobre, levando ao aparecimento dos sinais em temperaturas menores.

Avaliação Catalítica dos catalisadores de Pd e Cu.

A atividade dos catalisadores na decomposição direta do NO foi estudada na faixa de temperatura entre 300 – 500 °C (anexo A). A Figura 28 mostra os valores no tempo de reação de 200 min para os catalisadores CuMOR e 1,9%PdMOR.

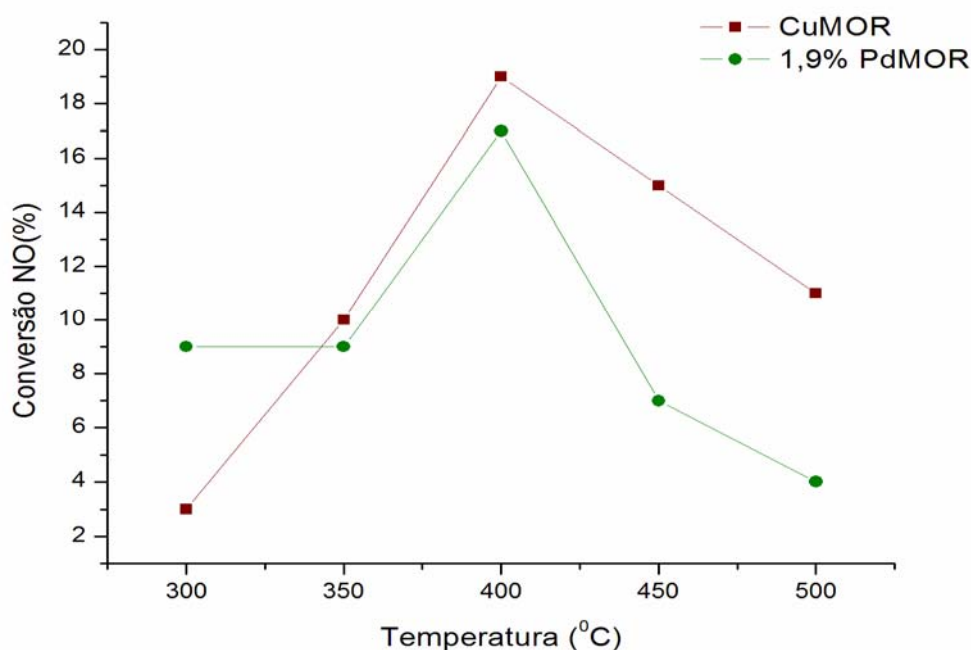


Figura 28: Estudo de temperatura realizado para os catalisadores CuMOR e 1,9%PdMOR.

A temperatura escolhida para compará-los foi 400 °C. A Figura 29 apresenta as atividades encontradas nessa temperatura. Nesta, observa-se que os catalisadores monometálicos de Cu e de Pd perdem sua atividade primeiro que os bimetálicos.

As atividades encontradas para os catalisadores não estão relacionadas com as dispersões encontradas (Tabela 14). O catalisador 1,9% PdMOR apresenta área metálica muito maior que a dos catalisadores bimetálicos, e no entanto apresenta menores conversões que os catalisadores de Cu-Pd. Esse resultado indica que uma interação entre os metais está promovendo a reação. Os catalisadores apresentaram conversões que não apresentaram indícios de desativação, quando os mesmos foram comparados com as conversões obtidas para amostras novas.

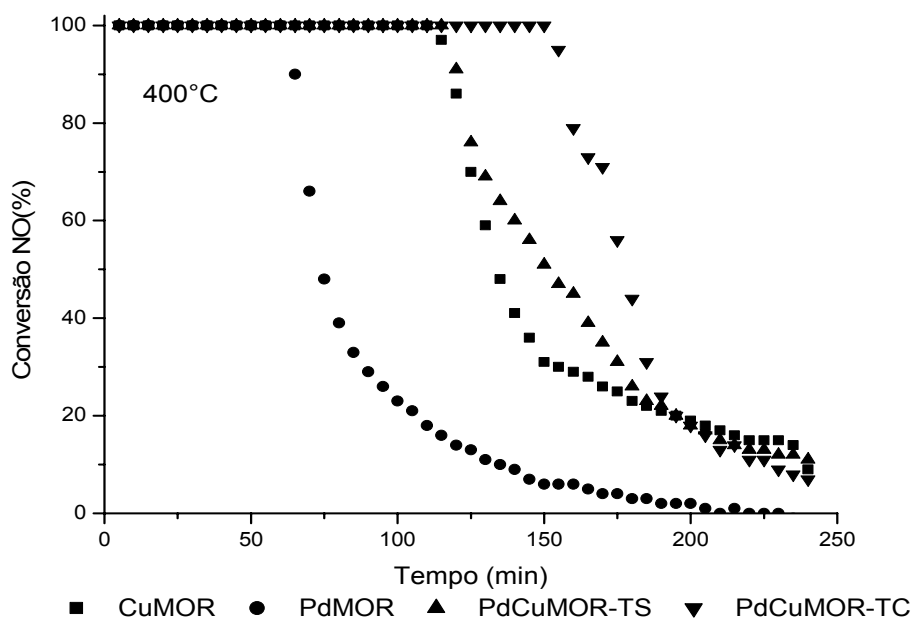


Figura 29: Conversão de NO versus tempo para os catalisadores de Pd e Cu.

A seletividade dos catalisadores é apresentada na Figura 30 através das concentrações de N_2O nas reações realizadas a 400 °C. Em baixas temperaturas (não apresentadas) há elevada formação de N_2O . A concentração desse produto aumenta quando a conversão de NO diminui.

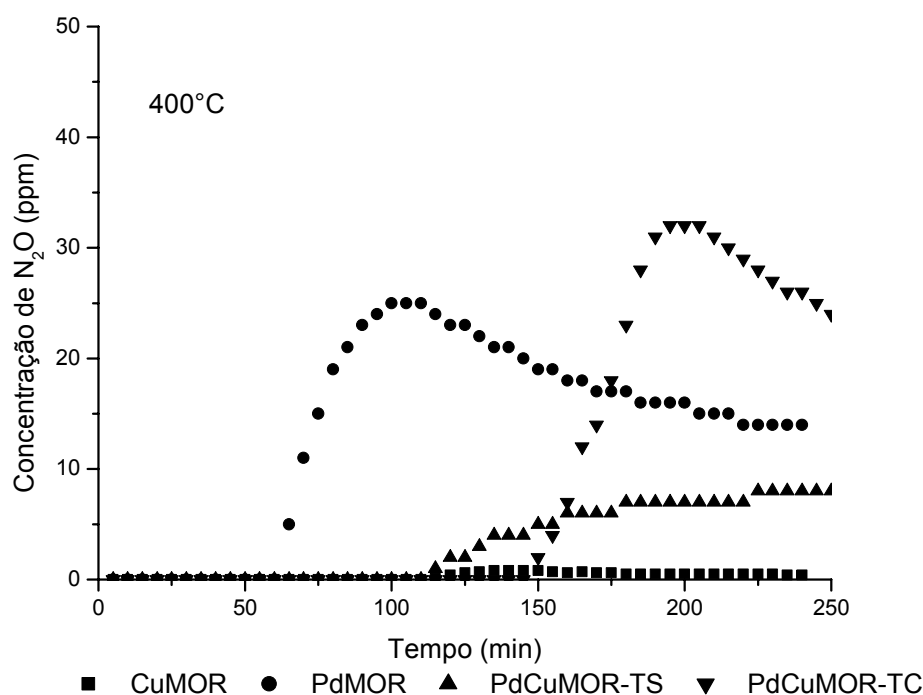


Figura 30: Seletividades dos catalisadores de Pd e Cu expressa em concentração de N₂O.

Observa-se que os catalisadores 1,9% PdMOR e PdCuMOR-TC formam muito mais N₂O que o CuMOR (1 ppm). Apesar disso, como já citado anteriormente, a produção de N₂O utilizando esses catalisadores é menor que a de catalisadores de paládio suportados na alumina (~100 ppm). Isso pode ser atribuído às diferenças na acidez de Lewis entre os dois materiais, alumina e mordenita, sendo que a zeólita possui maiores características ácidas. A acidez de Lewis é uma combinação de dois efeitos: a presença de metal e Na nos catalisadores. O Na é um cátion compensador da carga negativa devido aos sítios formados através da presença do AlO₂⁻ na estrutura da mordenita. De acordo com Sachtler e Zhang¹²³, os primeiros íons de Cu ocupariam posições escondidas, localizadas nas pequenas cavidades da zeólita. Na mordenita, tais posições estariam localizadas no esqueleto principal da estrutura. Bulanek¹²¹ sugere que íons de Cu²⁺ presentes nas estruturas das zeólitas mordenita, ZSM-5 e ferrierita podem ser encontrados formando um dos dois tipos de íons de Cu em maior quantidade nos diferentes sítios da zeólita, denominados tipo Cu-II e Cu-IV. O tipo Cu-II exhibe uma geometria piramidal e alta carga positiva e se liga a duas espécies AlO₂⁻ do esqueleto da zeólita. O íon do tipo Cu-IV foi atribuído aos íons de Cu com geometria próxima a planar e menor carga positiva, e é

adjacente a um ânion AlO_2^- . Em pequenos teores de Cu e alta concentração de Al, o íon tipo Cu-II prevalece, entretanto com altos teores de Cu e baixas concentrações de Al no esqueleto da estrutura da zeólita, o íon do tipo Cu-IV está presente em maior quantidade. Este último, embora tenha menor coordenação, exibe uma maior acessibilidade e redutibilidade do que o tipo Cu-II, o que poderia justificar a melhor conversão quando este metal se encontra presente no catalisador.

A formação de NO_2 não foi detectada em nenhum dos ensaios para os catalisadores. Isso contrapõe os resultados de Yahiro e Iwamoto¹²⁴ e Li e Hall¹²⁵, que acharam NO_2 como produto da reação de decomposição do NO.

4.3 Paládio e Molibdênio suportados na mordenita comercial

Catalisadores mono e bimetálicos de paládio, tendo Mo como segundo metal foram preparados a partir de troca iônica, para o paládio, e incorporação de metal carbonila (hexacarbonila de molibdênio) no caso do Mo. Nos catalisadores bimetálicos houve primeiro a incorporação de Mo seguida da troca iônica com a solução de nitrato de paládio para o catalisador MoPdMOR e o inverso para o catalisador PdMoMOR.

A quantidade de paládio e/ou molibdênio incorporada ao suporte e os teores de Al e Na são apresentados na Tabela 15 para o suporte mordenita e para os catalisadores preparados neste estudo.

Tabela 15: Análise química dos catalisadores de Pd e Mo.

Catalisador	Pd (%) mássico)	Pd/Al (molar)	Mo (%) mássico)	Na (%) mássico)	Al (%) mássico)
MOR	-	-	-	4,77	7,08
MoMOR	-	-	0,83	3,74	4,80
0,8%PdMOR	0,81	0,05	-	3,14	4,47
$\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$	1,94	0,10	0,31	2,89	4,82
$\text{Pd}_{0,9}\text{Mo}_{0,6}\text{MOR}$	0,88	0,05	0,65	-	4,33

A adição de um segundo metal, neste caso, molibdênio, tem o intuito de melhorar a conversão dos óxidos de nitrogênio e ao mesmo tempo aumentar a seletividade para a reação de decomposição do NO. Observando a Tabela 15 nota-se que o catalisador

monometálico de molibdênio apresentou um decréscimo (~20%) menor na quantidade de sódio do que os catalisadores que sofreram troca iônica (~42%). Com relação ao alumínio presente na estrutura da zeólita este efeito praticamente não foi sentido, onde a redução na quantidade de alumínio foi de aproximadamente 35% para todos os catalisadores preparados. No caso do catalisador bimetálico ($\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$), o teor de Mo encontrado foi baixo, apesar da incorporação ter sido realizada com a mesma quantidade de metal que os catalisadores MoMOR e $\text{Pd}_{0,9}\text{Mo}_{0,6}\text{MOR}$. Como o molibdênio foi incorporado primeiro provavelmente houve lixiviação do Mo ao realizar a troca iônica para incorporação do Pd o que resultou em maior teor de Pd e menor incorporação de Mo.

Os difratogramas de raios-X do suporte e dos catalisadores preparados são apresentados na Figura 31.

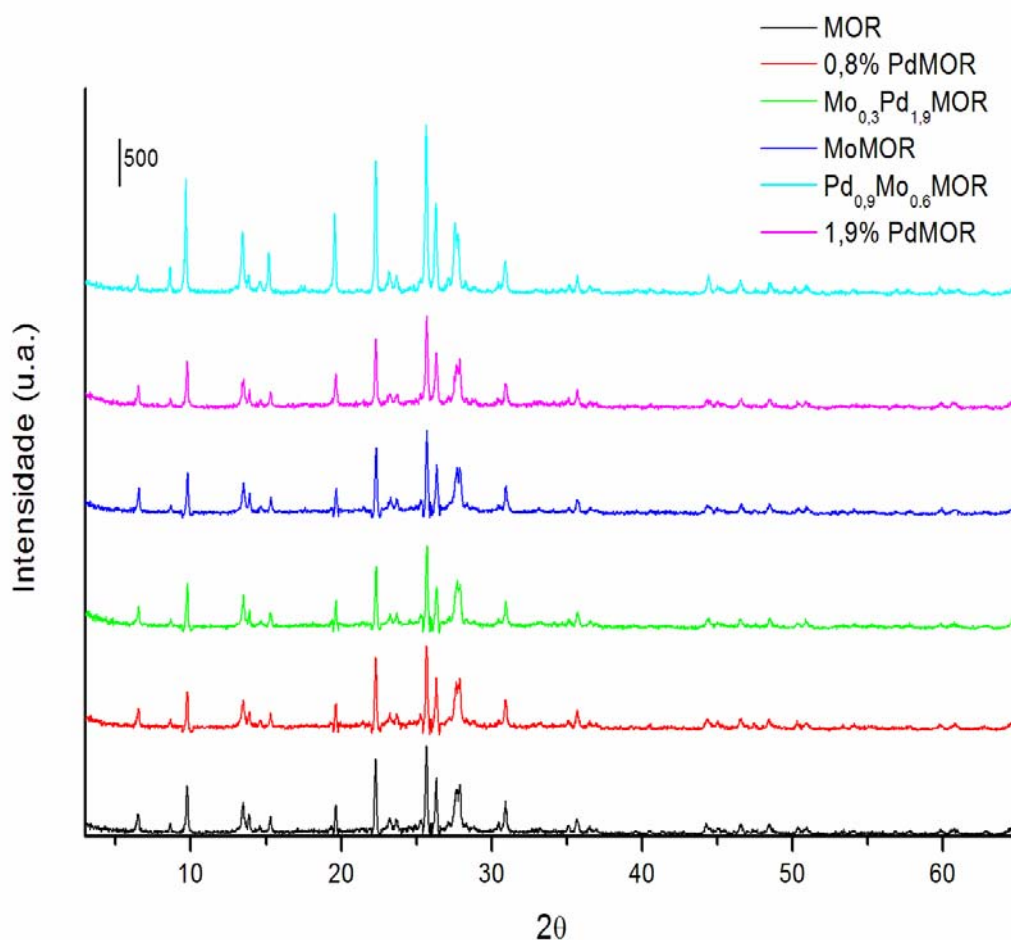


Figura 31: Difratograma de raios-X do suporte e dos catalisadores de Pd e Mo.

Da análise da Figura 31, observa-se que a integridade da estrutura da mordenita foi mantida. Os seguintes sinais foram usados para fazer o cálculo da cristalinidade ($2\Theta = 10,8^\circ; 20,6^\circ; 23,2; 26,6^\circ; 27,3^\circ$). Uma diminuição em cerca de 18% foi observada (Tabela 16), indicando que o processo de preparação dos catalisadores levou à formação de alguma quantidade de material amorfo.

Tabela 16: Propriedades da mordenita comercial e dos catalisadores de Pd e Mo.

Material	Cristalinidade (%)	Área superficial específica (m^2g^{-1})	Volume de poros (cm^3g^{-1})	Grau de redução (%)
MOR	100	358	0,21	-
MoMOR	83	314	0,19	68,6
0,8%PdMOR	84	364	0,21	100
$\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$	80	347	0,21	-
$\text{Pd}_{0,9}\text{Mo}_{0,6}\text{MOR}$	79	330	0,19	-

Através dos valores de área superficial específica (Tabela 16) observa-se que houve um decréscimo acentuado na área do catalisador monometálico de Mo, que pode ser atribuído ao teor mais elevado de molibdênio (0,83 % massa), o que estaria dificultando o acesso da molécula sonda de nitrogênio devido ao bloqueio de alguns poros. Nos catalisadores bimetálicos também houve diminuição na área, porém esse decréscimo foi menor em função de que a quantidade de molibdênio, no catalisador $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$, ser menor do que no monometálico de Mo.

Os espectros de refletância difusa dos catalisadores são apresentados na Figura 32. O catalisador 0,8%PdMOR apresenta bandas fracas, na região em torno de 400 nm pode ser atribuída as transições d-d do Pd e em 280 nm, a transferência de carga do metal para o oxigênio. A baixa intensidade desta banda indica que as partículas do óxido possuem pequeno tamanho. O mesmo não é observado para o catalisador 1,9%PdMOR, este possui bandas mais intensas sugerindo que as partículas do óxido possuem tamanhos maiores que o catalisador com menor teor de paládio.

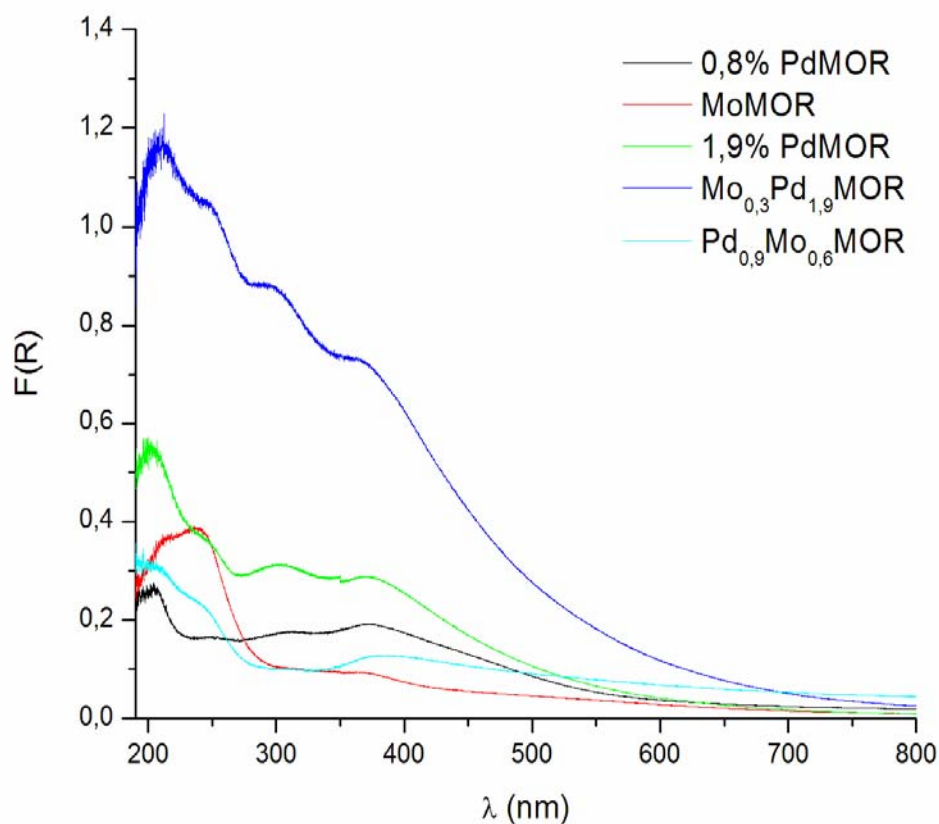


Figura 32: Espectro de Refletância Difusa na região do UV-Vis dos catalisadores (---) MoMOR, (---) 0,8%PdMOR, (---) Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR, (---) Mo_{0,3}Pd_{1,9}MOR e (---) 1,9%PdMOR.

O catalisador monometálico MoMOR apresenta bandas na região compreendida entre 200 e 250 nm atribuídas ao Mo em coordenação tetraédrica^{126,127}. Não são observadas bandas na região entre 290 e 330 nm que seriam atribuídas a partículas do óxido de molibdênio, indicando que não há presença de espécies em coordenação octaédrica, o que sugere que o processo de incorporação deste metal e o seu teor geraram espécies de Mo bem distribuídas na superfície do suporte zeolítico. No espectro do catalisador Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR observa-se que não apenas as bandas localizadas na região entre 280 e 330 nm mas também as bandas localizadas em 400 nm são menos intensas que aquelas observadas para os catalisadores monometálicos MoMOR e 0,8%PdMOR. No entanto, o catalisador Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR apresenta um ombro localizado em ~280 nm que pode ser atribuído ao molibdênio em coordenação tetraédrica, indicando que nesta amostra o molibdênio está bem disperso no suporte. A banda associada à transferência de carga metal-oxigênio em

400 nm é menos intensa que a observada para o catalisador monometálico 0,8%PdMOR, sugerindo que houve alguma interação entre os dois metais, e por isso a diminuição da transferência de carga.

O catalisador $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$ apresenta espectro distinto do catalisador $\text{Pd}_{0,9}\text{Mo}_{0,6}\text{MOR}$, a principal diferença está relacionada com sua intensidade. De fato, sendo a quantidade de molibdênio menor no catalisador $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$, supõe-se que todas as bandas observadas estão relacionadas com o paládio, o qual está presente com tamanho de partículas maiores, mas não o suficiente para aparecer no difratograma de raios-X. Entretanto, o catalisador 1,9%PdMOR apresenta aproximadamente o mesmo teor de Pd que o $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$, a diferença na intensidade dos espectros podendo ser atribuída a alguma interação entre os metais.

Na Figura 33 são mostrados os perfis de redução a temperatura programada (RTP), onde o consumo de hidrogênio em relação à temperatura é apresentado. Na Figura 33 (a) observa-se a redução do Pd presente no catalisador a 25 °C, a formação da fase β -hidreto (~ 60 °C) e em 87 °C o sinal de redução indicando interação entre o paládio e o oxigênio da rede cristalina da zeólita mordenita. Na Figura 33(b) observa-se o perfil referente ao catalisador MoMOR onde há um sinal largo a 600 °C (a temperatura foi mantida em 600 °C), atribuiu-se a largura desse sinal aos diversos estados de oxidação possíveis do molibdênio devido a redução parcial do metal, indicada pela mudança na coloração do sólido após a realização da análise (branco para cinza claro). A Figura 33(c) mostra o perfil do catalisador bimetálico $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$, onde são observados vários sinais. O primeiro sinal foi atribuído a fase β -hidreto do Pd (46 °C), o segundo sinal em torno de 122 °C também é creditado ao Pd, porém o metal provavelmente migrou para dentro da estrutura zeólita e/ou sofreu alguma influência do Mo em sua esfera de coordenação. Os outros sinais (~420, ~597, ~658, ~710 e ~750 °C) podem ser atribuídos ao Mo, porém o fato de apresentarem tantos máximos indica que o mesmo está sofrendo influência do Pd e também pode indicar diversos estados de oxidação do metal como consequência do pré-tratamento da amostra ou à interações com o oxigênio da rede zeolítica.

Outra explicação seria a formação de bronze, devido ao derramamento do hidrogênio a partir do metal nobre (Pd) para o trióxido de molibdênio. Esse processo pode ser representado da seguinte forma:



onde a estequiometria estável do bronze é $\text{H}_{1,6}\text{MoO}_3$ ¹²⁸.

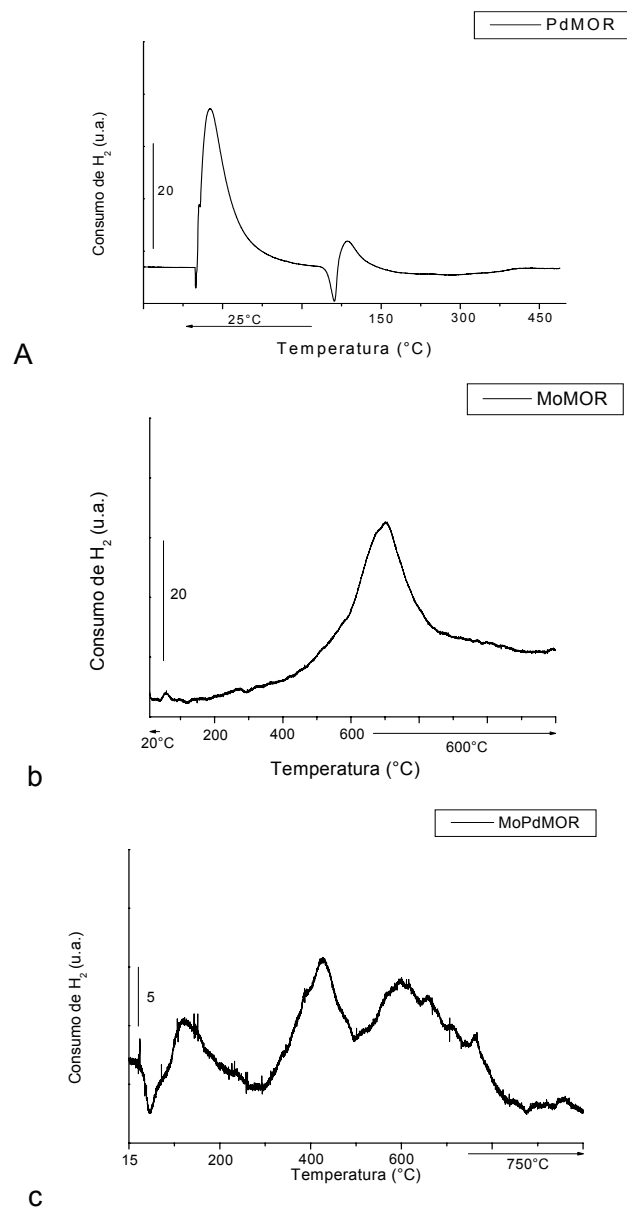
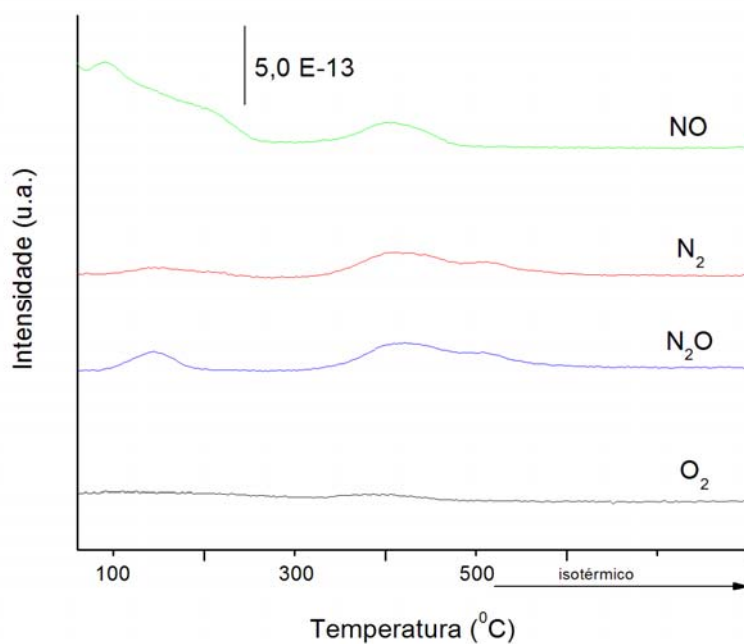


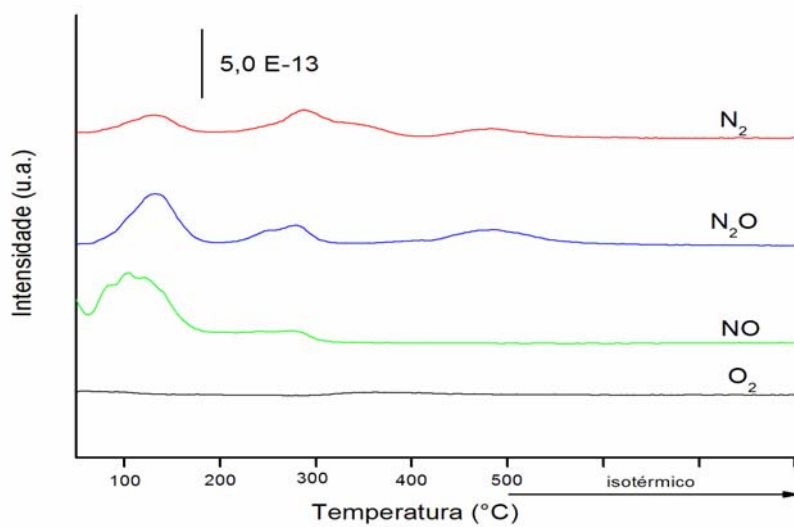
Figura 33: Perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores (a) 0,8%PdMOR (b) MoMOR e (c) Mo_{0,3}Pd_{1,9}MOR.

Os gráficos da Figura 34 apresentam os perfis de dessorção programada de NO para os diferentes catalisadores. Foram monitoradas as massas do NO (30), N₂ (28), N₂O (44) e O₂ (16). Todos os catalisadores apresentaram um pico de dessorção de NO na faixa de temperatura compreendida entre 90° e 130° C.

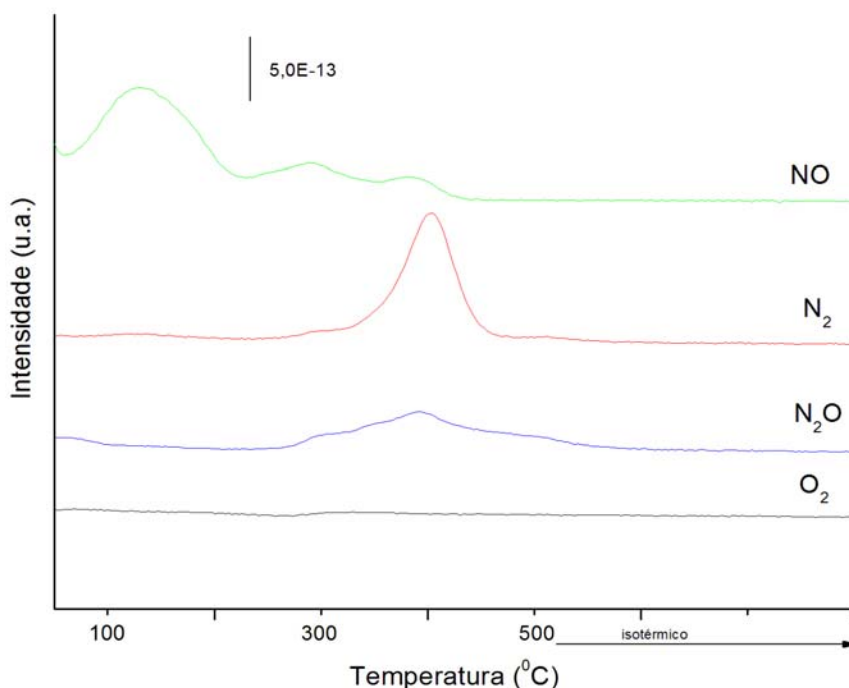
O catalisador MoMOR apresentou pico de dessorção de NO em aproximadamente 405 °C, sendo também observado no catalisador Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR, que também apresentou pico de dessorção em torno de 290 °C. O catalisador 0,8%PdMOR apresentou sinal referente ao NO à temperatura inferior ao monometálico MoMOR. Paralelamente, não foi observada dessorção de oxigênio.



(a)



(b)



(c)

Figura 34: DTP de NO dos catalisadores (a) MoMOR, (b) 0,8%PdMOR, (c) Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR

O pico em temperatura baixa pode ser atribuído a espécies Pd²⁺(NO) e os sinais em temperaturas elevadas podem ser devido a espécies nitrato (-NO₃) que seriam formadas em sítios de metal isolados ou espécies nitrato bidentadas em agregados de PdO.

O material de partida (NaMOR), não desorveu quantidade significativa de NO, o que demonstra que o NO se adsorve nos sítios metálicos.

Na Tabela 17 são mostrados os compostos de nitrogênio formados e o NO desorvido dos catalisadores 0,8%PdMOR, MoMOR e Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR.

Tabela 17: Formação de compostos de nitrogênio nos catalisadores por DTP de NO.

Catalisador	NO (μmol g ⁻¹ cat)	N ₂ (μmol g ⁻¹ cat)	N ₂ O (μmol g ⁻¹ cat)
0,8%PdMOR	6,74	9,02	0,57
MoMOR	1,25	2,43	13,5
Pd _{0,9} Mo _{0,6} MOR	19,8	15,5	20,4

Os dados mostram que o Mo adsorve o NO, mas este é convertido imediatamente em N₂O. No catalisador bimetálico, Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR, há maior formação de N₂, provavelmente devido, a presença de Pd, porém verifica-se também grande formação de N₂O.

Avaliação catalítica dos catalisadores de Pd e Mo.

As figuras Figura 35, Figura 36 e Figura 37 apresentam os resultados para atividade dos catalisadores de Pd e/ou Mo. O estudo de temperatura realizado para os catalisadores é representado pela Figura 35 (e anexo A) para os catalisadores monometálicos de Pd e o bimetálico de MoPd no tempo de reação de 200 min.

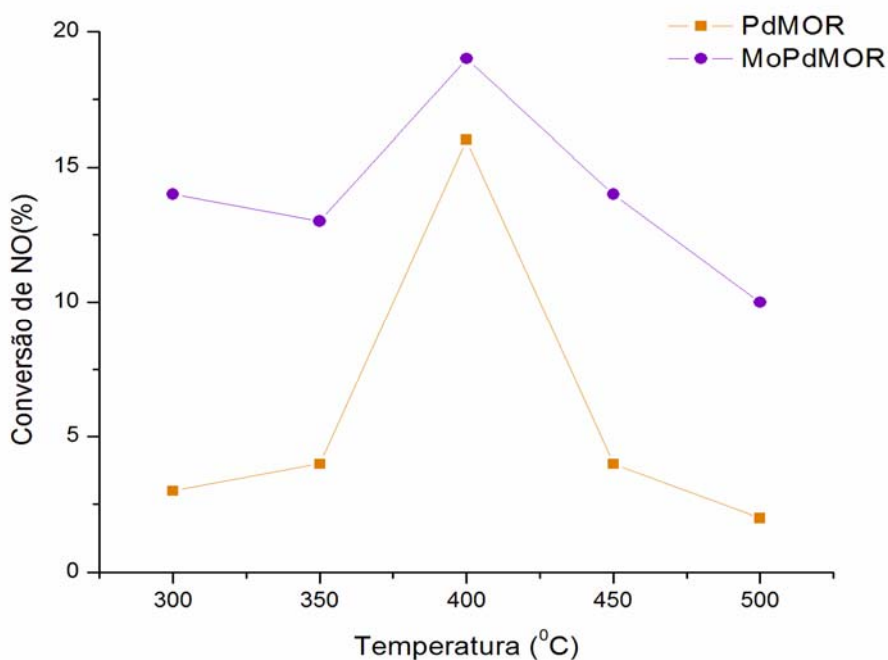


Figura 35: Estudo de temperatura para os catalisadores 0,8%PdMOR e Mo_{0,3}Pd_{1,9}MOR.

A reação de decomposição do NO a 400 °C foi utilizada para comparação entre os catalisadores (Figura 36 e Figura 37). Os catalisadores que contêm paládio apresentaram comportamento bastante similar: decomposição inicial total até aproximadamente 100 min e após este tempo diminuição acentuada. Os produtos observados, como já mostrado pela análise de dessorção de NO a temperatura programada, foram N₂ e N₂O. Observou-se que o catalisador monometálico de Mo desativa imediatamente quando em contato com a molécula de NO. Atribui-se esse comportamento a dissociação do NO ao se adsorver no metal reduzido, pois o mesmo possui alta capacidade de armazenar o oxigênio, favorecendo então sua desativação devido a oxidação (MoO_{3-x})^{73,129}. As altas conversões iniciais com posterior desativação com o tempo, são atribuídas a retenção do oxigênio que

foi adsorvido através do NO. De acordo com o resultado obtido com o perfil de redução a temperatura programada do catalisador MoMOR, há formação de óxidos de molibdênio em temperaturas superiores a 600 °C. Logo ao realizar-se a redução a 300 °C as espécies formadas de molibdênio estariam oxidadas com diferentes número de oxidação formando MoO_{3-x} . O suporte mordenita, em nossos estudos, não apresentou atividade catalítica, o que mostra que apesar da desativação rápida do catalisador MoMOR, o metal presente possui atividade na reação de decomposição do NO.

Comparando os catalisadores 1,9%PdMOR e o $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$, na Figura 36 é possível observar que este catalisador bimetálico fica com atividade em 100% por mais tempo, apesar do mesmo possuir o mesmo teor de Pd incorporado ao suporte. O que sugere que a incorporação prévia de molibdênio teve efeito positivo na atividade. Por outro lado, os catalisadores 0,8%PdMOR e $\text{Pd}_{0,9}\text{Mo}_{0,6}\text{MOR}$ tiveram tempos de conversão em 100% similares, mas o bimetálico apresentou maior atividade residual (após 200 min de reação). Interessante observar que o catalisador monometálico 0,8%PdMOR com conteúdo de metal menor apresentou tempo de atividade em 100% maior que o catalisador 1,9%PdMOR que possui maior quantidade de Pd. Atenção deve ser dada ao fato deste catalisador com menor conteúdo de Pd apresentar menor seletividade. As desativações encontradas para os catalisadores podem ser atribuídas aos sítios ativos de Pd terem sido oxidados por átomos de oxigênio gerados pela reação de decomposição do NO e que permaneceram adsorvidos na superfície do metal, o que está de acordo com os perfis de dessorção de NO encontrados na Figura 36, onde não foram detectadas formação de O_2 .

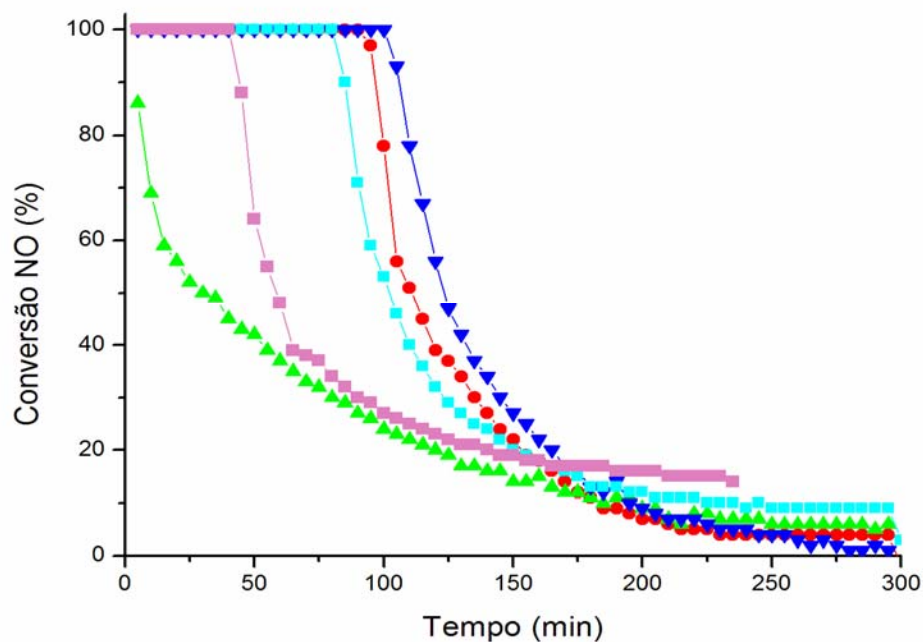


Figura 36: Conversão da reação de decomposição do NO a 400°C com (●) 0,8%PdMOR (▲) MoMOR (▼) Mo_{0,3}Pd_{1,9}MOR e (■) Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR e (■) 1,9%PdMOR.

A Figura 37 mostra a seletividade, medida de forma indireta para N₂ e O₂ como foi explicado na seção 4.1 deste trabalho, apresentando a formação de N₂O, pois quanto menor a concentração de óxido de dinitrogênio, maior é a formação dos produtos desejados.

A comparação dos catalisadores 1,9%PdMOR com o catalisador Mo_{0,3}Pd_{1,9}MOR mostra que o catalisador bimetálico retarda o aparecimento do N₂O em cerca de 30 min, porém a quantidade de óxido de dinitrogênio formada foi maior que no catalisador monometálico. De outra maneira, se os catalisadores 0,8%PdMOR e Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR forem comparados entre si, observa-se que a incorporação de Mo primeiro produziu como efeito a menor formação de N₂O, o que está de acordo com os dados obtidos nos perfis de DTP (Figura 34). Além disso, o catalisador 0,8%PdMOR, apresentou maior formação de N₂O que o catalisador 1,9%PdMOR, o que indica que os catalisadores monometálicos favorecem a principalmente a reação $NO \rightarrow N_2 + N_2O$, como já visto para catalisadores de Pd suportados em alumina.

Os resultados na reação de decomposição do NO mostram que a atividade residual do catalisador bimetálico, $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$, é de aproximadamente 2% e a do $\text{Pd}_{0,9}\text{Mo}_{0,6}\text{MOR}$ é de 12%, enquanto que a atividade do catalisador monometálico 0,8%PdMOR ficou abaixo de 10%, a do catalisador 1,9%PdMOR ficou ao redor de 18%. Adicionalmente, um dos catalisadores bimetálicos apresentou maior formação de N_2O (~70ppm) (Figura 37), o que pode ser atribuído a maior quantidade de paládio presente nessa amostra.

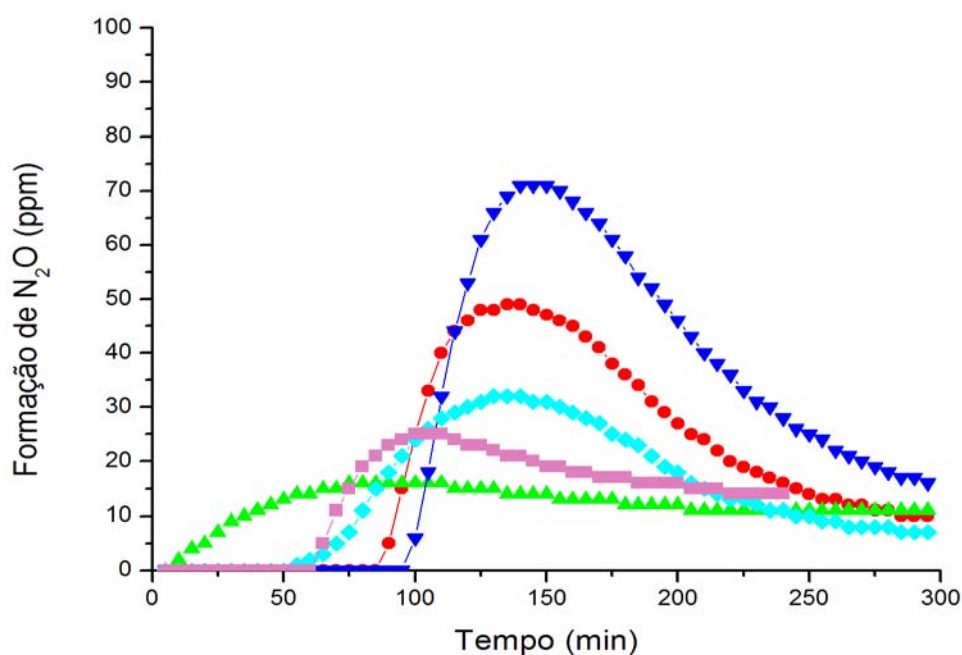


Figura 37: Seletividade da reação de decomposição do NO a 400°C com (●) 0,8%PdMOR (▲) MoMOR (▼) $\text{Mo}_{0,3}\text{Pd}_{1,9}\text{MOR}$ e (■) $\text{Pd}_{0,9}\text{Mo}_{0,6}\text{MOR}$ e (■) 1,9%PdMOR.

4.4 Comparação entre os catalisadores

Entre os catalisadores monometálicos, o PdMOR apresentou tempo de conversão acima de 100 min para os catalisadores com 0,8% de metal incorporado ao suporte zeolítico. No entanto, os suportes zeolíticos preparados MOR-IZA e MOR-ARG apresentaram maior formação de N_2O , o que direcionou os estudos para os testes com catalisadores suportados na mordenita comercial. O catalisador com 1,9% de Pd possui tempo de

conversão máxima menor que o catalisador com 0,8% de Pd, indicando que o paládio tem uma quantidade ótima no suporte, acima da qual a atividade diminui. Entre os catalisadores bimetálicos observou-se que os PdCuMOR possuem maior atividade, porém o catalisador Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR também possui alta atividade, mas sua desvantagem em relação aos PdCu aparece na quantidade de N₂O formada, ou seja, a seletividade ao N₂. A presença do cobre leva a uma melhor seletividade, já que o catalisador com Cu produz menores concentrações 30 ppm, enquanto o catalisador PdMo forma aproximadamente o dobro (~70 ppm).

Tabela 18: Comparação entre os catalisadores na reação de decomposição do NO.

Catalisadores	Metal (% massa)	Tempo de Conversão máximo (min)	Formação de N ₂ O (ppm)
PdMOR-COM*	0,77	95	5
PdMOR-IZA	0,72	105	25
PdMOR-ARG	0,76	105	15
CuMOR	6,0	110	2
1,9% PdMOR	1,9	60	25
PdCuMOR-TS	1,5 (Pd) e 4,8 (Cu)	110	8
PdCuMOR-TC	1,8 (Pd) e 2,8 (Cu)	150	30
MoMOR	0,83	<5	16
0,8% PdMOR*	0,81	90	50
Mo _{0,3} Pd _{1,9} MOR	1,94(Pd) e 0,31 (Mo)	100	70
Pd _{0,9} Mo _{0,6} MOR	0,88(Pd) e 0,65(Mo)	80	32

*Estes catalisadores no estudo comparativo com diferentes teores de paládio foram denominados: PdMOR-COM = 0,8%PdMOR1 e 0,8%PdMOR = 0,8%PdMOR2

5. Conclusões

O uso de argila como fonte de Al e Si conduziu a formação da zeólita mordenita. Os dois métodos de síntese geraram materiais que foram utilizados como suporte em catalisadores de paládio. Os catalisadores preparados foram ativos para a reação de decomposição direta do NO. A cristalinidade encontrada para os catalisadores a partir dos difratogramas de raios-X mostrou que a mordenita manteve sua estrutura após o processo de incorporação metálica nos catalisadores e os tratamentos térmicos e de redução efetuados, refletindo a adequação dos métodos de preparação empregados neste trabalho. O catalisador denominado PdMOR-ARG foi mais seletivo quando comparado em relação ao PdMOR-IZA, porém ambos possuem menor seletividade, ou seja, maior formação de N₂O, que o catalisador suportado na mordenita comercial, PdMOR-COM. As impurezas iniciais da argila, mesmo que presentes na estrutura zeolítica, não interferiram na conversão do NO.

O catalisador de cobre e os bimetálicos de paládio/cobre também apresentaram atividade para a reação de decomposição do NO, entretanto a seletividade do catalisador 1,9% PdMOR com relação à formação de N₂ e O₂ foi menor do que a encontrada para o catalisador monometálico de cobre, CuMOR, nas condições reacionais desse trabalho. As análises de área superficial específica, volume de poros e os dados de difração de raios-X para os catalisadores monometálicos de Pd e Cu mostraram que não houve bloqueio da entrada dos poros e não houve também formação de óxidos com tamanhos capazes de serem detectados por DRX. De outra maneira, os decréscimos na área superficial

específica e no volume de poros dos catalisadores bimetálicos de Pd e Cu sugerem algum impedimento na acessibilidade destes catalisadores. Estes catalisadores foram ativos para a reação sendo que os catalisadores bimetálicos de Pd/Cu foram mais ativos que os monometálicos de Pd e Cu.

As análises de redução com programação de temperatura e de refletância difusa no ultravioleta visível sugerem que o catalisador de paládio denominado 0,8% PdMOR apresentou maior interação com o suporte. Este efeito pode ser o responsável pela maior atividade encontrada em relação ao catalisador 1,9% PdMOR. A presença de molibdênio conduziu a melhores atividades residuais nos catalisadores bimetálicos de Pd/Mo (após 250 min) e ainda para o catalisador Pd_{0,9}Mo_{0,6}MOR a melhor seletividade à N₂.

Os resultados desse trabalho mostram que os catalisadores de Pd, Cu, PdCu e PdMo suportados na zeólita mordenita são ativos na reação de decomposição do NO.

O uso de mordenita como suporte levou a melhores atividades e seletividades para a reação de decomposição de NO em relação a outros suportes (alumina, sílica e MCM-41), evidenciando o papel promotor desse material na reação. Esse efeito fica evidenciado na constatação que o catalisador com menor conteúdo de paládio apresentou melhores atividade e seletividade que o catalisador com maior conteúdo metálico

6. Sugestões

Algumas sugestões para continuidade deste trabalho são:

1. Aprofundamento na caracterização das interações entre os metais nos catalisadores bimetálicos de PdCu e de PdMo suportados em mordenita através das técnicas de espectroscopia de absorção de raios-X estendida (EXAFS), ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
2. Estudo cinético com os catalisadores através da determinação da energia de ativação da reação e a partir disso, estudar um mecanismo para a reação de decomposição do NO.
3. Avaliação destes catalisadores na reação de redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos.

7. Referências Bibliográficas

1. *Resoluções do CONAMA*; MMA/CONAMA (Edt.): Brasília, 2006.
2. *Environmental Protection Agency* disponível em <http://www.epa.gov/air/criteria.html>; acessado em 08/09/2007.
3. K.R. Solomon, X. Tang, S.R. Wilson, P.Zanis, A.F. Bais *Photochem. Photobiol. Sci.* 2, 2003, 62.
4. S. Sillman *Atmosph. Environ.* 33, 1999, 1821.
5. M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa *J.Chem. Soc., Faraday Trans.* 77, 1981, 1629.
6. M. Iwamoto, H. Hamada *Catal. Today* 10, 1991, 57.
7. M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa *J. Phys. Chem.* 95, 1991, 3727.
8. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, S. Kagawa *Chem. Letters* 18(2), 1989, 213.
9. Y. Li, J.N. Armor *Appl. Catal. B* 1(3), 1992, L21.
10. J.N. Armor, T.S. Farris *Appl. Catal. B* 4(1), 1994, L11.
11. Y.-F. Chang, J.G. McCarty, E.D. Wachsman, V.L. Wong *Appl. Catal. B* 4(4), 1994, 283.
12. F. Kapteijn, J. Rodríguez-Mirasol, J.A. Moulijn *Appl. Catal. B* 9(1-4), 1996, 25.
13. R.S. da Cruz, J.S. Mascarenhas, H.M.C. Andrade *Appl. Catal. B* 18(3-4), 1998, 223.
14. Y. Li e J.N. Armor *Appl. Catal. B* 2, 1993, 239.
15. M. Shelef *Chem. Rev.* 95, 1995, 209.
16. C.J. Loughran, D.E. Resasco *Appl. Catal. B* 5, 1995, 351.

17. C.J. Loughran, D.E. Resasco *Appl. Catal. B* 7, 1995, 113.
18. M. Misono, Y. Hirao, C. Yokoyama *Catal. Today* 38(2), 1997, 157.
19. M. Ogura, M. Hayashi, E. Kikuchi *Catal. Today* 45(1-4), 1998, 139.
20. M. Ogura, Y. Sugiura, M. Hayashie, E. Kikuchi *Catal. Letters* 42(3-4), 1996, 185.
21. A. Ali, W. Alvarez, C.J. Loughran, D.E. Resasco *Appl. Catal. B* 14, 1997, 13.
22. X. Feng, W.K.Hall *J. Catal.* 166(2), 1997,368.
23. M. Xin, I.C. Hwang, D.H. Kim, S.I. Cho, S.I. Woo *Appl. Catal. B* 21(3), 1999, 183.
24. T.V. Voskoboinikov, H.-Y. Chen W.M.H. sachtler *Appl. Catal. B* 19 (3-4), 1998, 279.
25. J.Y. Yan, W.M.H. Sachtler, H.H. Kung *Catal. Today* 33(1-3), 1997,279.
26. T. Matsushima *Catal Surv. from Japan* 5(2), 2002, 71.
27. M. Lyubovsky, L.P. Pfefferle *Catal Today* 47, 1997, 29.
28. G.M. Tonetto, M.L. Ferreira, D.E. Damiani *J. Molec. Catal. A* 193, 2003, 121.
29. F. Dorado, A. de Lucas, P.B. García, A. Romero, J.L. Valverde, I Asencio *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2005, 8988.
30. J. Zhu, Z. Zhao, D. Xiao, J. Li, X. Yang, Y. Wu *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2005, 4227.
31. L. Martins, R.P.S. Peguin, E.A. Urquieta-González *Quim. Nova* 29(2), 2006, 223.
32. O. Badr, S.D. Probert *Applied Energy* 46(1), 1993, 1.
33. de Oliveira, A.M. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 80p., 2002.
34. J.M.D. Cónsul, D. Thiele, R.C. Veses, I.M. Baibich, R.M. Dallago *Quim. Nova* 27(3), 2004, 432.
35. V.I. Pârvulescu, P. Grange and B. Delmon *Catal. Today* 46, 1998, 233.
36. R. Pereira, K. Takemoto *Revista de Química Industrial* 8, 1997, 8.
37. J.N. Armor *Appl. Catal. B* 1, 1992, 221.
38. *Eurobionet – Layman Report* disponível em http://www.uni-hohenheim.de/eurobionet/report_eng.html.
39. V. Calatayud, M.J. Sanz, J. Cerveró, W. Ansel, A. Klumpp *Water Air Soil Pollut* 183, 2007, 283.
40. G. Kyrkilis, A. Chaloulakou, P.A. kassomenos *Environment International* 33, 2007, 670.
41. S.M.C. Bakonyi, I.M. Danni-Oliveira, L.C. Martins, A.L.F. Braga *Rev. de Saúde Pública* 38(5), 2004, 695.
42. W.-C. Ho, W.R. Hartley, L. Myers, M.-H. Lin, Y.-S. Lin, C.-H. Lien, R.-S. Lin *Environmental Research* 104, 2007, 402.

43. H.-G. Neumann *Chemosphere* 42, 2001, 473.
44. A. König, W. Held, T. Richter *Topics in Catalysis* 28(1-4), 2004, 99.
45. H. Uchida, K.-I. Yamaseki, I. Takahashi *Catal. Today* 29, 1996, 99.
46. M. Iwamoto, H. Furukawa, Y. Mine, F. Uemura, S.-I. Mikuriya, S. Kagawa *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 16, 1986, 1272.
47. H.S. Gandhi, G.W. Graham, R.W. McCabe *Journal of Catalysis* 216, 2003, 433.
48. A. Amirnazmi, J.E. Benson, M. Boudart *Journal of Catalysis* 30, 1973, 55.
49. Y.-H. Chin, A. Pisanu, L. Serventi, W.E. Alvarez, D.E. Resasco *Catal. Today* 54, 1999, 419
50. P.G. Gianetto, R.A. Montes y F.G. Rodríguez Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Venezuela: EdiT 2000, 351p.
51. M. Guisnet e F. R. Ribeiro Zeólitos um Nanomundo ao Serviço da Catálise. Portugal: Calouste Gulbenkian 2004, 221p.
52. *International Zeolite Association* disponível em <http://zeolites.ethz.ch/cgi-bin/collection1.py> acessada em 19/09/2007.
53. J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hanns, I. Kiricsi Synthesis, Characterization and use of zeolite microporous materials. Hungria: DecaGen Ltd. 1998, 192p.
54. B. Ghosh, D.C. Agrawal, S. Bhatia *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1994, 2107
55. S.-R. Lee, Y.-S. Han, M. Park, G.-S. Park, J.-H. Choy *Chem. Mater.* 15(25), 2003, 4841
56. W. Dong, W. Li, K. Yu, K. Krishna, L. Song, X. Wang, Z. Wang, M.-O. Coppens, S. Feng *Chem Commun.* 2003, 1302
57. D. Akolekar, A. Chaffee, R.F. Howe *Zeolites* 19, 1997, 359.
58. B. Lu, T. Kanai, Y. Oumi, T. Sano *Journal of Porous Materials* 14, 2007, 89.
59. Y. Oumi, T. Kanai, B. Lu, T. Sano *Micro and Meso Materials* 101, 2007, 127.
60. B.O. Hincapie, L.J. Garces, Q. Zhang, A. Sacco and S.L. Suib *Micro. and Meso. Materials* 67 (2004) 19.
61. B. Lu, Y. Oumi, T. Sano *J. Crystal Growth* 291, 2006, 521.
62. T. Inui, K. Matsuba and Y. Tanaka *Catal. Today* 23, 1995, 317.
63. M. Haneda, I. Nakamura, T. Fujitani, H. Hamada *Catal. Surv. from Ásia* 9(4), 2005, 207.
64. T. Matsubara, T. Nagai, M. Nagaoka, T. Yamabe *J. Phys. Chem. B* 105, 2001, 3235.
65. M. Shimokawabe, K. Okumura, H. Ono, N. Takezawa *Reac. and Kin. Catal. Letters* 73(2), 2001, 267.
66. M.J. Rice, A.K. Chakraborty, A.T. Bell *J. Phys. Chem. B* 104, 2000, 9987.
67. F. Dorado, R. Romero, P. Cañizares *Appl. Catal. A* 236, 2002, 235.

68. L. Guzzi, I. Kiricsi *Appl. Catal. A* 186, 1999, 375
69. B. Pawalec, R. Navarro, J.L.G. Fierro, J.F Cambra, F. Zugazaga, M.B. Güemez, P.L. Arias *Fuel* 76(1), 1997, 61
70. M.A.P. da Silva, M. Schmal *Catal. Today* 85, 2003, 31
71. L.I. Meriño, A. Centeno, S.A. Giraldo *Appl. Catal. A* 197, 2000, 61
72. M.S.Zina, A. Ghorbel *Solid State Sci.* 6, 2004, 973.
73. S.B.C. Pergher, R.M. Dallago, R.C. Veses, C.E. Gigola, I.M. Baibich *J. Molec. Catal. A* 209, 2004, 107.
74. K. Almusaiteer, R. Krishnamurthy, S.S.C. Chuang *Catal. Today* 55, 2000, 291
75. A. Gervasini, P. Carniti, V. Ragaini *Appl. Catal. B* 22, 1999, 201.
76. J.A.Z. Pieterse, R.W. van der Brink, S. Booneveld, F.A. de Bruijn *Appl. Catal. B* 46, 2003, 239.
77. J. A. Z. Pieterse, R. W. van den Brink, S. Booneveld, F. A. de Bruijn *Appl. Catal. B* 39, 2002, 167.
78. K. Okumura, S. Matsumoto, N. Nishiaki, M. Niwa *Appl. Catal. B* 40, 2003, 151.
79. C. M. de Correa, F. Córdoba, F. Bustamante *Micro. and Meso. Mater.* 40, 2000, 149.
80. J.A.Z. Pieterse, H. Top, F. Vollink, K. Hoving, R.W. van den Brink *Chem. Eng. Journal* 120, 2006, 17.
81. H. Ohtsuka, T. Tabata *Appl. Catal. B* 21, 1999, 133.
82. A.W. Aylor, L.J. Lobree, J.A. Reimer, A.T. Bell *J. Catal.* 172, 1997, 453.
83. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Torikai, T. Yoshioka, N. Mizuno *Chem. Letters* 1990, 1967.
84. R.M. Dallago, J. Schifino, I.M. Baibich, R.C. Veses *Can J. Anal. Sci. Spectr.* 49, 2004, 78.
85. R.E. Ballmoos, J.B. Higgins, Collection of Simulated XRD Powder Patterns from Zeolites, 2^{ed.}, IZA, 1990.
86. P. Souza Santos, Tecnologia de Argilas – Fundamentos, Editora da USP – Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1975.
87. J.E. Gardoliski, H.P. Martins Filho, F. Wypych *Quim. Nova* 26(1), 2003, 20.
88. H. Ohtsuka, T. Tabata *Appl. Catal. B* 26, 2000, 275.
89. L.L. Sheu, Z. Karpinski, W.M.H. Sachtler *J. Phys. Chem.* 93(12), 1989, 4890.
90. A.W. Bradshaw e F.M. Hoffmann *Surf. Sci.* 72, 1978, 513.
91. A. Penkova, S. Dzwigaj, R. Keferov, K. Hadjiivanov, M. Che *J. Phys. Chem C* 111(24), 2007, 8623.
92. L. Sordelli, G. Martra, R. Psaro, C. Dossi, S. Coluccia *Topics in Catalysis* 8, 1999, 237.

93. S. Bertarione, C. Pretipino, E. Groppo, D. Scarano, G. Spoto, A. Zecchina, R. Pellegrini, G. Leofanti, C. Lamberti *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2006, 3676.
94. D. Scarano, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, S. Bertarione, G. Spoto *Appl. Catal. A* 307, 2006, 3.
95. K. Hadjiivanov, B. Tsyntsarski, T. Nikolova *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 1999, 4521.
96. J.R. Ohlsen, J. Laane *J. Amer. Chem. Soc.* 100(22), 1978, 6948.
97. P. Gélín, A. Goguet, C. Descorme, C. Lécuyer, M. Primet *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116, 1998, 275.
98. B. Pommier, P. Gélín *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 2001, 1138.
99. I.O. Ali *Mater. Sci. Eng. A* 459, 2007, 294.
100. L.B. Gutierrez, E.E. Miró, M.A. Ulla *Appl. Catal. A* 321, 2007, 7.
101. A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, S. Fuentes, N. Bogdanchikova, A. Barrera *Chem. Phys. Letters* 367, 2003, 102.
102. L.S.F. Feio, C.E. Hori, S. Damyanova, F.B. Noronha, W.H. Cassinelli, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno *Appl. Catal. A* 316, 2007, 107.
103. F.B. Noronha, D.A.G. Aranha, P. Ordine, M.Schmal *Catal. Today* 57, 2000, 275.
104. V.V. Alegre, M.A.P. da Silva, M. Schmal *Catal. Comm.* 7, 2006, 314.
105. D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz *J. Chem. Soc.* 88, 1992, 741.
106. A. Rakai, D. Tessier, F. Bozon-Verduraz *New J. Chem.* 16, 1992, 869.
107. M. Valden, R.L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimäki, A. Lahti, M. Härkönen *J. Catal.* 161, 1996, 614.
108. R.D. Ramsier, K.-W. Lee, J.T. Jr Yates *Langmuir* 11, 1995, 169.
109. A. Yanase, Y. Segawa *Surf. Sci.* 329, 1995, 219.
110. A.M. Pisanu, C.E. Gigola *Appl. Catal. B* 20, 1999, 179.
111. R. Grybos, J. Hafner, L. Benco, H. Toulhoat *J. Phys. Chem. C* 111, 2007, 6454.
112. A. Itadani, Y. Kuroda, M. Tanaka, M. Nagao *Micro. and Meso. Materials* 86(1-3), 2005, 159.
113. M.N.S.C. Roma, D.S. Cunha, G.M. Cruz, A.J.G. Cobo *Braz. J. Chem. Eng.* 17, 2000, 937.
114. K.C.C. Kharas, H.J. Robota, D.J. Liu *Appl. Catal. B* 2, 1993, 225.
115. J. Sá, H. Vinek *Appl. Catal. B* 57, 2005, 247.
116. A.M. Venezia, V. La Parola, G. Deganello, B. Pawelec, J.L.G. Fierro *J. Catal.* 215, 2003, 317.
117. A. M. Venezia, V. La Parola, V. Nicolì, G. Deganello *J. Catal.* 212, 2005, 56.

118. F.M.T. Mendes, M. Schmal *Appl. Catal. A* 151, 1997, 393.
119. L. Chmielarz, P. kustrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant *Catal. Today* 119, 2007, 181.
120. S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.F. Anufrienko *Catal. Today* 110, 2005, 310.
121. R. Bulánek, B. Wichterlová, Z. Sobalík, J. Tichý *Appl. Catal. B* 31, 2005, 13.
122. N.B. Castagnola, A.J. Kropf and C.L. Marshall *Appl. Catal. A* 290(1-2), 2005, 110.
123. W.M.H. Sachtler, Z.C. Zhang *Advances in Catalysis* 39, 1993, 129.
124. H. Yahiro and M. Iwamoto *Appl. Catal. A* 222, 2001, 163.
125. Y. Li, W.K. Hall *J. Phys. Chem.* 94, 1990, 6145.
126. M.M. Mohamed, T.M. Salama *J. Coll. Interfac. Sci.* 242, 2002, 104.
127. L. Mosqueira, S.A. Gómez, G.A. Fuentes *J. Phys: Condens. Matter* 16, 2004, S2319.
128. A.M. Eberhardt, E.V. Benvenuto, C.C. Moro, G.M. Tonetto, D.E. Damiani *J. Molec. Catal. A* 201, 2003, 247.
129. A.M. Sica, J.H.Z. dos Santos, I.M. Baibich, C.E. Gigola *J. Molec. Catal. A* 137, 1999, 287.

Anexo A – Estudo de temperatura realizado nos catalisadores

O estudo de temperatura para alguns catalisadores deste estudo são apresentados nas figuras apresentadas neste anexo.

0,8%PdMOR-COM (0,8%PdMOR1)

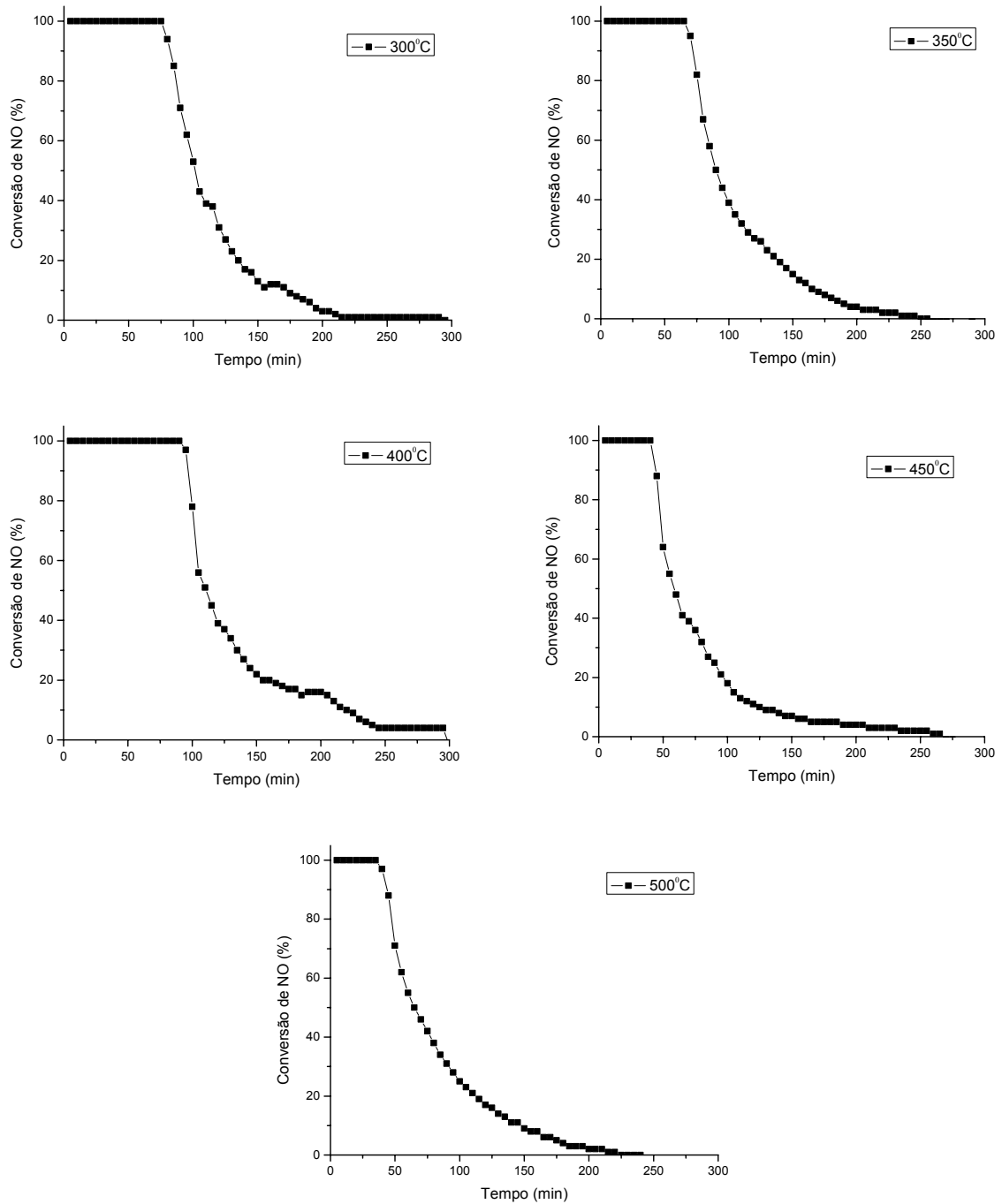


Figura 38: Conversão de NO do catalisador 0,8%PdMOR

1,9%PdMOR

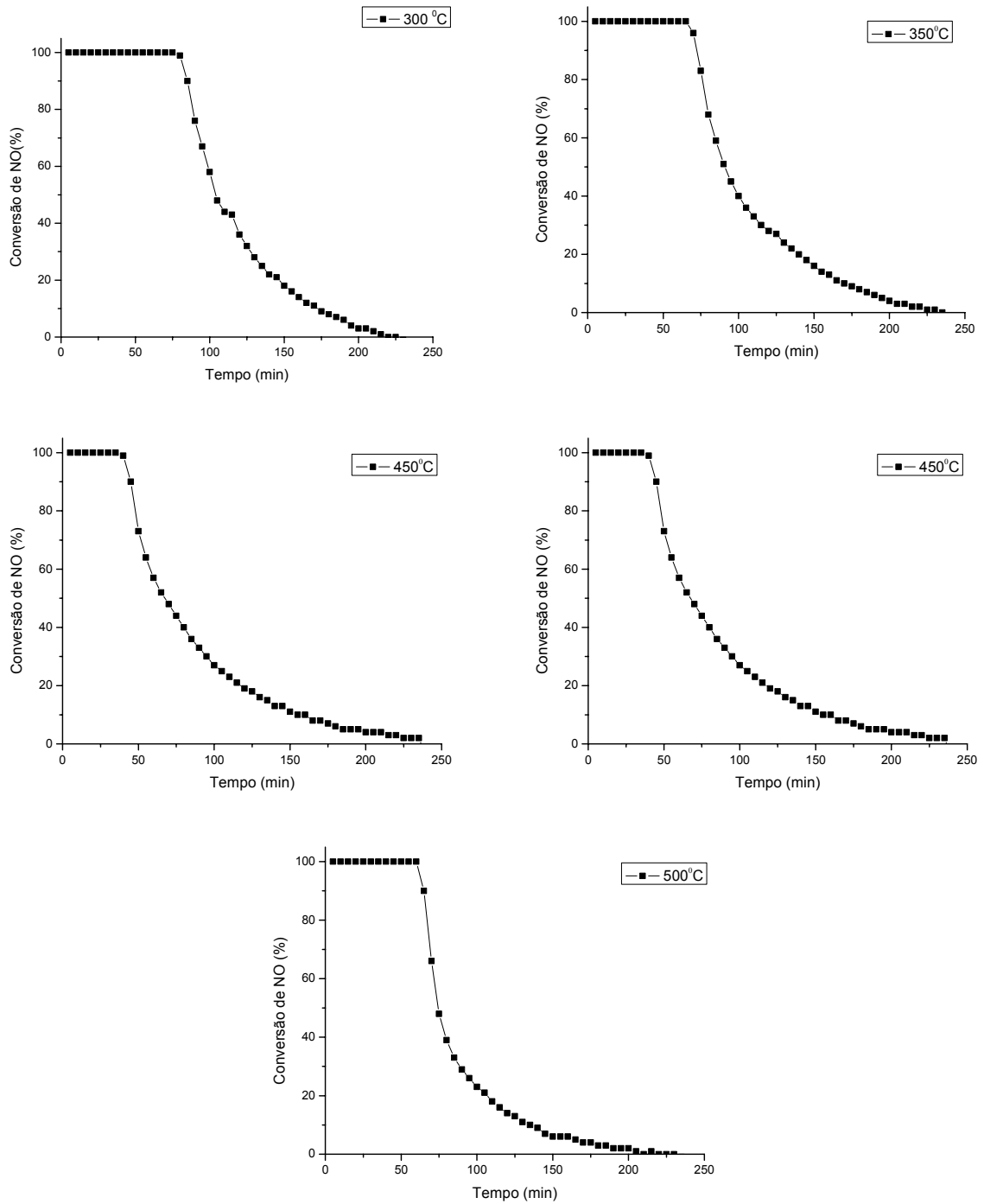


Figura 39: Conversão de NO para o catalisador 1,9%PdMOR

CuMOR

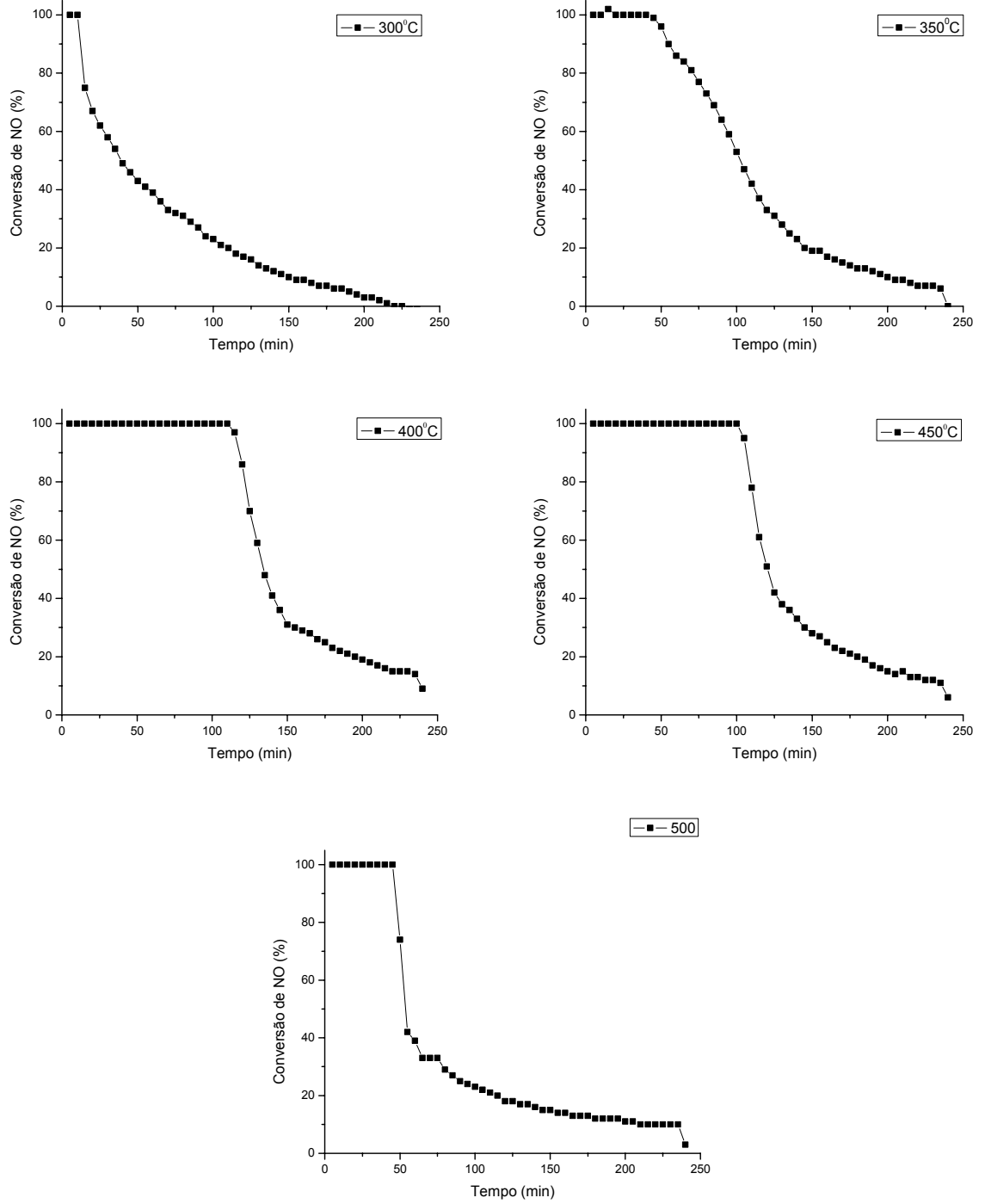


Figura 40: Conversão de NO para o catalisador CuMOR

MoMOR

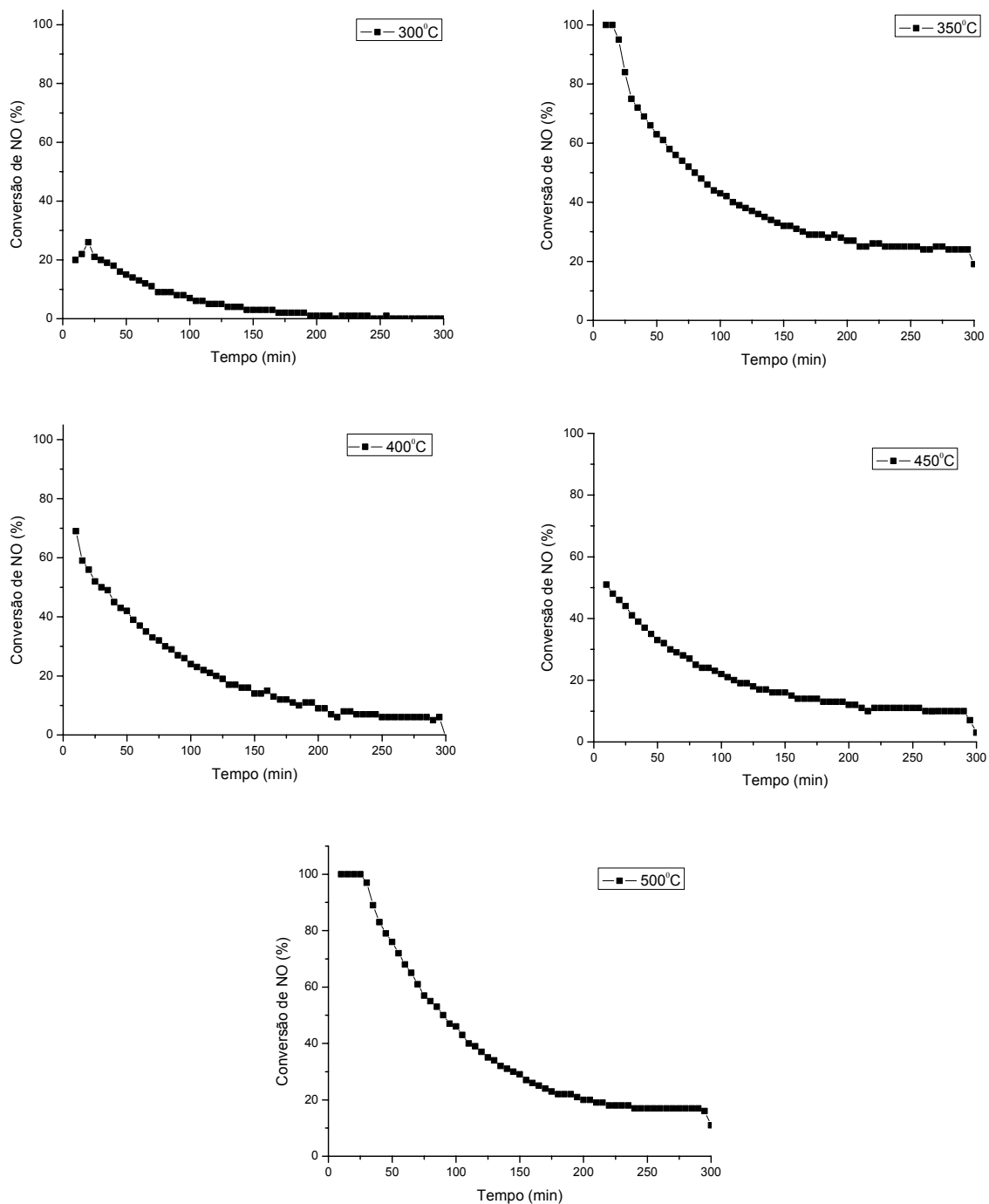


Figura 41: Conversão de NO para o catalisador MoMOR

PdCuMOR-TC

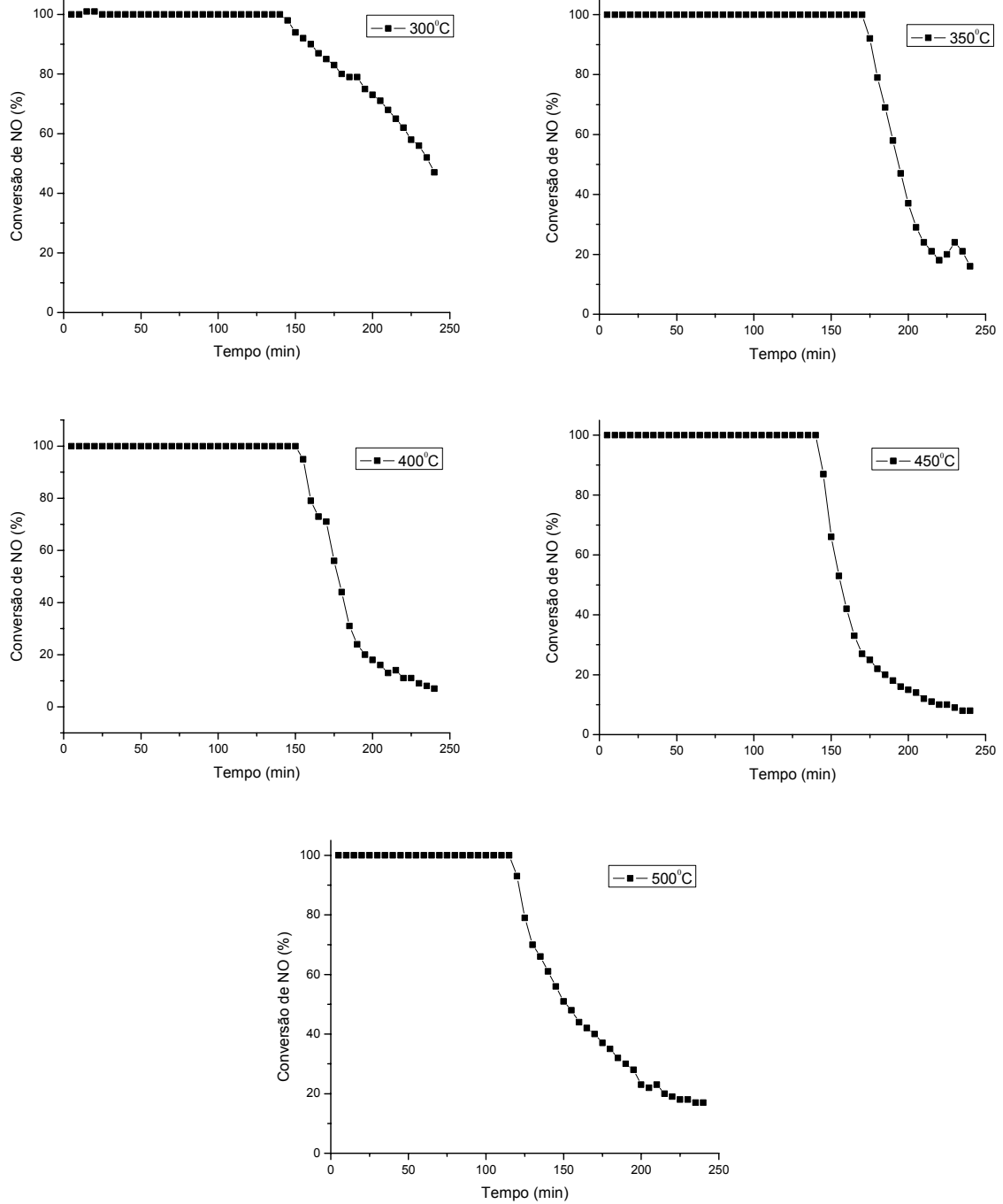


Figura 42: Conversão de NO para o catalisador PdCuMOR-TC

PdCuMOR-TS

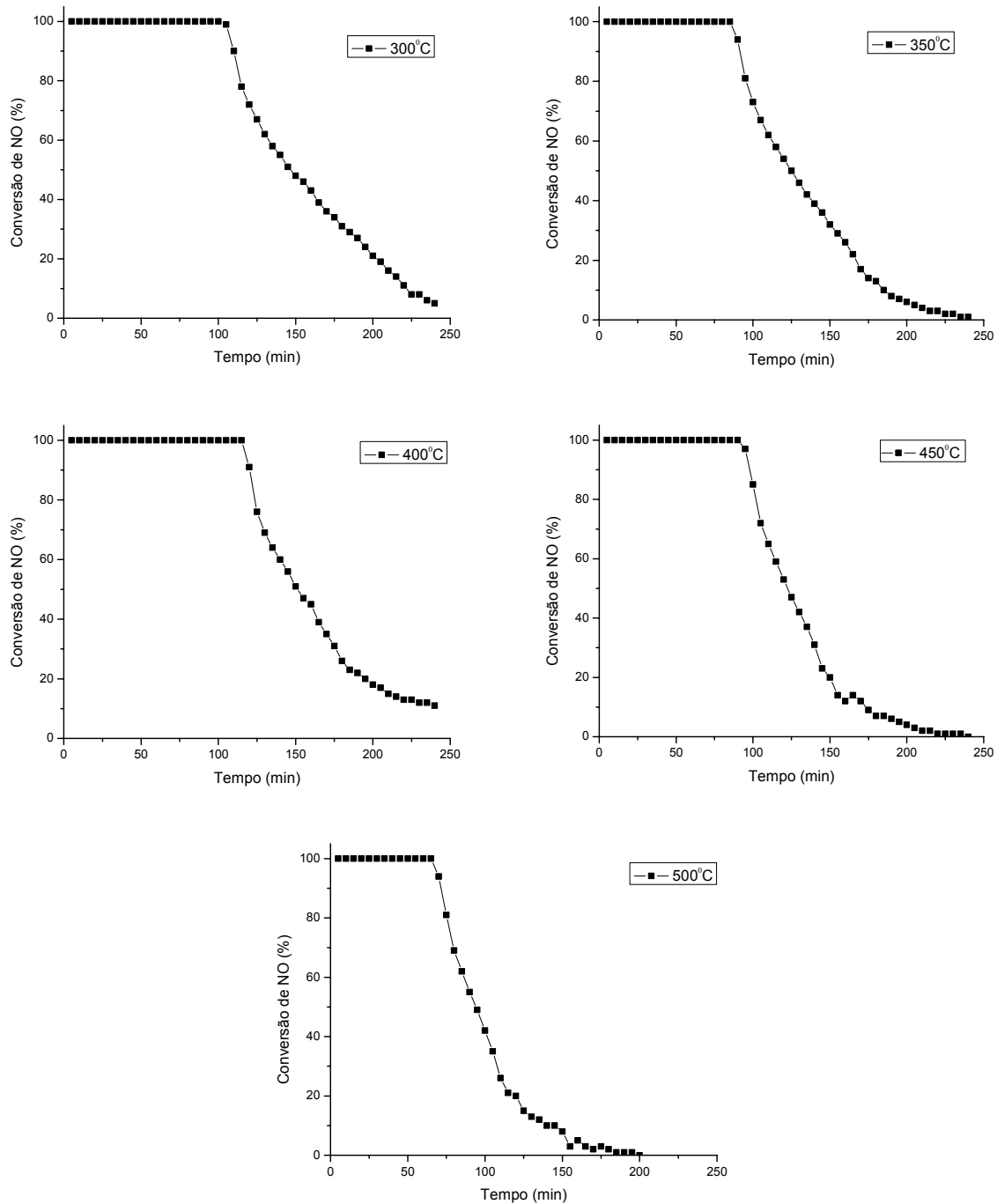


Figura 43: Conversão de NO para o catalisador PdCuMOR-TS

Mo_{0,3}Pd_{1,9}MOR

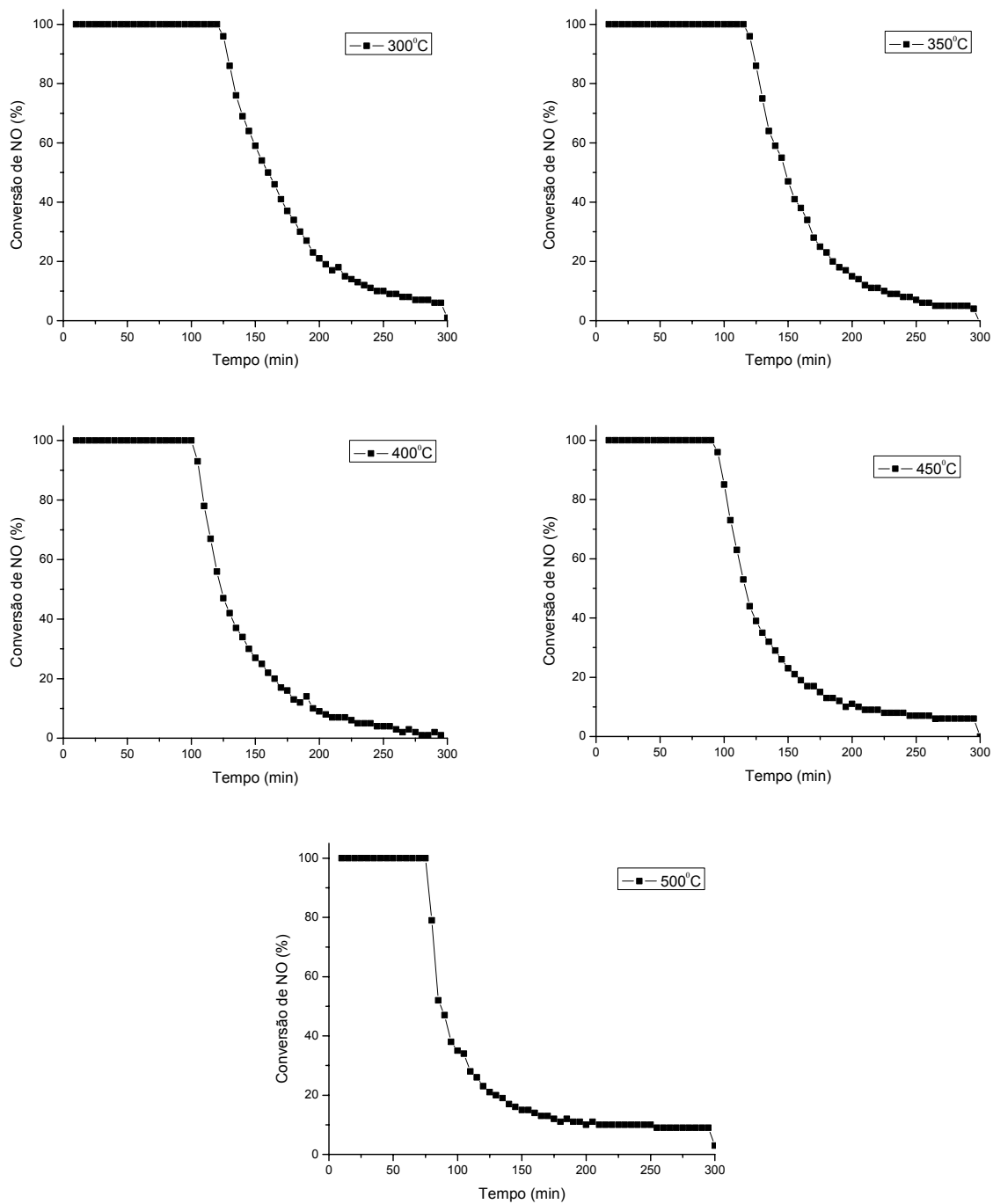


Figura 44: Conversão de NO para o catalisador MoPdMOR

Anexo B – Caracterização de catalisadores

Conceitos Básicos

A caracterização de catalisadores é fundamental para o entendimento do comportamento das espécies ativas na diminuição da energia de ativação da reação em estudo.

Neste anexo são apresentados os fundamentos teóricos das técnicas de caracterização empregadas no desenvolvimento deste estudo.

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:

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

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).

Análise Química

A composição química de amostras sólidas pode ser determinada por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Esta técnica se

baseia no fato de que o plasma alcança temperaturas elevadas (6000 a 10000K), o que provoca excitação mais eficiente dos átomos e íons, resultando em linhas de emissão com intensidades maiores e a observação de mais linhas espectrais.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica um fino feixe de elétrons irradia a área ou o microvolume a ser analisado. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações fornecem informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de variações de composição química dentro de um grão. O detector de raios-X, mais usado devido à confiabilidade e à facilidade de operação, é o de energia dispersiva (EDS).

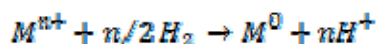
Análise Textural

A estrutura do catalisador é definida pela distribuição espacial dos átomos ou íons que constituem o sólido. A textura do catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina a sua porosidade. A caracterização textural é fundamental para compreender o comportamento cinético do catalisador, e exige a determinação de alguns parâmetros que são obtidos a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor. Podem-se citar os seguintes parâmetros: área específica, volume de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros.

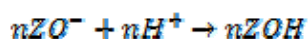
Redução a temperatura programada

Esta é uma das técnicas de maior interesse para o estudo da interação e agrupamento de componentes metálicos em um catalisador. Se os metais estão presentes como partículas isoladas de um único componente, o perfil de RTP deve ser uma combinação linear entre os perfis de cada um dos compostos metálicos. Se os componentes estiverem muito associados deve-se observar um certo grau de sinergismo entre eles no processo de redução. A origem deste sinergismo pode estar no efeito catalítico que um componente facilmente redutível pode ter na redução do outro que seja mais difícil reduzir.

Zeólitas contendo metais redutíveis, tanto atômica ou como pequenos aglomerados dentro de estrutura porosa, são de grande valor na indústria petroquímica como catalisadores de hidrocraqueamento ou de reforma à vapor. A redução do íon metálico em uma zeólita é usualmente obtida utilizando 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 espectrometria de infravermelho:



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

Dessorção de NO a Temperatura Programada

A dessorção térmica de espécies adsorvidas em superfícies sólidas é um importante processo que ocorre na catálise heterogênea. O entendimento deste fenômeno permite uma descrição correta da cinética catalítica. Estudos experimentais de DTP são fundamentais para o conhecimento da teoria desta técnica. Esta técnica se baseia na adsorção de moléculas que cobrem toda a superfície do sólido a uma certa temperatura, cuja qual a desorção é desprezível. Em seguida, a temperatura é elevada linearmente com o tempo, e com tal aumento ocorre a dessorção.

Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis

O fenômeno ótico conhecido como refletância difusa é utilizado para obter informações moleculares espectroscópicas. O espectro de refletância é obtido através da radiação eletromagnética refletida por uma superfície opaca em função da frequência. A teoria mais usada para descrever e analisar a refletância difusa é a Kubelka-Munk. A refletância de refletância difusa de uma amostra é a razão da intensidade da luz refletida sobre a incidente. $R_{\infty} = J/I_0$ onde R_{∞} é a refletância absoluta, J é a intensidade da radiação refletida e I_0 é a intensidade da radiação incidente. A R'_{∞} é a refletância relativa onde é razão da R_{∞} da amostra e a R_{∞} de um padrão. $F(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$, onde K é o coeficiente de absorção, S é duas vezes o coeficiente de espalhamento da amostra, ϵ é a absorvidade e C a concentração do analito. A faixa de medida mais favorável se situa entre $0,2 < R_{\infty} < 0,7$.

Infravermelho com transformada de Fourier de CO e de NO

A absorção na região do infra-vermelho ocorre quando a frequência do campo elétrico alternado que está associado com a radiação incidente encontra uma possível mudança na frequência vibracional ou rotacional da molécula absorvente, quando ocorre o encontro a radiação eletromagnética pode ser absorvida pela molécula provocando mudança na

amplitude de vibração ou no padrão de rotação. Para que a radiação eletromagnética seja absorvida pela molécula, é necessário que a molécula sofra uma mudança em seu momento dipolar durante a absorção. Através desta técnica se estudou a forma com que as moléculas de CO e NO interagem com o metal.

Quimissorção de Hidrogênio

A quimissorção é utilizada para a avaliação da superfície metálica de um catalisador através da determinação do número de átomos que estejam acessíveis aos reagentes em uma reação.

A quimissorção se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. Ela é extremamente energética embora às vezes o calor de adsorção líquido seja pequeno devido à necessidade do gasto de energia (E_a) para a formação da quimissorção, o que também explica o fato do processo ocorrer de maneira relativamente lenta.

A quimissorção de hidrogênio na superfície de um metal como o Pd ocorre de forma dissociativa e resulta na formação de duas ligações Pd-H, o método consiste em adsorver quantidade suficiente de gás sobre os átomos superficiais do metal para reagir e formar uma monocamada. A medida do gás que foi adsorvido permite saber a dispersão do metal ativo e o cálculo de sua área metálica.

Anexo C – Trabalhos relacionados com a tese

1. de Oliveira, A. M. ; Crizel, L. E. ; da Silveira, R. S. ; Pergher, S. B. C. ; Baibich, I. M. NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1293-1297, 2007.

2. de Oliveira, A. M. ; Mignoni, M. L. ; Machado, N. R. C. F. ; Baibich, I. M. ; Pergher, S. B. C. . Decomposition of Nitric Oxide on Pd-Mordenite. *Catalysis Today*, 2007, aceito.

3. da Silveira, R. S.; de Oliveira, A. M.; Pergher, S. B. C. ; da Silva, V. T.; Baibich, I. M. Palladium and Molybdenum mono and bimetallic catalysts on mordenite for direct NO decomposition reaction. *Applied Catalysis A*, 2007, submetido.