

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ANTÔNIO VIEIRA LIMA NETO

**CATALISADORES CONTENDO ESPÉCIES V_2O_5 OU VO^{2+} –
ATIVIDADE E SELETIVIDADE NA REDUÇÃO DE NO COM AMÔNIA**

**SÃO CARLOS
2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

ANTÔNIO VIEIRA LIMA NETO

**CATALISADORES CONTENDO ESPÉCIES V_2O_5 OU VO^{2+} :
ATIVIDADE E SELETIVIDADE NA REDUÇÃO DE NO COM AMÔNIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

**SÃO CARLOS
2009**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L732cc

Lima Neto, Antônio Vieira.

Catalisadores contendo espécies V_2O_5 ou VO^{2+} : atividade e seletividade na redução de NO com amônia / Antônio Vieira Lima Neto. -- São Carlos : UFSCar, 2009.
140 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Catálise. 2. Redução de NO. 3. Amônia. 4. Zeólita. 5. Vanadila. 6. Peneiras moleculares. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ANTONIO VIEIRA LIMA NETO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 03 DE AGOSTO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez
orientador, PPG-EQ/UFSCar



Profª. Drª. Fátima Maria Zanon Zotin
IQ/UERJ



DP. Rita Karolinny Chaves de Lima
DEQ/UFC



Profª. DP. Elisabete Moreira Assaf
IQ-SC/USP



Prof. Dr. Dilson Cardoso
PPG-EQ/UFSCar

*Aos meus pais,
Antônio Alberto e
Gildete Alves.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Ernesto A. Urquieta-González, por toda a sua paciência, amizade e dedicação.

Agradeço ao Prof. Marcelo Batista pelas suas sugestões e contribuições no Exame de Qualificação, por toda a sua grande colaboração a este trabalho e por sua amizade.

À Dr.^a Miriam Sanae Tokumoto por seus incentivos, por suas consideráveis contribuições a este trabalho e por sua valorosa amizade.

Ao Prof. Dilson Cardoso por suas sugestões no Exame de Qualificação, por seus incentivos e por sua amizade.

À Petrobras – empresa na qual trabalho e da qual tenho muito orgulho –, grande incentivadora e financiadora desta pesquisa, nominalmente aos engenheiros Afonso Saraiva Neto, Jair Santana de Oliveira, João Amilton Sampaio Júnior, Júlio Furukawa, Luís Eduardo Valente Moreira; ao atual gerente de Otimização, Marco Antônio Duque, e à secretária Nilzete de Santana Mesquita. Todas essas pessoas me apoiaram muito e me deram todas as condições para que eu desenvolvesse os estudos do Doutorado, apesar de esses estudos, inevitavelmente, me afastarem, com frequência, das minhas atividades na companhia.

Ao Prof. Émerson e à mestranda Tatiane M. Arantes pelas análises de FT-Raman.

À doutoranda Edilene Deise da Silva por suas significativas colaborações a este estudo e por sua grande amizade.

Aos amigos Eduardo Prado Baston, Rita Karolinny Chaves, Ediane Karine Scherer, Cristiane Alves Pereira, Demian Patrick Fabiano, Carlos Alberto de Araújo Monteiro, Cristina Neves Passos, Camila Ramos da Silva, Joseane Rodrigues (ex-secretária do LabCat) pelas contribuições, apoios, incentivos e amizade.

Aos professores Eliezer Ladeia Gomes e Ljubomir Dimitrov pela amizade, incentivos e por compartilharem seus conhecimentos comigo.

Aos técnicos do LabCat, Rômulo Cardoso e Francisco Roberto Costa, pela ajuda e amizade.

Aos amigos do LabCat, de um modo geral – porque não é possível citá-los nominalmente aqui –, pela amizade e acolhimento.

Ao meu pai, Antônio Alberto Vieira Lima – que sempre me deu muita atenção, carinho e palavras de incentivo –, e às mulheres da minha vida, que me amam incondicionalmente: Gildete Alves Vieira Lima (minha mãe e meu tesouro mais precioso), Rosa Helena Vieira Lima, Regina Coeli Alves Vieira Lima e Helena Cristina Alves Vieira Lima (minhas três irmãs e minhas três pérolas mais finas).

Finalmente, gostaria de agradecer a Deus, por me amar e me perdoar gratuitamente, sem analisar os meus merecimentos. Obrigado, Senhor, por ter me concedido chegar ao fim dessa jornada!

*“O futuro não é o que tememos; é
o que ousamos.”
(Carlos Lacerda)*

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xiv
LISTA DE SIGLAS.....	xv
CAPÍTULO UM – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO DOIS – REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. POLUIÇÃO PELO NO	5
2.2. REDUÇÃO CATALÍTICA SELETIVA DO ÓXIDO NÍTRICO COM AMÔNIA.....	7
2.2.1. ASPECTOS GERAIS	7
2.2.2. APLICAÇÃO AO CONTROLE DE EMISSÕES DE NO _x DE MOTORES DIESEL	10
2.2.3. CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS	12
2.2.3.1. <i>Estabilidade</i>	16
2.2.3.2. <i>Mecanismo e Cinética</i>	18
2.2.4. CATALISADORES À BASE DE PENEIRAS MOLECULARES	25
2.2.4.1. <i>Zeólitas Contendo Metais de Transição</i>	28
2.2.4.2. <i>Peneiras Moleculares Mesoporosas</i>	33
2.2.5. CATALISADORES À BASE DE METAIS NOBRES.....	35
2.2.6. CATALISADORES À BASE DE CARVÃO ATIVO	36
2.2.7. OUTROS CATALISADORES INVESTIGADOS	36
2.3. ESCOPOS DA TESE	37
CAPÍTULO TRÊS – MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. RELAÇÃO DE REAGENTES UTILIZADOS.....	39
3.1.1. SÍNTESE E MODIFICAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES	39
3.1.2. AVALIAÇÃO DE CATALISADORES	39
3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	40
3.2.1. CATALISADORES À BASE DE VANÁDIA-TITÂNIA	40
3.2.2. CATALISADORES À BASE DE PENEIRAS MOLECULARES TROCADAS COM VANADILA ..	42
3.2.2.1. <i>Catalisadores à Base de Zeólitas Trocadas com Vanadila</i>	42
3.2.2.2. <i>Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Si-Al-MCM-41 Trocadas com Vanadila</i>	46
3.2.3. CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS SUPOSTADOS EM PENEIRA MOLECULAR SI-MCM-41	48
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	53
3.4. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	54
3.5. TESTES DE ESTABILIDADE	61
3.5.1. TESTES DE ESTABILIDADE HIDROTÉRMICA	61
3.5.2. TESTES DE ESTABILIDADE EM PRESENÇA DE SO ₂	62
3.6. CONVERSÃO DE NO.....	63
CAPÍTULO QUATRO – RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES	64
4.1.1. CATALISADORES À BASE DE VANÁDIA-TITÂNIA	64

4.1.2. CATALISADORES À BASE DE PENEIRAS MOLECULARES TROCADAS COM VANADILA ..	72
4.1.2.1. <i>Catalisadores à Base de Zeólitas Trocadas com Vanadila</i>	72
4.1.2.2. <i>Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Si-Al-MCM-41 Trocadas com Vanadila</i>	84
4.1.3. CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS SUPORTADOS EM PENEIRA MOLECULAR SI-MCM-41	89
4.2. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	97
4.2.1. CATALISADORES À BASE DE VANÁDIA-TITÂNIA	97
4.2.2. CATALISADORES À BASE DE PENEIRAS MOLECULARES TROCADAS COM VANADILA ..	99
4.2.2.1. <i>Catalisadores à Base de Zeólitas Trocadas com Vanadila</i>	99
4.2.2.2. <i>Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Si-Al-MCM-41 Trocadas com Vanadila</i>	103
4.2.3. CATALISADORES À BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS SUPORTADOS EM PENEIRA MOLECULAR SI-MCM-41	104
4.3. DISCUSSÃO GERAL ACERCA DOS TESTES CATALÍTICOS.....	107
4.4. TESTES DE ESTABILIDADE	110
4.4.1. TESTES DE ESTABILIDADE HIDROTÉRMICA	110
4.4.2. TESTES DE ESTABILIDADE EM PRESENÇA DE SO ₂	111
CAPÍTULO CINCO – CONCLUSÕES	113
CAPÍTULO SEIS – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
APÊNDICE A – CÁLCULOS RELATIVOS À PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS.....	124
APÊNDICE B – CONCEITOS DE CONVERSÃO DE NO	132
APÊNDICE C – RESULTADOS DO SEGUNDO GRUPO DE TESTES.....	134
ANEXO A – PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CuO	140

RESUMO

A redução catalítica seletiva de NO_x com amônia é a melhor tecnologia disponível nos dias de hoje para fazer o abatimento de emissões de óxidos de nitrogênio dos efluentes gasosos produzidos por fontes estacionárias (indústrias e plantas de geração de energia). Atualmente, os catalisadores de vanádia-titânia promovidos com WO_3 ou MoO_3 são os mais ativos para aquela reação, exibindo uma estabilidade catalítica muito boa ao longo do tempo. Contudo, a vanádia é ativa, também, na oxidação de SO_2 (um composto encontrado comumente em efluentes gasosos industriais) a SO_3 – reação altamente indesejada porque o SO_3 reage com a água presente no gás efluente e com a amônia, produzindo ácido sulfúrico e os sulfatos de amônio, NH_4HSO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Os sulfatos de amônio podem depositar-se e acumular-se sobre o catalisador ou causar problemas de perda de carga ou de corrosão em equipamentos. Além disso, catalisadores de vanádia-titânia são parcialmente sulfatados em presença de SO_2 , possuem uma área superficial específica relativamente baixa (da ordem de $40 \text{ m}^2/\text{g}$) e podem representar dificuldades para serem descartados, uma vez que a vanádia pode ser venenosa ao solo ou à água (o mesmo pode ser dito em relação aos óxidos WO_3 e MoO_3). Assim sendo, a questão da otimização ou busca de novos sistemas catalíticos para a redução seletiva de NO_x com amônia adquire importância considerável. Por essa razão, o presente trabalho foi situado dentro do contexto da rota tecnológica da redução catalítica seletiva de NO_x com NH_3 , tendo como objetivo principal a investigação do desempenho de certo número de catalisadores e/ou suportes abrangendo materiais de diferentes naturezas (zeólitas, peneiras moleculares mesoporosas e óxidos de metais de transição) frente à reação em foco. Os catalisadores estudados foram preparados através do método da impregnação a umidade incipiente ou por meio de trocas iônicas entre um suporte e uma solução de sulfato de vanadila (VOSO_4). Em seguida, os sólidos tiveram a sua composição, textura e estrutura caracterizadas por um conjunto de técnicas e foram avaliados na redução catalítica seletiva de NO_x com NH_3 em presença de oxigênio, no intervalo de temperaturas de 200°C a 500°C . Os materiais que se destacaram nessa primeira avaliação foram, posteriormente, submetidos a teste de estabilidade com água e teste de estabilidade com SO_2 . Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram que a razão Si/Al e a estrutura da peneira molecular utilizada nas trocas iônicas, assim como a natureza do cátion original a ser trocado, exercem influência no comportamento do catalisador na reação em foco. Finalmente, os testes realizados nesta investigação apontaram a zeólita H-ZSM-5 trocada com o íon VO^{2+} como o melhor catalisador para a redução catalítica seletiva do NO_x com amônia, na faixa 350°C – 500°C . Ela superou, nas condições dos testes, o $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ (semelhante a um tipo comercial).

ABSTRACT

The selective catalytic reduction of NO_x with ammonia is the best technology available today to carry out the abatement of nitrogen oxide emissions in industrial gas effluents. Currently, vanadia-titania catalysts promoted with WO_3 or MoO_3 are the most active catalysts for the mentioned reaction. They show a very good catalytic stability for a long time. However, vanadia is also active in the oxidation of SO_2 (a compound commonly found in industrial effluents) to SO_3 – this reaction is highly undesirable since SO_3 reacts with water present at effluent gas and ammonia, producing sulfuric acid and ammonium sulfates, NH_4HSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. The ammonium sulfates can deposit and accumulate themselves on the catalyst surface besides causing pressure drop problems or equipment corrosion. Apart from this, vanadia-titania catalysts are partially sulfated in SO_2 presence, they have specific surface area relatively low (in the order of $40 \text{ m}^2/\text{g}$) and they can show difficulties when they are discarded because vanadia (as well as WO_3 and MoO_3) is poisonous to the soil and water. Thus, the optimization or search for new catalytic systems for the selective reduction of NO_x with ammonia acquires a significative importance. For this reason, the present work was set in the context of technological route of the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia and it has the objective of investigate the performance of some catalysts and/or supports (zeolites, mesoporous molecular sieves and transition metal oxides) in the reaction in focus. The studied catalysts were prepared through incipient wet impregnation method or by ionic exchange between a support and a VO_2^+ solution. Afterwards, the solids were analyzed by a number of characterization techniques and they were tested in the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia in the presence of oxygen, in a temperature range of 200°C to 500°C . The materials that have shown the best performances in this first test were subjected to stability tests with water and SO_2 . The results demonstrated that the Si/Al ratio and the molecular sieve structure, as well as the original cation nature to be exchanged, had influence on the catalyst behavior in the face of the reaction in focus. Finally, accordingly to the test battery accomplished in this investigation, one can say that zeolite H-ZSM-5 exchanged with VO^{2+} ion was the best catalyst to the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia, in the temperature range of 350°C to 500°C . It was better, in the test conditions, than the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ (similar to a commercial type).

LISTA DE FIGURAS

Figura	Descrição	Pág.
CAP. 2		
2.1	Química da atmosfera superior relativa ao óxido nítrico.	6
2.2	Esquema básico de um sistema RCS da Mercedes-Benz.	11
2.3	Formas estruturais de catalisadores de vanádia suportada em titânia.	13
2.4	Mecanismo Eley-Rideal para a redução de NO com NH ₃ .	19
2.5	Um mecanismo integrado para a redução de NO com NH ₃ .	24
2.6	Estrutura da zeólita ZSM-5, com <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> representando os parâmetros da célula unitária.	26
2.7	Polimorfos A e B da zeólita beta, com <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> representando os parâmetros da célula unitária.	27
2.8	Esquema de reação de RCS de óxido nítrico com amônia sobre Cu-ZSM-5.	33
CAP. 3		
3.1	Diagrama mostrando a seqüência de etapas na preparação de catalisadores à base de vanádia-titânia e de vanádia-promotor-titânia.	43

Figura	Descrição	Pág.
3.2	Diagrama mostrando a seqüência de etapas na preparação de catalisadores à base de zeólitas contendo vanadila.	46
3.3	Representação da estrutura de um sítio de troca iônica, composto pelo AlO_4^- e um cátion metálico (ou um próton).	47
3.4	Diagrama mostrando a seqüência de etapas na síntese da peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41.	52
3.5	Diagrama mostrando a seqüência de etapas na preparação de catalisadores à base de óxidos de metais de transição suportados em Si-MCM-41.	52
3.6	Representação esquemática do sistema empregado na avaliação dos catalisadores preparados.	55
3.7	Imagens da linha usada para a avaliação dos catalisadores: (a) vista geral; (b) painel de controle e condensador; (c) sistema de cromatografia; (d) vaporizador e controle de pressão.	56
3.8	Programação de temperatura do forno do reator empregada nos testes catalíticos. “Tamb” é a temperatura ambiente.	58
3.9	Reator de quartzo utilizado nos testes catalíticos.	59
3.10	Bomba tipo pistão de alta precisão para alimentação de água ao reator.	62
 CAP. 4		
4.1	Difratogramas de raios X do suporte TiO_2 e do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.	66
4.2	Difratogramas de raios X do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$.	67
4.3	Espectros Raman do suporte TiO_2 e do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$.	68

Figura	Descrição	Pág.
4.4	Espectro Raman do catalisador V_2O_5/TiO_2 .	69
4.5	Perda de massa do suporte impregnado com o sal precursor NH_4VO_3 em função da temperatura.	70
4.6	Perda de massa do suporte impregnado com o precursor H_2WO_4 em função da temperatura.	71
4.7	Perfis de TPR com H_2 dos catalisadores à base de vanádia-titânia.	71
4.8	Difratogramas de raios X da NaZSM-5 comercial empregada neste trabalho e da VO-ZSM-5 (I).	73
4.9	Difratogramas de raios X da HZSM-5 e da VO-ZSM-5 (II).	74
4.10	Espectros de UV-Vis da NaZSM-5 e da VO-ZSM-5 (I).	75
4.11	Espectros de UV-Vis da HZSM-5 e da VO-ZSM-5 (II).	76
4.12	Perda de massa do catalisador VO-ZSM-5 (II) em função da temperatura.	77
4.13	Perfil de TPR com H_2 do catalisador VO-ZSM-5 (II).	78
4.14	Difratogramas de raios X da zeólita precursora NH_4 -BETA comercial de razão Si/Al igual a 9,0 e da zeólita VO-BETA correspondente.	81
4.15	Difratogramas de raios X da zeólita precursora NH_4 -BETA comercial de razão Si/Al igual a 12,5 e da zeólita VO-BETA correspondente.	82
4.16	Espectros de UV-Vis da VO-BETA de razão Si/Al igual a 9,0 e da forma protônica HBETA empregada na sua preparação.	83

Figura	Descrição	Pág.
4.17	Espectros de UV-Vis da VO-BETA de razão Si/Al igual a 12,5 e da forma protônica HBETA empregada na sua preparação.	83
4.18	Perda de massa do catalisador VO-BETA (Si/Al = 9,0) em função da temperatura.	84
4.19	Difratogramas de raios X (em ângulos pequenos) da peneira molecular Si-Al-MCM-41 precursora de razão Si/Al igual a 20 e do catalisador VO-Si-Al-MCM-41.	86
4.20	Difratogramas de raios X (em ângulos pequenos) da peneira molecular Si-Al-MCM-41 precursora de razão Si/Al igual a 40 e do catalisador VO-Si-Al-MCM-41.	87
4.21	Espectros de UV-Vis dos catalisadores VO-Si-Al-MCM-41.	88
4.22	Perda de massa do catalisador VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 20) em função da temperatura.	89
4.23	Difratogramas de raios X (em ângulos pequenos) da Si-MCM-41 (suporte) e do catalisador V ₂ O ₅ /Si-MCM-41.	91
4.24	Difratogramas de raios X (em ângulos pequenos) dos catalisadores Fe ₂ O ₃ /Si-MCM-41 e CuO/Si-MCM-41.	92
4.25	Difratograma de raios X do catalisador V ₂ O ₅ /Si-MCM-41.	93
4.26	Difratogramas de raios X dos catalisadores Fe ₂ O ₃ /Si-MCM-41 e CuO/Si-MCM-41.	94
4.27	Perda de massa do suporte Si-MCM-41 impregnado com o sal precursor Cu(NO ₃) ₂ em função da temperatura.	95
4.28	Perfis de perda de massa do suporte Si-MCM-41 impregnado com o sal precursor NH ₄ VO ₃ (A) ou Fe(NO ₃) ₃ (B) em função da temperatura.	96

Figura	Descrição	Pág.
4.29	Desempenho catalítico dos catalisadores V_2O_5/TiO_2 e $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ na RCS-NH ₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.	98
4.30	Desempenho catalítico das zeólitas VO-ZSM-5 (I) e VO-ZSM-5 (II) na RCS-NH ₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.	101
4.31	Desempenho catalítico das zeólitas VO-BETA de Si/Al = 9,0 e 12,5 na RCS-NH ₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.	101
4.32	Desempenho catalítico das peneiras moleculares VO-Si-Al-MCM-41 de Si/Al = 20 e 40 na RCS-NH ₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.	104
4.33	Desempenho catalítico do $V_2O_5/Si-MCM-41$, do $Fe_2O_3/Si-MCM-41$ e do $CuO/Si-MCM-41$ na RCS-NH ₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.	105
4.34	Variação da atividade específica (α) dos principais catalisadores estudados em função da temperatura.	109
4.35	Desempenho catalítico da zeólita VO-ZSM-5 (II) na RCS-NH ₃ do NO a 500°C durante 1440 min.	110
4.36	Desempenho catalítico dos sólidos $CuO/Si-MCM-41$, VO-ZSM-5 (II), VO-BETA (Si/Al = 9,0) e $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ na RCS-NH ₃ do NO, em presença de vapor d'água. Cada material foi testado na menor temperatura em que atingiu a conversão máxima, de acordo com os resultados apresentados na Seção 4.2. Vide as demais condições operacionais no Capítulo 3.	111

Figura	Descrição	Pág.
4.37	Desempenho catalítico dos sólidos CuO/Si-MCM-41, VO-ZSM-5 (II), VO-BETA (Si/Al = 9,0) e V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ na RCS-NH ₃ do NO, em presença de dióxido de enxofre. Cada material foi testado na menor temperatura em que atingiu a conversão máxima, de acordo com os resultados apresentados na Seção 4.2. Os tempos de abertura e de fechamento da alimentação de SO ₂ foram, respectivamente: 105 min e 180 min, para a CuO/Si-MCM-41; 90 min e 180 min, para a VO-ZSM-5 (II); 120 min e 210 min, para a VO-BETA; 120 min e 225 min, para o V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ . Vide as demais condições operacionais no Capítulo 3.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela	Descrição	Pág.
4.1	Composição e área superficial específica dos catalisadores à base de vanádia-titânia.	65
4.2	Composição, eficiência da troca iônica na preparação e área superficial específica dos catalisadores VO-ZSM-5.	72
4.3	Composição, eficiência da troca iônica na preparação e área superficial específica dos catalisadores VO-BETA.	79
4.4	Composição, eficiência da troca iônica na preparação e área superficial específica dos catalisadores VO-Si-Al-MCM-41.	85
4.5	Composição e área superficial específica dos catalisadores à base de óxidos metálicos suportados em peneira molecular Si-MCM-41.	90
4.6	Número de mols médio de metal de transição por metro quadrado - Ψ - e características da máxima conversão dos catalisadores estudados.	108

LISTA DE SIGLAS

Sigla	Descrição
BET	Brunauer-Emmett-Teller.
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão.
CTAB	<i>Cetyltrimethylammonium bromide.</i>
DRX	Difração de raios X.
EPR	<i>Electron paramagnetic resonance.</i>
ESR	<i>Electron spin resonance.</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray absorption fine structure.</i>
FT-IR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy.</i>
FT-Raman	<i>Fourier transform Raman spectroscopy.</i>
GHSV	<i>Gas hourly space velocity.</i>
IR	<i>Infrared.</i>
MCM-41	<i>Mobil composition of matter number 41.</i>
MFI	<i>Mobil-five.</i>
RCS	Redução catalítica seletiva.
RCS-NH ₃	Redução catalítica seletiva com amônia.
RTP-H ₂	Redução a temperatura programada com hidrogênio.
SCR	<i>Selective catalytic reduction.</i>
TMAOH	<i>Tetramethylammonium hydroxide pentahydrate.</i>
TOF	<i>Turnover frequency.</i>
TPD	<i>Temperature programmed desorption.</i>
TPR	<i>Temperature programmed reduction.</i>
UV-Vis	Ultravioleta-visível.
WHSV	<i>Weight hourly space velocity.</i>
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure.</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy.</i>
ZSM-5	<i>Zeolite Socony Mobil – five.</i>

Introdução

A diminuição das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) tem tornado-se um dos maiores desafios no campo da proteção ambiental e, por esse motivo, vem sendo intensamente estudada por numerosos grupos de pesquisadores da área acadêmica ou da indústria.

Toda essa preocupação é altamente sustentada, uma vez que os óxidos de nitrogênio são fortes poluentes atmosféricos – podendo causar problemas respiratórios às pessoas e danos à agricultura, além de contribuir para o aquecimento global.

O monóxido de nitrogênio (NO), produzido em certos processos industriais e na queima de combustíveis fósseis, está na base de formação dos demais óxidos de nitrogênio. Nos últimos anos, diversos sistemas catalíticos vêm sendo investigados tendo-se como objetivo a eliminação adequada do monóxido de nitrogênio. Possivelmente, todas as categorias conhecidas de catalisadores têm sido testadas na promoção de reações químicas que visam à remoção de NO de efluentes gasosos.

A literatura apresenta quatro métodos básicos para a eliminação do monóxido de nitrogênio de correntes gasosas [1]. São eles:

a) a redução catalítica seletiva de NO com amônia, típica de plantas químicas industriais e unidades estacionárias de geração de energia;

- b) a redução catalítica de NO na presença de CO e/ou hidrogênio, típica de sistemas de controle de poluição automotiva;
- c) a redução catalítica seletiva de NO na presença de hidrocarbonetos e, mais particularmente, metano – um método que ainda não alcançou aplicação industrial, mas que pode ser usado tanto no controle de poluição automotiva quanto em várias plantas industriais;
- d) a decomposição direta de NO, um método que elimina a necessidade de substâncias redutoras.

Todos estes métodos têm sido extensivamente estudados ao longo das últimas décadas. A redução catalítica seletiva de NO com amônia, em especial, tem se mostrado adequada para tratar efluentes gasosos industriais – principalmente os de plantas de fabricação de ácido nítrico, nas quais se verifica boa disponibilidade de amônia (matéria-prima do processo). Essa conveniência para o caso particular das fábricas de ácido nítrico, por si só, já seria algo relevante tendo-se em vista que os processos de manufatura desse produto são importantes fontes de emissão de NO ou NO₂. Entretanto, a literatura [1-3] informa que, mesmo no caso do controle de poluição das fontes estacionárias em geral (indústrias e plantas de geração de energia), a redução catalítica seletiva de NO_x com amônia é a melhor tecnologia disponível atualmente para fazer o abatimento das emissões de óxidos de nitrogênio, seja pela sua eficiência e seletividade (que deixam as emissões de NO_x em níveis de ppm), seja por aspectos econômicos ou pelo seu maior grau de desenvolvimento em relação aos outros métodos.

Atualmente, os catalisadores de vanádia-titânia são os mais ativos para a redução catalítica seletiva de NO com amônia, exibindo uma boa estabilidade catalítica [1, 2]. De fato, os catalisadores comerciais atuais são constituídos de vanádia e trióxido de tungstênio ou de vanádia e trióxido de molibdênio suportados sobre titânia (WO₃ e MoO₃ funcionam como promotores) [3]. Contudo, a vanádia é ativa, também, na oxidação de SO₂ (composto encontrado comumente em efluentes gasosos industriais) a SO₃ [1-3] – reação altamente

indesejada, já que o SO_3 reage com a água presente no gás efluente e com a amônia, produzindo ácido sulfúrico e os sulfatos de amônio, NH_4HSO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Tais sulfatos podem depositar-se e acumular-se sobre o catalisador ou causar problemas de perda de carga e/ou corrosão em equipamentos. Além disso, os catalisadores de vanádia-titânia são parcialmente sulfatados em presença de SO_2 [1, 2], apresentam uma área superficial específica relativamente baixa (da ordem de $40 \text{ m}^2/\text{g}$) e podem apresentar dificuldades de descarte, uma vez que a vanádia pode ser venenosa ao solo ou à água (o mesmo pode ser dito em relação aos óxidos WO_3 e MoO_3).

Assim sendo, a questão da otimização ou busca de novos sistemas catalíticos para a redução seletiva de NO com amônia adquire uma importância considerável. Diante do exposto, o presente trabalho foi situado no contexto da rota tecnológica da redução catalítica seletiva de NO com NH_3 , tendo como objetivo principal a investigação do desempenho, na reação em foco, de certo número de catalisadores e/ou suportes abrangendo materiais de diferentes naturezas (zeólitas, peneiras moleculares mesoporosas e óxidos de metais de transição).

Essencialmente, a pesquisa envolveu:

- preparação de materiais catalíticos de diferentes naturezas;
- caracterização desses materiais;
- avaliação de suas propriedades catalíticas na redução catalítica seletiva de NO com NH_3 , sob diversas condições reacionais.

Os catalisadores estudados foram preparados através do método da impregnação a umidade incipiente ou por meio de trocas iônicas entre um suporte e uma solução de sulfato de vanadila (VOSO_4). Em seguida, os sólidos tiveram a sua composição, textura e estrutura analisadas por intermédio de um conjunto de técnicas de caracterização e foram, por fim, avaliados na redução catalítica seletiva de NO com NH_3 em presença de oxigênio, no intervalo de temperaturas

de 200°C a 500°C. Os materiais que se destacaram nessa primeira avaliação foram, posteriormente, submetidos a teste de estabilidade com água ou com SO₂.

Este trabalho procurou verificar, entre outros aspectos:

- o desempenho do íon vanadila (VO²⁺) frente à redução catalítica seletiva do NO com NH₃ – em termos de conversão do NO e seletividade a N₂ – como espécie ativa introduzida por troca iônica em peneiras moleculares micro e mesoporosas;
- a influência da relação Si/Al no comportamento catalítico, diante da reação em foco, de peneiras moleculares do mesmo tipo de estrutura trocadas com o íon vanadila;
- a influência do cátion original de compensação de carga, a ser trocado pelo íon VO²⁺, no desempenho do catalisador final na reação estudada;
- a influência da natureza do suporte no desempenho dos catalisadores para a redução catalítica seletiva do NO com NH₃;
- possíveis alternativas aos catalisadores comerciais à base de vanádia-titânia para promover a reação em foco.

Revisão da Literatura

2.1. Poluição pelo NO

O monóxido de nitrogênio (NO) é um dos principais poluentes atmosféricos [4]. Ele tem a habilidade de gerar contaminantes secundários através de sua interação com outros poluentes primários (poluentes primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão, ao passo que poluentes secundários são aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários ou entre estes e componentes naturais da atmosfera), os quais também resultam da queima de combustíveis fósseis em fontes estacionárias – tais como caldeiras industriais, plantas geradoras de potência, incineradores de resíduos, gaseificadores, motores e turbinas a gás – ou que são provenientes da decomposição de um grande número de produtos orgânicos pela ação da luz ou de microorganismos.

O NO desempenha um importante papel na fotoquímica da troposfera e da estratosfera, conforme ilustra a Figura 2.1. Ele reage rapidamente com poluentes fotoquímicos, tais como ozônio, formaldeído, hidroperóxidos orgânicos e nitratos de peroxiacila (compostos muito reativos e que têm um tempo de vida muito curto), gerando mais óxidos de nitrogênio e nitratos orgânicos. O NO₂ formado contribui substancialmente para a chamada “chuva ácida”. Entre as reações envolvendo o ozônio, a com clorofluorcarbonos é muito perigosa porque tem um efeito determinante sobre o clima. Produtos carcinogênicos são também formados durante estas reações. O conteúdo médio normal de ozônio na atmosfera é de

Esse processo se estende até que um equilíbrio dinâmico é atingido, conforme mostra a reação descrita na Equação 2.4.



A dependência global da poluição fotoquímica do ar sobre vários fatores pode ser escrita como [1]:

$$\text{poluição fotoquímica do ar} = \frac{(\text{concentração NO}_x)(\text{concentração orgânicos})(\text{intensidade da luz solar})(\text{temperatura})}{(\text{dispersão do vento})(\text{altura de inversão})}$$

Na presença de oxigênio, o NO é oxidado muito rapidamente para NO₂, o qual, como já mencionado, é parcialmente responsável pela chuva ácida e pelo *smog* fotoquímico. Estes efeitos são muito prejudiciais para a agricultura e podem também predispor doenças respiratórias pela diminuição da habilidade das estruturas broncopulmonares de funcionar apropriadamente.

2.2. Redução Catalítica Seletiva do Óxido Nítrico com Amônia

2.2.1. Aspectos Gerais

A redução catalítica de óxidos de nitrogênio em efluentes gasosos residuais de várias indústrias – principalmente de plantas de ácido nítrico – pode ser efetuada seletivamente usando-se amônia. Este é um processo de redução catalítica seletiva (neste texto, adotar-se-á a sigla RCS-NH₃ para a redução catalítica seletiva com amônia) em virtude de aqueles óxidos serem transformados, predominantemente, em N₂ através do uso de catalisadores adequados. A etapa principal do processo é a redução do NO ou do NO₂ para N₂. Geralmente, amônia líquida é injetada no gás residual antes de a reação catalítica ocorrer, usando-se um sistema de distribuição [5].

Bosch e Janssen [5], em revisão sobre os catalisadores usados na redução seletiva de NO com amônia, mostraram que, entre os sistemas mais investigados e mais efetivos, estão os óxidos de metais de transição preparados pela decomposição térmica de um precursor apropriado introduzido no sólido via impregnação do suporte. Outros catalisadores extensivamente investigados [5] são metais nobres suportados e zeólitas com metais. Janssen e Meijer [6] mostraram que mais de mil composições de catalisadores têm sido testadas para aplicação nesta reação. Esta é a técnica mais usada para controlar a emissão de NO_x em fontes estacionárias.

As reações principais que ocorrem durante a RCS com amônia [1,5] são descritas a seguir, nas Equações 2.5 a 2.8.



Reações secundárias indesejáveis podem ocorrer como resultado da natureza do catalisador, do conteúdo de oxigênio, da temperatura ou da presença de gases ácidos, conforme mostram as Equações 2.9 a 2.22.





Os produtos resultantes das reações representadas pelas Equações 2.16 a 2.22 têm propriedades corrosivas e podem, desta forma, destruir equipamentos ou prejudicar o seu funcionamento.

Na ausência de catalisador, a redução de NO_x ocorre com velocidades de conversão satisfatórias em temperaturas na faixa de 1075 K a 1175 K, enquanto que a oxidação de NH_3 para NO_x (Equações 2.10 e 2.11) ocorrem em temperaturas acima de 1200 K (preferencialmente, entre 1325 K e 1475 K), nas quais a velocidade de redução decresce abruptamente [1]. A velocidade de reação sem catalisador é muito baixa em temperaturas abaixo de 1075 K – 1175 K. Na presença de catalisador, a temperatura mínima de reação que conduz a uma velocidade de conversão aceitável depende da natureza do catalisador e pode estar na faixa de 355 K a 425 K para os sistemas mais ativos.

No processo, é vital assegurar uma razão molar NH_3/NO_x próxima daquela requerida pela estequiometria (de acordo com a Equação 2.5). Um excesso de oxigênio reduz a seletividade a N_2 do catalisador e leva à formação de N_2O (Equações 2.14 e 2.15) ou mesmo favorece a oxidação de amônia para NO ou NO_2 . Contudo, independente da natureza do catalisador, a presença de oxigênio é um fator muito importante e diversos autores ressaltam o fato de que um aumento na pressão de O_2 melhora a velocidade de reação [2,5]. Uma análise termodinâmica indica que produtos secundários não podem ser totalmente excluídos. O grau de redução de NO_x e a quantidade de NH_3 residual nos gases efluentes após a RCS podem ser controlados através de uma razão NH_3/NO ótima e do volume do catalisador utilizado. Bons resultados para a redução de NO com amônia puderam ser obtidos com tempos de residência maiores (ou seja, um grande volume de catalisador), uma condição sob a qual o conteúdo de amônia residual é baixo, ou com tempos de residência menores (ou seja, um volume

pequeno de catalisador), porém com um conteúdo de amônia residual alto (que pode atingir 8 % V/V) [1]. Um grande volume de catalisador acarreta quedas de pressão maiores e, desta forma, um alto consumo de energia. O uso de componentes ativos integrados a monolitos é freqüentemente indicado para minimizar quedas de pressão para esta reação [2].

2.2.2. Aplicação ao Controle de Emissões de NO_x de Motores Diesel

Conforme já mencionado, a redução catalítica seletiva de NO_x com amônia vem sendo amplamente usada para o tratamento de emissões de NO_x de fontes estacionárias. A tecnologia é implementada através da injeção direta de NH₃ nos gases residuais contendo os óxidos de nitrogênio, em um ponto do sistema de descarga de gases a montante do leito catalítico que promoverá as reações de abatimento. Entretanto, a RCS-NH₃ não é adequada para o controle das emissões de NO_x de motores automotivos em razão das dificuldades encontradas para o manejo e o transporte de amônia em veículos. Objetivando contornar este problema, tem-se empregado uréia como “portador” de amônia em fontes móveis [7].

Quando uma solução aquosa diluída de uréia é atomizada e injetada em uma corrente de gás de exaustão a alta temperatura contendo NO_x, as gotas da solução são aquecidas e a água evapora. Em seguida, a uréia decompõe-se termicamente e gera uma molécula de amônia e uma de ácido isociânico (H-N=C=O). O ácido isociânico assim formado pode, facilmente, sofrer hidrólise sobre a superfície de um catalisador de RCS-NH₃ para produzir uma segunda molécula de amônia. Portanto, a decomposição completa de 1 mol de uréia produz 2 mols de amônia e 1 mol de dióxido de carbono. Esse processo de abatimento – denominado redução catalítica seletiva de NO com uréia – ocorre de acordo com a reação global representada pela Equação 2.23 [7].



A literatura mostra [7] que a velocidade da hidrólise do HNCO é muito mais rápida que a velocidade da reação de RCS de NO com amônia, dentro da faixa de baixa (até 250°C) a média temperatura (250°C – 350°C), sobre catalisadores ativos para a reação de RCS.

Em razão dos fatos que foram expostos, pode-se entender a RCS de NO com uréia como uma adaptação do processo de RCS-NH₃ para fontes móveis. Em última análise, a amônia continua sendo a substância que reagirá com o NO_x e o converterá em N₂.

O processo com uréia tem se mostrado efetivo no controle da emissão de NO_x de gases de exaustão de motores diesel (principal fonte de emissão de óxidos de nitrogênio entre os motores veiculares). A Figura 2.2 apresenta, simplificada, a tecnologia Blue Tec[®] da Mercedes-Benz para o abatimento de NO_x da exaustão de seus motores diesel [47].

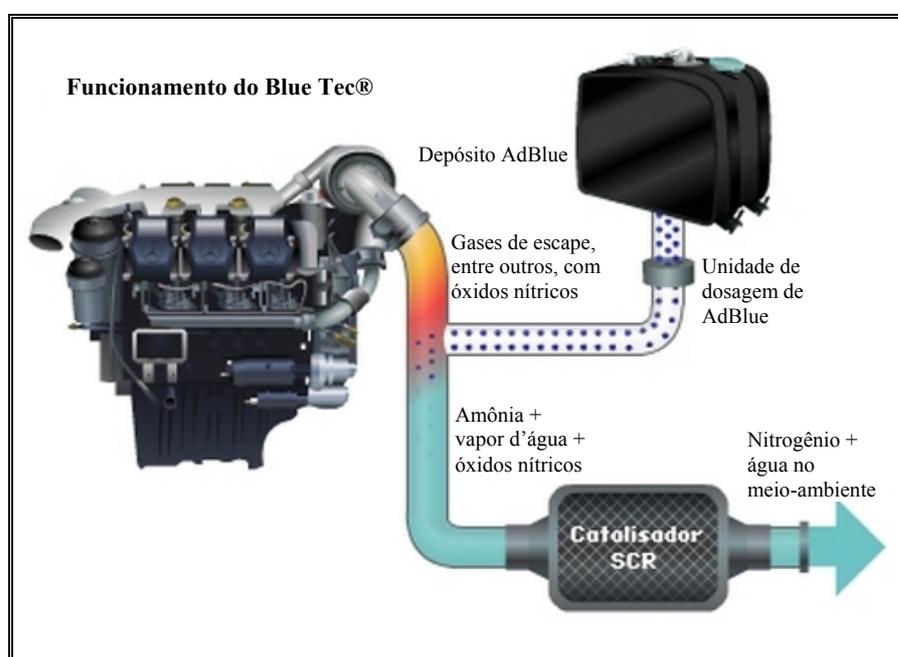


Figura 2.2. Esquema básico de um sistema RCS da Mercedes-Benz [47].

A Figura 2.2 mostra uma concepção básica de sistema RCS, montado na linha dos gases de descarga de um motor. Pode-se verificar que o sistema é

montado *a posteriori* ao motor, constituindo-se em um pós-tratamento dos gases de descarga. O reagente – solução aquosa de uréia a 32,5%, cujo nome comercial é AdBlue[®] – é disponibilizado para o sistema, proveniente de um tanque à parte no veículo. Além disso, o sistema possui uma unidade eletrônica de dosagem para a injeção da solução de uréia nos gases de descarga.

2.2.3. Catalisadores a Base de Óxidos

Bosch e Janssen [5] inventariaram os catalisadores a base de óxidos que são ativos para a redução seletiva de NO_x com amônia: V₂O₅, Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃, Co₃O₄, NiO, CeO₂, La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃. Testes catalíticos realizados com estes óxidos indicaram que o óxido de vanádio é o catalisador mais ativo e mais seletivo.

A deposição de vanádia ou de outros óxidos sobre suportes leva a um aumento da atividade catalítica. A natureza do suporte também é um fator muito importante. Bauerle et al. [8] reportaram um aumento de atividade para o V₂O₅ quando suportado sobre TiO₂ e Al₂O₃. Shikada et al. [9] estiveram entre os primeiros a investigar mais sistematicamente o efeito do suporte, evidenciando o efeito promocional do TiO₂. Eles reportaram que a ordem de atividade para vanádia suportada é TiO₂-SiO₂ > γ-Al₂O₃ > SiO₂. Por outro lado, Pearson et al. [10] revelaram que a forma anatásio proporciona maior atividade ao catalisador que quando suportado em rutilo.

Uma primeira explicação para a atividade superior da vanádia suportada em titânia foi dada por Murakami et. al. [11], que estudaram diferentes suportes: TiO₂, ZrO₂, SiO₂ e MgO₂, e sugeriram que esta atividade pode ser associada com uma concordância cristalográfica entre as estruturas dos dois componentes. Além disso, Wachs et al. [12] conduziram estudos usando o isótopo ¹⁸O. Eles indicaram que a estabilidade do grupo terminal V=O durante a reação RCS sugere que a ligação entre o grupo V-O e o suporte está envolvida na etapa determinante da velocidade da reação. Trabalhos reportados na literatura [1] revelam que a

atividade ótima é obtida quando, aproximadamente, uma monocamada de vanádia é dispersa sobre uma superfície de anatásio. Muita atenção tem sido dada a catalisadores vanádia-titânia por causa da sua efetividade na redução seletiva de NO na presença de amônia.

Diferentes técnicas foram usadas para caracterizar a estrutura de espécies VO_x altamente dispersas sobre a superfície de anatásio. Medidas de espectroscopia no infravermelho (IR) mostraram que espécies vanadila monoméricas são intensamente formadas em baixa concentração de V_2O_5 sobre a superfície de anatásio [1]. Se a quantidade de vanádia aumenta, as espécies monoméricas predominantes em baixas quantidades de vanádia reagem para formar vanadatos poliméricos. Quando a quantidade de V_2O_5 ultrapassa aquela correspondente a uma cobertura completa do suporte de TiO_2 , cristalinhas de V_2O_5 são formadas. Após as amostras terem sido submetidas a uma redução com hidrogênio, a espectroscopia Raman revela que parte dos átomos de oxigênio de grupos $\text{V}=\text{O}$ terminais associados com espécies monoméricas e poliméricas é preferencialmente removida para compor estruturas $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. Formas estruturais de catalisadores de vanádia suportada em titânia são apresentadas na Figura 2.3.

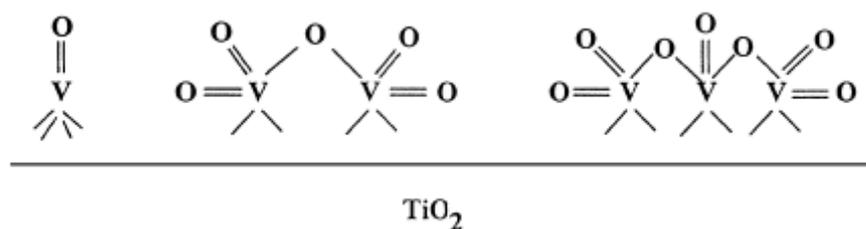


Figura 2.3. Formas estruturais de catalisadores de vanádia suportada em titânia [1].

Diferentes métodos já foram empregados para a deposição de vanádia sobre a titânia. Um deles é o da impregnação da titânia usando metavanadato de amônio na presença de ácido oxálico agindo como um agente competidor ou regulador [3, 5], ou diretamente com oxalato de vanádio [1].

As espécies poliméricas são mais ativas que as espécies monoméricas. Argumentos adicionais foram dados por Lietti e Forzatti [13], baseados em

dessorção de amônia a temperatura programada, em reação superficial a temperatura programada entre amônia adsorvida e NO em fase gasosa e em experimentos envolvendo a reação entre amônia e NO sobre uma série de catalisadores V_2O_5/TiO_2 . Aqueles autores reportaram uma maior reatividade de espécies poliméricas de metavanadato, comparadas a vanadilas isoladas, bem como uma redução mais rápida dos grupos de metavanadato poliméricos por amônia e uma reoxidação mais rápida destes grupos por oxigênio gasoso.

Uma maneira de elevar a atividade de catalisadores vanádia/titânia é por meio da adição de uma outra espécie de óxido ao óxido de vanádio [3]. O efeito positivo de WO_3 foi relatado por muitos autores [1,3]. Foi mostrado que WO_3 aumenta a acidez superficial através da geração de sítios de Brønsted e de Lewis. Isto foi acompanhado por um aumento da resistência à desativação por SO_2 ou por compostos básicos como metais alcalinos ou óxido arsenioso. A atividade catalítica aumentou concomitantemente.

Outros óxidos como MoO_3 , CeO_2 , SnO_2 ou ZrO_2 têm um efeito similar sobre catalisadores V_2O_5/TiO_2 [1,3], ainda que apenas o MoO_3 (ou o WO_3) seja empregado em catalisadores comerciais. Wachs et al. [14] mostraram que, dentro da concordância geral de que a reação ocorre via um mecanismo envolvendo um duplo sítio, o papel do promotor é criar um sítio de óxido não redutível adjacente ao sítio de vanádia superficial. Tal sítio dual criado por tungstênio gera um aumento de 5-10 vezes no TOF da RCS (*turnover frequency*, freqüentemente designada TOF, é o número de vezes que uma reação catalítica global em questão ocorre por sítio catalítico e por unidade de tempo para um conjunto fixo de condições reacionais – temperatura, pressão ou concentração, razão de reagentes, extensão de reação [32]). Estudos de FT-IR e de Raman a laser indicaram que o WO_3 e o MoO_3 geram espécies similares àquelas geradas pela vanádia, ou seja, volframilas (WO_2^{2+}) e molibdilas (MoO_2^{2+}) monoméricos e poliméricos, sobre a superfície de titânia. O efeito da deposição mista foi também reportado por Kasaoka et al. [15]. Eles mostraram que óxido de vanádio suportado sobre carvão

ativo ou sobre carvão ativo coberto com titânia é também um catalisador de boa atividade.

Lietti et al. [3] prepararam catalisadores $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ e $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ através da técnica da impregnação a umidade incipiente, aplicada em duas etapas. Na primeira etapa, depositaram MoO_3 ou WO_3 sobre um suporte de TiO_2 pela impregnação com uma solução aquosa de heptamolibdato de amônio ou paratungstato de amônio complexada com ácido cítrico, seguida de calcinação a $550^\circ C$. A vanádia foi, então, em uma segunda etapa, incorporada aos sistemas binários MeO_3/TiO_2 através da impregnação com uma solução aquosa de metavanadato de amônio e ácido oxálico, seguida de calcinação a $550^\circ C$. Os materiais foram caracterizados por fisissorção de N_2 (para a determinação da área superficial específica), DRX, FT-IR, FT-Raman e EPR, além da análise química. A ausência de picos de difração atribuíveis a V_2O_5 , MoO_3 ou WO_3 cristalinos levou a que os autores concluíssem que os óxidos de V, Mo ou W estão presentes nas amostras em um estado não-cristalino ou como pequenos cristaltos. As análises espectroscópicas (FT-IR, FT-Raman e EPR) proporcionaram informações concernentes às características estruturais e vibracionais das espécies de V, Mo e W presentes sobre a superfície do TiO_2 . Para o sistema $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, as espectroscopias de FT-IR e de FT-Raman indicaram a presença, sobre a superfície do TiO_2 , de vanadilas e volframilas monoméricas, juntamente com agregados de óxido de tungstênio e WO_3 cristalino. Similarmente, para o sistema de $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$, dados de FT-IR indicaram a presença de vanadilas e molibdilas superficiais. A espectroscopia EPR revelou a presença de V^{4+} na superfície das amostras investigadas. Os pesquisadores submeteram os catalisadores obtidos a testes na RCS- NH_3 de óxido nítrico, e concluíram que os materiais contendo MoO_3 foram mais ativos e menos seletivos a N_2 do que os catalisadores $WO_3-V_2O_5/TiO_2$ na reação mencionada. Lietti et al. [3] chamaram a atenção para o fato de que as amostras investigadas exibiram alta atividade na RCS- NH_3 e desempenhos catalíticos comparáveis em presença de água. As medidas de atividade catalítica foram realizadas com um micro-reator de quartzo de leito fixo operando em pressão atmosférica, contendo 160 mg de catalisador, para o qual era

alimentada uma corrente contendo NH_3 (800 ppm), NO (800 ppm), O_2 (1% V/V) e Argônio (1500 ppm, padrão interno) em He (vazão total igual a $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ nas CNTP). A água, quando empregada, foi adicionada à alimentação por meio de um saturador, de modo a produzir uma concentração de 1% V/V na corrente gasosa.

Wachs et al. [16] reportaram que catalisadores de rênio suportado em titânia exibem a mesma atividade RCS- NH_3 de catalisadores de vanádio suportado em titânia, porém com uma seletividade a N_2 mais baixa. Esses autores mostraram que a reação sobre estes catalisadores requer o mesmo mecanismo envolvendo um duplo sítio da vanádia [16].

Sistemas catalíticos de crômia suportada são também bastante investigados na RCS- NH_3 de NO . A literatura [1] relata algumas pesquisas acerca do comportamento de catalisadores de crômia-alumina com diferentes composições, as quais registraram importantes atividades para concentrações de crômia mais baixas e para o óxido Cr_2O_3 puro. As conversões foram insignificantes para quantidades intermediárias de cromo depositado. Contudo, as conversões obtidas com as formulações ativas foram inferiores àquelas obtidas com vanádia, e importantes quantidades de N_2O foram formadas durante a reação.

Compostos de cobre são também catalisadores efetivos na RCS com amônia. Bosch e Janssen [5] reportaram a atividade de óxido de cobre suportado sobre titânia, sobre alumina e sobre alumina substituída. Contudo, muitos estudos usaram CuSO_4 porque o óxido de cobre é transformado em sulfato de cobre na presença de SO_2 e oxigênio.

2.2.3.1. Estabilidade

Catalisadores de vanádia-titânia exibem uma estabilidade catalítica ao longo do tempo que os destaca entre diversos materiais, e são, desta maneira, recomendados para aplicações comerciais [1,3].

Verifica-se que a água é adsorvida sobre a superfície de catalisadores vanádia-titânia mais fracamente do que a amônia e não inibe a adsorção de amônia sobre a superfície da vanádia. Além disso, a água hidroxila a superfície, levando a um aumento da densidade de sítios ácidos de Brønsted, os quais interagem com a amônia. Uma inibição da atividade catalítica foi observada apenas em temperaturas abaixo de 390°C. Nessas condições, alguns autores reportaram um leve decaimento no TOF, enquanto outros relataram sua diminuição em aproximadamente 40% - 50% [1]. Entretanto, um aumento na seletividade para N₂ foi observado.

O efeito benéfico, nos suportes e no promotor, da presença de SO₂ foi demonstrado por alguns grupos de pesquisadores para os sistemas mais ativos, nominalmente, os catalisadores de vanádia-titânia [1]. Foi evidenciado que a presença de SO₂ na fase gasosa durante a RCS-NH₃ resultou em um aumento significativo do TOF para baixas coberturas superficiais de vanadila, porém não teve efeito quando as coberturas superficiais de vanádia ultrapassavam a metade de uma monocamada. Em coberturas maiores de vanádia, a adsorção de SO₂ é competitiva com a adsorção de NH₃ sobre sítios ácidos de Lewis. A adsorção de SO₂ sobre catalisadores V₂O₅-WO₃-TiO₂, a temperatura ambiente, é rápida e irreversível. A adsorção ocorre sobre sítios ácidos de Lewis, levando a espécies moleculares adsorvidas ligadas por oxigênio. Somente em temperaturas maiores (180°C – 330°C), o SO₂ reage com íons óxido superficiais em um processo lento, produzindo espécies sulfito-sulfato. Na presença de oxigênio, apenas as espécies sulfato que são estáveis sobre a superfície até cerca de 330°C são formadas, enquanto SO₃ pode ser dessorvido em temperaturas mais elevadas. Desta maneira, sob condições de trabalho normais, pode-se esperar que os catalisadores sejam parcialmente sulfatados e que também sejam ativos na conversão catalítica de SO₂ para SO₃.

2.2.3.2. Mecanismo e Cinética

Os catalisadores à base de óxidos exibem uma superfície catalítica muito complexa: tanto sítios redox quanto sítios ácido-básicos coexistem, e é difícil atribuir a interação dos reagentes com os sítios ativos a um grupo ou a outro. Acredita-se que a RCS de NO na presença de NH₃ obedeça tanto a um mecanismo do tipo de Langmuir-Hinshelwood [1] quanto a um do tipo Eley-Rideal [1,5,36], independentemente da composição química do catalisador. No que tange ao mecanismo e cinética da RCS-NH₃ de NO, dois sistemas foram mais estudados: catalisadores contendo vanádia e catalisadores contendo crômia. Porém, como já mencionado, a literatura relata que a crômia exibe baixos desempenhos catalíticos quando comparada à vanádia.

Catalisadores Contendo Vanádia

A) Mecanismo Eley-Rideal

Em vanádia não suportada, alguns estudos sugeriram que a amônia é rapidamente adsorvida sobre sítios de Brønsted e reage com NO de acordo com um mecanismo Eley-Rideal [1] (Figura 2.4). A regeneração dos sítios ativos ocorreria na presença de oxigênio.

Estudos mostraram que as diferenças na equação de velocidade da reação NO-NH₃ na presença (Equação 2.24) ou na ausência de O₂ (Equação 2.25) foram resultado não do fator de frequência, mas da energia de ativação:

$$r = 23,8 \exp\left(\frac{-11600}{RT}\right) C_{NO} C_{NH_3}^0, \text{ na presença de O}_2 \quad (2.24)$$

$$r = 32,4 \exp\left(\frac{-16600}{RT}\right) C_{NO} C_{NH_3}^0, \text{ na ausência de O}_2 \quad (2.25)$$

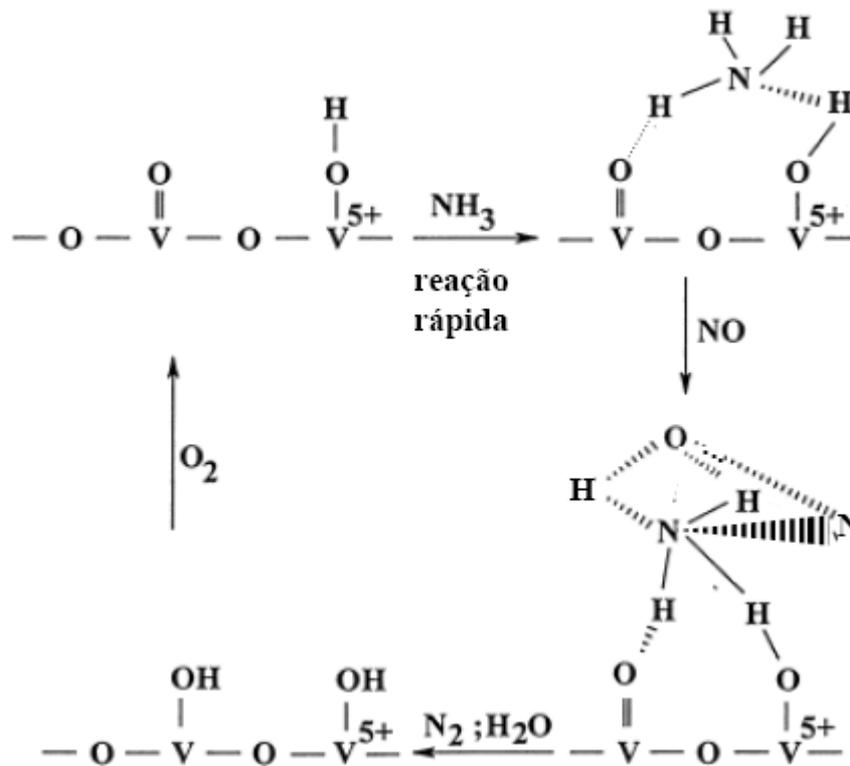
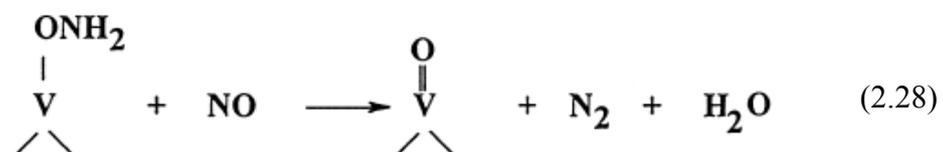
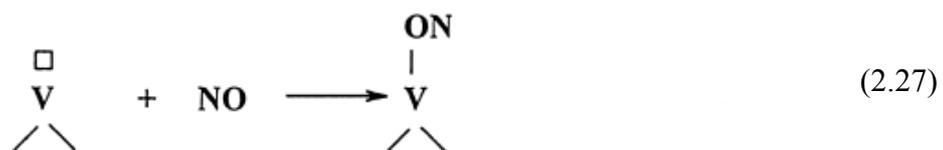
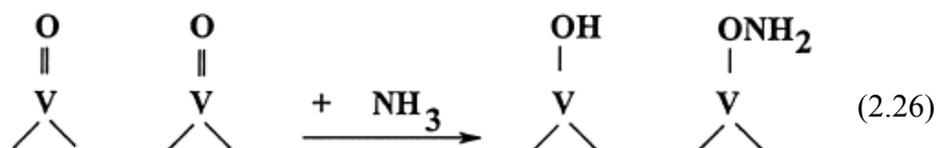
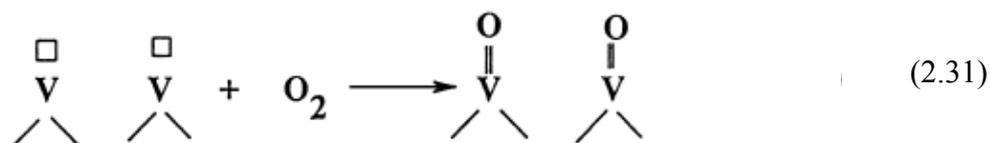
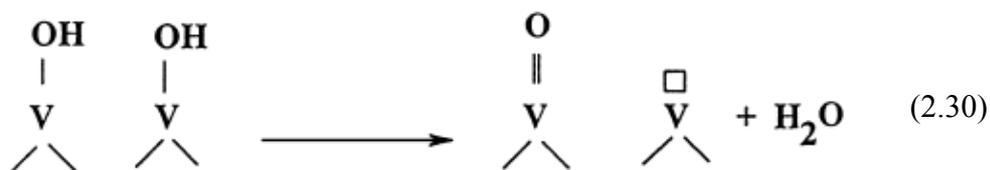
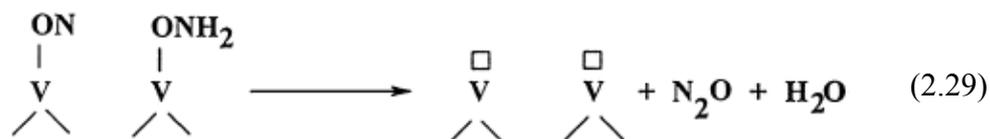


Figura 2.4. Mecanismo Eley-Rideal para a redução de NO com NH₃ [1].

No que diz respeito  RCS-NH₃ de NO sobre catalisadores de vanádia-titânia, Bosch e Janssen [5] revisaram os mecanismos propostos e, baseados em experimentos usando o isótopo estável ¹⁵N, sugeriram que a redução do NO para N₂ também ocorreu de acordo com um mecanismo do tipo Eley-Rideal, de acordo com a seqncia de reações a seguir:



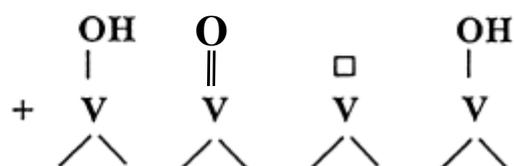
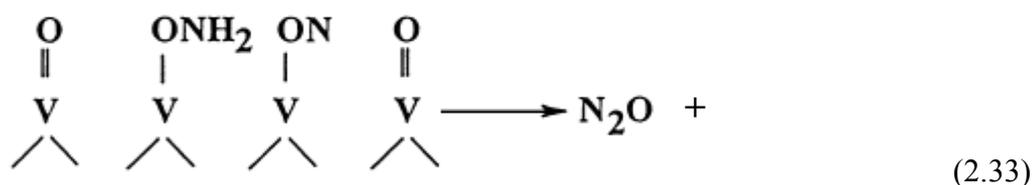
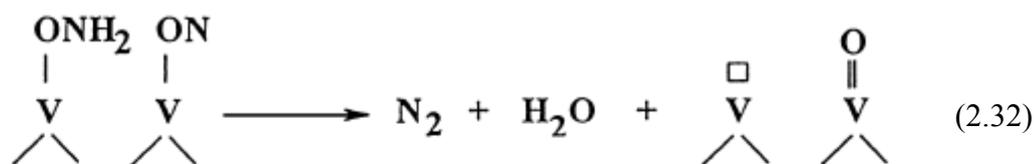
ao passo que a produção de N_2O prosseguiu via um mecanismo envolvendo duplos sítios, conforme a seguinte seqüência de reações:



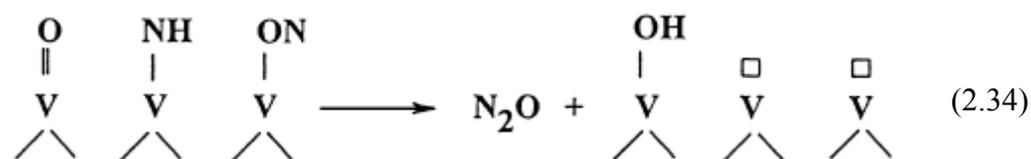
onde \square representa o sítio superficial reduzido.

A adsorção de amônia resultando em espécies NH_4^+ sobre sítios ácidos de Brønsted e resultando em espécies NH_x ($x = 1 - 3$) coordenadas sobre sítios ácidos de Lewis tem sido evidenciada [37].

Foram desenvolvidos alguns estudos [17] usando rotulagem com moléculas ^{13}NO emitindo pósitrons. Esta técnica permite executar estudos cinéticos em pressões muito baixas dos reagentes (mais que 11 ordens de grandeza mais baixas que o usual) e proporcionou argumentos adicionais para estabelecer um mecanismo real. Assim, fundamentados neste tipo de dados experimentais, Duffi et al. [17] sugeriram que as etapas 1, 5 e 6 (Equações 2.26, 2.30 e 2.31) propostas por Bosch e Janssen [5] estavam corretas, porém, propuseram duas rotas diferentes para a formação de N_2 e N_2O :

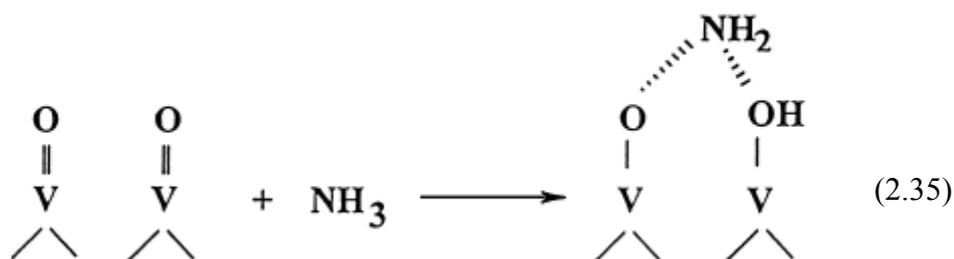


Para explicar a maior velocidade de formação de N_2O em altas temperaturas ou sobre catalisadores com um alto conteúdo de V_2O_5 , eles sugeriram que os catalisadores com maior número de grupos $\text{V}=\text{O}$ favorecem a dissociação de NH_2 para NH em um processo similar ao proposto na Equação 2.26, seguida por uma reação entre o NH e o NO :

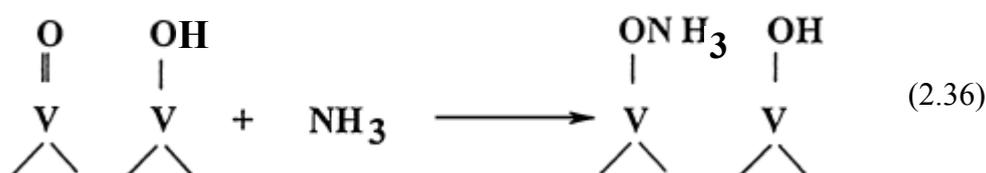


A diminuição de formação do N_2O na presença de água foi explicada por um deslocamento para a esquerda do equilíbrio da reação representada pela Equação 2.30. Conseqüentemente, ocorre uma diminuição no número de grupos $\text{V}=\text{O}$ e de vacâncias sobre a superfície, e a dissociação de NH_3 é retardada.

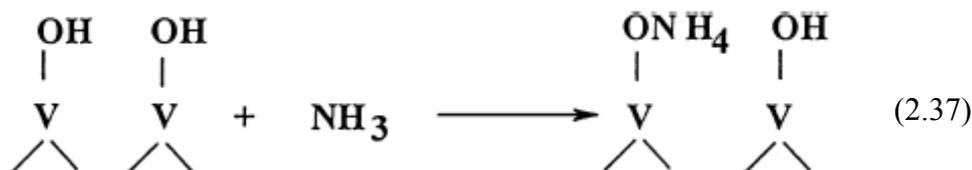
Baseados em estudos de rotulagem isotópica e em dados de TPR/TPD, Ozkan et al. [18] sugeriram que, numa primeira etapa, o NH_3 interage com diferentes sítios ácidos de Lewis, formando diferentes espécies:



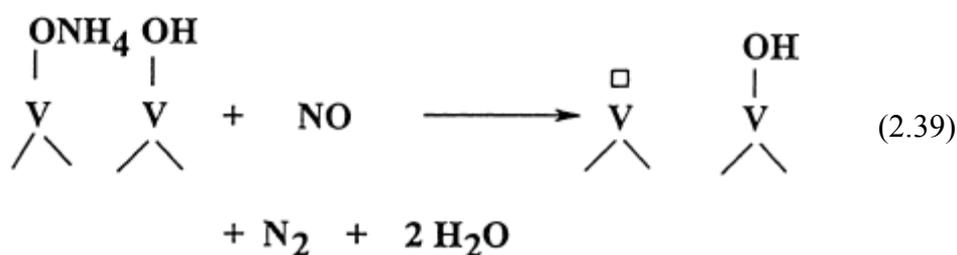
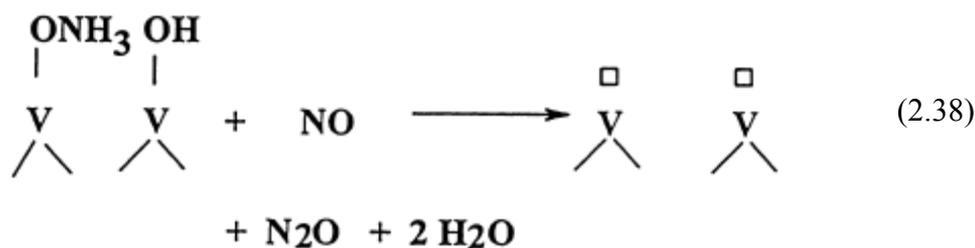
e, respectivamente,



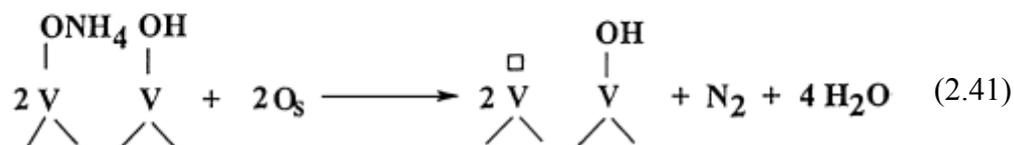
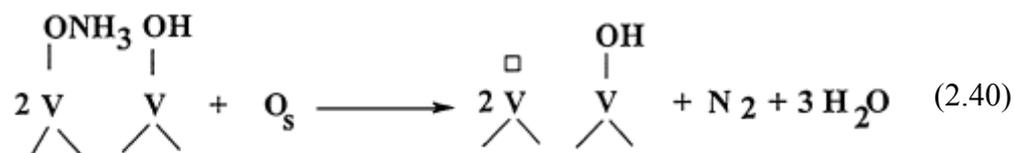
ou com sítios ácidos de Brønsted, formando espécies NH_4 adsorvidas.



A interação do NO também ocorre através de um mecanismo Eley-Rideal [1], porém com a geração de diferentes produtos dependendo da natureza das espécies adsorvidas:



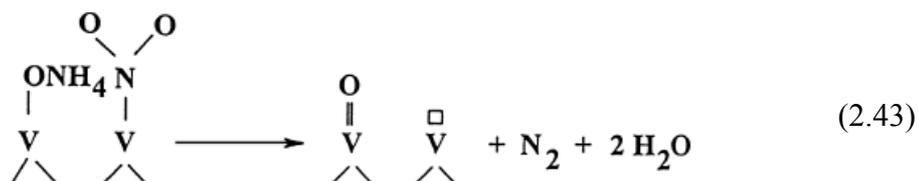
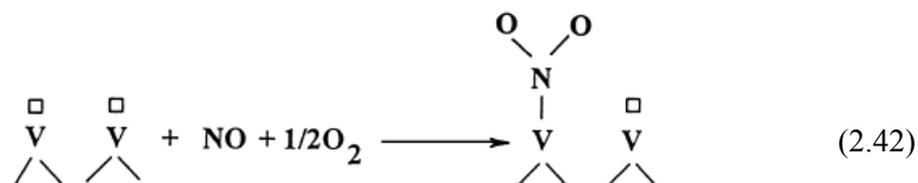
Além disso, N_2 pode resultar da oxidação de espécies adsorvidas $-ONH_3$ e $-ONH_4$:



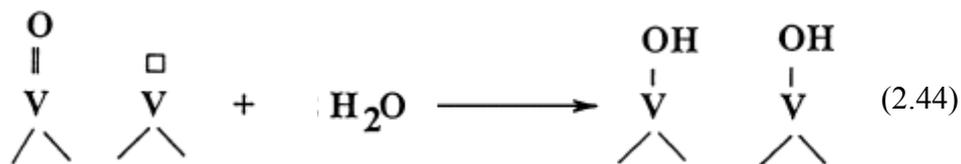
Estudos de Baiker et al. [19], baseados em um estudo FT-IR de reflectância difusa *in situ*, confirmaram que sítios de Brønsted da vanádia estão bastante envolvidos na RCS de NO com amônia, e que o NO não é mantido em concentrações significativas sobre a superfície dos catalisadores. Estas descobertas são argumentos adicionais em favor de um mecanismo do tipo Eley-Rideal.

B) Mecanismo Langmuir-Hinshelwood

Outros autores sugeriram um mecanismo Langmuir-Hinshelwood para esta reação [1]. Foi sugerido que o NO é oxidado pelo O_2 do ambiente e é, então, adsorvido como NO_2 . Os passos estão apresentados nas Equações 2.42 e 2.43



E, posteriormente, os sítios de Brønsted são regenerados na presença de água:



C) Mecanismo em Duplo Sítio Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood

Topsøe et al. [20], baseados em dessorção a temperatura programada, em reação a temperatura programada e em estudos espectroscópicos *in situ*, sugeriram que ambos os mecanismos são possíveis, mas que o NO mais provavelmente reage como uma espécie fracamente adsorvida. Esses autores consideraram que os catalisadores de vanádia-titânia exibem duas funções catalíticas separadas, quais sejam, as funções ácida e redox. A Figura 2.5 exemplifica a versão proposta para o ciclo catalítico.

As equações cinéticas sugeridas para esta reação consideram os diferentes tipos de mecanismo de reação (Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal) e os numerosos equilíbrios, ainda que nem todos os equilíbrios discutidos tenham sido considerados (cerca de 32). Isto significa que, evidentemente, nem todos os equilíbrios propostos são importantes.

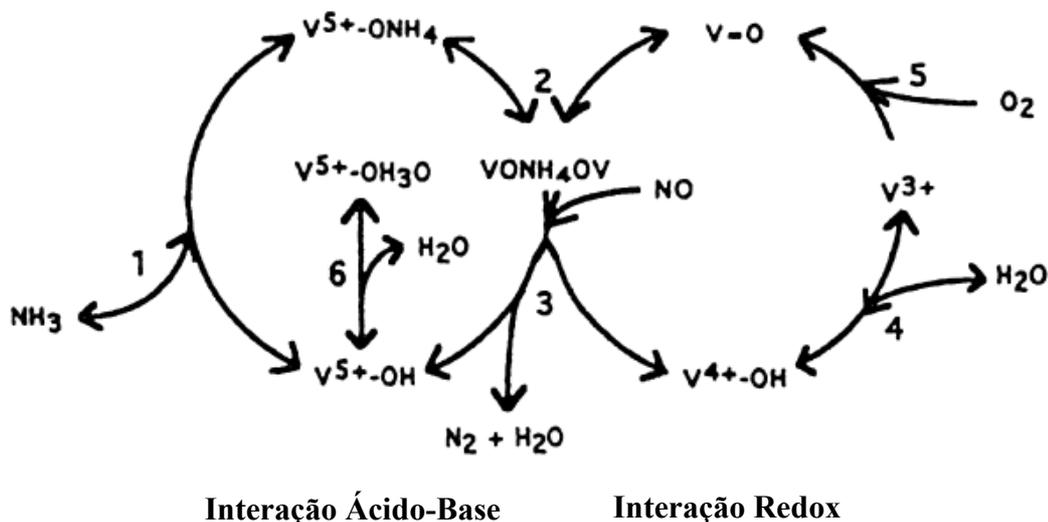


Figura 2.5. Um mecanismo integrado para a redução de NO com NH₃ [20].

De acordo com a Figura 2.5, o ciclo catalítico envolve um sítio ácido ($V^{5+}-OH$), a ativação da amônia adsorvida pela interação com sítios redox ($V=O$), a reação da amônia ativada com NO gasoso ou fracamente adsorvido e a recombinação de grupos hidroxila superficiais.

Usando o mesmo modelo de reação de Topsøe [20], alguns pesquisadores reportaram um efeito inibidor da água sobre a velocidade da reação [1].

2.2.4. Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares

O termo “peneira molecular” é usado para descrever uma classe de materiais que exibem propriedades de adsorção seletiva, ou seja, que são capazes de separar componentes de uma mistura com base no tamanho e forma moleculares [40]. Neste trabalho, o termo peneira molecular será empregado para descrever materiais cristalinos microporosos (zeólitas) e sólidos mesoporosos apresentando um certo nível de organização na distribuição espacial dos seus poros.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 , os quais se ligam através do compartilhamento de átomos de oxigênio, estendendo-se no espaço [40]. Cada tetraedro AlO_4 da estrutura possui uma carga líquida negativa que é balanceada por um cátion situado fora da rede. Esta contém canais e vazios interconectados, nos quais cátions e moléculas de água podem instalar-se. Os cátions são móveis e, eventualmente, podem ser trocados por outros cátions. A razão Si/Al é uma característica importante das zeólitas. O desbalanceamento de carga devido à presença de alumínio na estrutura zeolítica determina as propriedades de troca iônica das zeólitas e induz sítios ácidos potenciais. Quando a razão Si/Al aumenta, o conteúdo de cátions diminui, a estabilidade térmica aumenta e a seletividade superficial muda de hidrofílica para hidrofóbica.

As zeólitas ZSM-5 e beta – pela sua acidez, área superficial específica e tamanho de abertura de poros – foram relevantes para a elaboração desta tese e serão descritas resumidamente a seguir.

Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 apresenta uma estrutura do tipo MFI, cuja conectividade (topologia) dos átomos tetraédricos – Al ou Si – está representada na Figura 2.6.

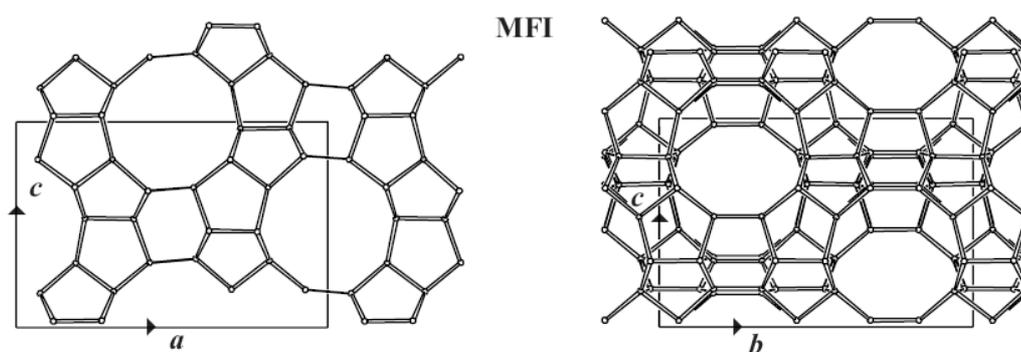


Figura 2.6. Estrutura da zeólita ZSM-5, com a , b e c representando os parâmetros da célula unitária [40].

A rede cristalina é formada por canais retos paralelos com abertura correspondente a um anel de 10 membros (aberturas de poros são caracterizadas pelo tamanho do anel que define o poro, indicado com o número de átomos tetraédricos presentes no anel) e por canais sinusoidais, também com abertura de um anel de 10 membros, que se estendem numa direção perpendicular aos primeiros, interseccionando-os e formando um sistema poroso tridimensional [40]. A abertura dos canais da ZSM-5 é considerada de tamanho médio [40] e não deve oferecer limitações difusionais sérias às pequenas moléculas envolvidas na RCS-NH₃ do NO.

Zeólita Beta

A zeólita beta é um sólido resultante do intercrescimento desordenado de duas estruturas distintas, chamadas polimorfos A e B (Figura 2.7). Em ambos os

polimorfos, o sistema de canais é tridimensional e constituído por poros com anéis de 12 membros [40]. Há defeitos estruturais devido ao empilhamento randômico de camadas bem definidas dos polimorfos que não afetam o volume de microporos, mas influenciam na tortuosidade dos canais e originam propriedades catalíticas.

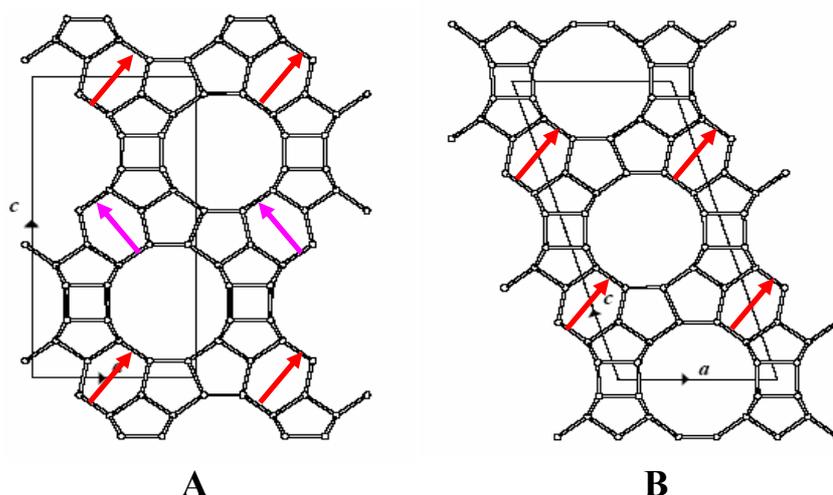


Figura 2.7. Polimorfos A e B da zeólita beta, com a , b e c representando os parâmetros da célula unitária [40].

A zeólita beta exibe sítios ativos cuja força ácida é explorada para a promoção de um certo número de reações químicas [40], como o craqueamento e a isomerização.

Além das zeólitas mencionadas, os sólidos mesoporosos Si-MCM-41 e Si-Al-MCM-41 também foram empregados nos trabalhos desta tese. A Si-MCM-41 é um silicato obtido por um mecanismo de moldagem [31]. Apresenta canais hexagonais de paredes amorfas de SiO_2 (com diâmetros na faixa de 2 nm a 10 nm) que não se interseccionam e que se arranjam no espaço de forma ordenada e unidimensional [31,40]. Já a Si-Al-MCM-41 é um sólido mesoporoso derivado da Si-MCM-41 através da incorporação de átomos de alumínio na estrutura desta última [41]. O alumínio tem a possibilidade de incorporar-se à estrutura da Si-MCM-41 em coordenação tetraédrica e demandar um balanceamento de carga por um cátion intercambiável, proporcionando uma capacidade significativa de troca iônica ao material.

Os materiais Si-MCM-41 e Si-Al-MCM-41 foram utilizados neste estudo em virtude das suas elevadas áreas superficiais específicas e do tamanho do diâmetro dos seus canais. Além disso, a capacidade de troca iônica da Si-Al-MCM-41 – a qual permite que um cátion ativo na RCS-NH₃ de NO possa ser distribuído ao longo da sua superfície – foi levada em conta também.

2.2.4.1. Zeólitas Contendo Metais de Transição

Zeólitas contendo metais representam um outro grupo de catalisadores muito investigado na reação em foco. Zeólitas na forma ácida trocadas com íons de metais de transição apresentam alta atividade na RCS de NO_x com NH₃ em elevadas temperaturas, de até 600°C – onde catalisadores à base de óxidos de metais são instáveis termicamente [2]. A estabilidade térmica da zeólita é aumentada – e sua tendência à sulfatação é limitada – através do aumento da razão Si/Al, o que pode ser obtido por meio da remoção de alumínio da estrutura do cristal.

A literatura [1] relata alguns trabalhos acerca da RCS de NO com NH₃ sobre um número grande de zeólitas M-Y. Em catalisadores monotrocados, a ordem de atividade foi: Co(II)-Y > Cu(II)-Y > Pt(II)-Y > Pd(II)-Y >> Fe(III)-Y > Ni(II)-Y > Co(III)-Y. Para o cobre, a atividade catalítica foi detectável em temperaturas baixas (da ordem de 50°C), com um máximo em torno de 120°C. Nesta temperatura, a seletividade para N₂ foi de cerca de 70%. A atividade de diferentes zeólitas trocadas com cobre foi Y > X > A.

Quando um segundo metal foi introduzido, a ordem de atividade específica por Cu(II) foi: Cu-Co > Cu-Pd > Cu-Fe > Cu-Ni [1]. Esta ordem é paralela com a do potencial redox de Mⁿ⁺/M^{p+} (p > n) do segundo elemento. Estes dados sugerem que o segundo íon metálico participa na catálise como um sistema redox para alterar a razão de Cu(II) para Cu(I).

Yashima et al. [21] investigaram zeólitas ZSM-5 trocadas com cobre e relataram importantes atividade e seletividade. Eles sugeriram que cobre diatômico (um dímero) foi o sítio ativo. Yashima et al. [21] e Iwamoto et al. [22] reportaram o mesmo efeito positivo do nível de troca sobre a atividade específica. Para explicar o decaimento da atividade em teores de cobre 100% superiores à capacidade total de troca, eles consideraram que o excesso de íons Cu(II) pode formar agregados de CuO, os quais foram inativos ou muito menos ativos que o Cu(II) presente como cátion compensador de carga. Além disso, tais espécies CuO podem bloquear os poros da ZSM-5, o que pode também resultar em uma diminuição da atividade.

A razão Si/Al é um outro fator cuja influência na atividade de catalisadores Cu-ZSM-5 foi constatada. Para o mesmo nível de troca, uma razão Si/Al mais baixa proporciona uma atividade específica maior. O cobre é implantado em posição próxima ao alumínio; desta forma, já que uma razão Si/Al mais baixa corresponde a um conteúdo de alumínio maior, estes elementos representam um fator adicional suportando o efeito positivo da dispersão. A estrutura da zeólita também desempenha um importante papel neste mecanismo [22]. Uma comparação entre Cu-ZSM-5, Cu-Y e Cu-mordenita indica que, em baixas temperaturas, ou seja, abaixo de 200°C, Cu-Y apresenta atividade enquanto Cu-ZSM-5 e Cu-mordenita são inativas. Em temperaturas maiores, isto é, acima de 300°C, Cu-ZSM-5 e Cu-mordenita exibem atividades maiores que as obtidas para Cu-Y.

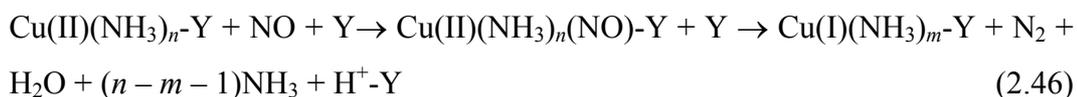
Wang e Hwang [23] mostraram que o pré-tratamento dos catalisadores também é importante. Numa temperatura ótima, a atividade de Cu-Y após a desidratação é maior que a do Cu-Y hidratado. Nas mesmas condições, a oxidação ou o tratamento dos catalisadores com amônia, antes da reação NO – NH₃, leva a uma atividade mais alta que aquela observada com Cu-Y desidratado. Ao contrário, a redução de catalisadores em altas temperaturas leva a uma baixa atividade.

Wark et al. [24] introduziram vanádio em zeólitas do tipo ZSM-5 por substituição isomórfica (vanádio-silicalitas), por troca iônica com solução de sulfato de vanadila (VO-zeólitas) ou por deposição química de vapor de VOCl_3 com subsequente hidrólise e calcinação ($(\text{VO}_{2,5})_x$ -ZSM-5). O comportamento catalítico destes materiais na RCS de NO com NH_3 foi investigado em temperaturas entre 180°C e 600°C . Com este propósito, os autores alimentaram uma corrente gasosa contendo 1000 ppm de NO, 1000 ppm de NH_3 e 2% de O_2 em hélio a um micro-reator (contendo o material catalítico em estudo) em uma velocidade espacial de $94 \text{ L.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e analisaram a mistura reacional efluente do reator por espectrometria de massa. As espécies de vanádio presentes nos sólidos preparados foram identificadas através das técnicas espectroscópicas UV-Vis, XPS e ESR antes e depois da catálise. A espectroscopia do infravermelho foi empregada para avaliar a acidez de Brønsted dos sítios de vanádio. Foi verificado que a ZSM-5 trocada com vanadila exibiu alta atividade na RCS- NH_3 , proporcionando taxas de reação comparáveis com aquelas de um catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ de referência, apesar de que em temperaturas maiores (deslocadas em cerca de 50°C , no máximo, para um mesmo nível de conversão). Íons VO^{2+} isolados foram identificados como os sítios ativos para a reação de RCS. Os autores descartaram ainda qualquer contribuição significativa, para a reação seletiva, de agregados de óxido de V^{5+} intrazeolíticos – que podem ser formados a partir de cátions vanadila em temperaturas elevadas. O NO pode ser também reduzido sobre $(\text{VO}_{2,5})_x$ -ZSM-5 preparado via deposição química de vapor de VOCl_3 . O $(\text{VO}_{2,5})_x$ -ZSM-5 apresentou vanádio em *clusters* extra e intrazeolíticos de óxido e, quando preparado a partir da H-ZSM-5, apresentou íons VO^{2+} . Segundo Wark et al. [24], a atividade para RCS- NH_3 pode ser verificada também em materiais isentos de íons VO^{2+} e, nesse caso, a atividade é atribuída aos agregados de óxido de vanádio extrazeolíticos suportados sobre a superfície externa da zeólita. Os pesquisadores registraram que vanádio-silicalitas apresentaram baixa ou nenhuma atividade para a RCS- NH_3 , o que foi interpretado por esses autores como uma capacidade inferior do vanádio substituído isomorficamente para catalisar a RCS de NO com NH_3 .

O uso da zeólita beta na preparação de catalisadores para o abatimento de óxidos de nitrogênio com amônia também é citado na literatura [36,42]. Segundo Ates [42], a zeólita beta é o suporte mais eficiente na redução de N₂O com NH₃. Liu et al. [36] prepararam catalisadores impregnando (através do método da umidade incipiente) uma solução aquosa de nitrato férrico em alumina, titânia e zeólita beta disponíveis comercialmente para produzir carregamentos de cerca de 5% de ferro. Após secadas a 105°C e calcinadas a 500°C por 1 h, as amostras foram testadas na RCS-NH₃ do NO. A ordem de desempenho catalítico na reação foi a seguinte: Fe/zeólita >> Fe/TiO₂ > Fe/Al₂O₃. Com isso, Liu et al. [36] evidenciaram a influência do suporte na reação em foco. Segundo os autores, a ordem de desempenho supracitada igualou-se à ordem de capacidade de adsorção de amônia dos suportes.

2.2.4.1.1. Mecanismo e Cinética

A literatura sugere que a RCS de NO com amônia sobre zeólitas Cu-Y pode ser analisada em termos de um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, considerando a participação de NH₃ fortemente adsorvida e de NO fracamente adsorvido [1]. A superfície destes catalisadores é mais heterogênea que aquela exibida por catalisadores de vanádia-titânia. Cu-zeólita contém cobre bem disperso (interagindo com NO) e sítios ácidos da zeólita (interagindo com NH₃). Isto permite evitar um alto número de equilíbrios determinado no caso da vanádia.



Baseada no mecanismo representado pelas Equações 2.45 a 2.50, a expressão de velocidade de reação indicada na Equação 2.51 foi proposta.

$$r = \frac{k \cdot K_{NO} \cdot K_{NH_3} \cdot p_{NO} \cdot p_{NH_3}}{\left(1 + K_{NO} \cdot p_{NO} + K_{NH_3} \cdot p_{NH_3}\right)^2} \quad (2.51)$$

Nessa equação, k é a constante de velocidade, K_{NH_3} é a constante de equilíbrio de adsorção (Equação 2.45) de amônia e K_{NO} é a constante de equilíbrio de adsorção (Equação 2.46) do NO. A Equação 2.51 é típica de um mecanismo Langmuir-Hinshelwood.

Yashima et al. [21] analisaram uma série de zeólitas com cobre, nas quais o nível de troca de cobre, a razão Si/Al da ZSM-5 e a natureza das zeólitas (ZSM-5, Y ou mordenita) foram variados. Eles concluíram que os centros ativos são dímeros de cobre e propuseram os passos incluídos na Figura 2.8 como o mecanismo de reação.

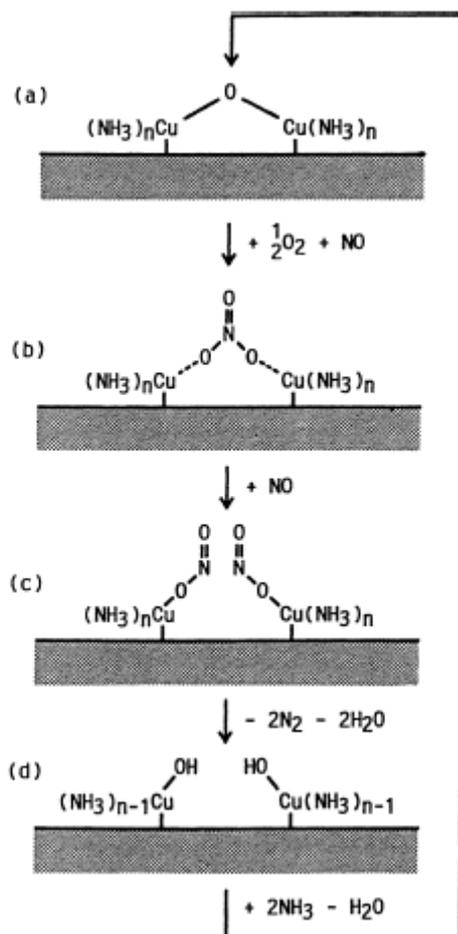


Figura 2.8. Esquema de reação de RCS de óxido nítrico com amônia sobre Cu-ZSM-5 [21].

2.2.4.2. Peneiras Moleculares Mesoporosas

A peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41 também tem sido testada como suporte de catalisador para a reação em questão. Liu e Teng [25] empregaram diferentes métodos para dispersar cobre sobre a superfície de Si-MCM-41, e avaliaram o desempenho dos diferentes catalisadores obtidos para a RCS de NO com amônia na faixa de temperatura entre 200°C a 450°C. Para realizar esta avaliação, os pesquisadores alimentaram uma corrente gasosa contendo 640 ppm de NO, 640 ppm de NH₃ e 1% V/V de O₂ em hélio a um reator de quartzo de leito fixo com 0,2 g de material catalítico, a uma vazão total de 300 cm³/min nas CNTP – correspondendo a uma velocidade espacial de cerca de 11000 h⁻¹. O catalisador preparado pela técnica da troca iônica direta entre íons

Cu^{2+} e grupos hidroxilas superficiais da sílica, com teor de cobre de 0,7%, apresentou a maior conversão de NO – em torno de 80% a 350°C. Os outros métodos de dispersão de cobre utilizados por Liu e Teng [25] foram a troca iônica com direcionador (*template-ion exchange*) e impregnação a umidade incipiente. Esses autores estudaram a estrutura das espécies de cobre sobre a Si-MCM-41 através das técnicas de XANES e EXAFS. A análise por EXAFS mostrou números de coordenação menores para Cu-O, Cu-(O)-Cu e Cu-(O-Cu)-Si sobre o catalisador preparado pela troca iônica entre íons Cu^{2+} e grupos hidroxilas superficiais de sílica, fato este que, segundo Liu e Teng, pode ser responsável pela maior atividade daquele catalisador. Embora a Si-MCM-41 tenha elevada área superficial (acima de 1000 m²/g), sendo este aspecto um grande atrativo para o emprego do material como suporte de catalisador, ela não apresenta uma boa estabilidade hidrotérmica. Schacht et al. [26] aqueceram amostras de Si-MCM-41 desde 200 °C a 450 °C (com taxa de aquecimento de 5 °C/min) sob um fluxo de ar saturado com vapor d'água, e mantiveram as amostras em 450 °C por 2 h (um procedimento similar foi efetuado para testar a estabilidade hidrotérmica a 550 °C). Esses autores relataram que, a 450 °C, o volume de poros da Si-MCM-41 diminuiu de 0,90 cm³/g para 0,75 cm³/g (e para 0,50 cm³/g, a 550 °C), ao passo que a área superficial específica BET decaiu de 1400 m²/g para 950 m²/g a 450°C (para 800 m²/g, a 550 °C). Eles indicaram que o colapso da estrutura e a formação de uma fase de SiO₂ amorfa tendo baixa área superficial podem explicar a redução da área superficial específica das amostras. Entretanto, Schacht et al. [26] demonstraram também, com os mesmos experimentos descritos acima, que a incorporação de Ti na estrutura da MCM-41 melhora a estabilidade hidrotérmica do suporte. O sólido Ti-MCM-41 apresentou, antes dos testes de estabilidade hidrotérmica, um volume de poros de 0,78 cm³/g e uma área superficial específica BET de 1200 m²/g; após os ensaios, os valores dessas grandezas decaíram para 0,67 cm³/g e 1050 m²/g e para 0,64 cm³/g e 970 m²/g a, respectivamente, 450°C e 550°C.

O uso de óxidos suportados em argilas pilarizadas foi também reportado na literatura [28,38]. De fato, estes sistemas aumentam a dispersão tanto da titânia

(como pilares) quanto da fase ativa. A última pode ser uma consequência da combinação dos pilares de TiO_2 com a superfície do SiO_2 . Desta maneira, foi mostrado que a deposição de Fe_2O_3 sobre catalisadores de argila desaluminizada pilarizada com titânia leva a uma atividade para RCS- NH_3 maior que a de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ comercial promovido com tungstênio e também maior que a de catalisadores de argila pilarizada não desaluminizada ou de Fe_2O_3 suportado em outros materiais. A deposição de Fe_2O_3 e de Cr_2O_3 , misturados, sobre o mesmo suporte de argila pilarizada com titânia leva a um aumento suplementar na atividade. Lee e Kim [28] sugeriram que, quando ferro foi depositado em argilas pilarizadas com TiO_2 , a acidez – especialmente a acidez de Brønsted – aumentou significativamente. Segundo os pesquisadores, esta ampla presença de sítios ácidos de Brønsted fez com que as argilas pilarizadas com TiO_2 e dopadas com ferro fossem bem sucedidas como catalisadores para a RCS de NO com amônia. Assim, comparados com os mesmos catalisadores comerciais, a atividade dos catalisadores suportados em argila pilarizada foi duas vezes mais alta sob condições de reação livres de H_2O e de SO_2 e, aproximadamente, 40% maior na presença de H_2O e SO_2 . No que diz respeito à RCS de NO com amônia, deve ser observado que a presença de oxigênio melhora a atividade, enquanto H_2O e SO_2 têm efeitos de envenenamento. Ainda em relação às argilas pilarizadas, Chmielarz et al. [29] pilarizaram montmorilonita natural com alumina, titânia ou zircônia, e, então, modificaram-na com cobre ou ferro introduzidos pelo método da troca iônica. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X, análise BET e testadas como catalisadores para a RCS de NO com NH_3 . Os autores reportaram que a maior atividade neste processo foi obtida com a argila intercalada com TiO_2 e trocada com cobre ou ferro.

2.2.5. Catalisadores à Base de Metais Nobres

Geralmente, a redução de NO com amônia é usada no tratamento de efluentes gasosos industriais que apresentam significativas concentrações de enxofre (na forma de SO_2). Ainda que as conversões sejam consideradas boas, o

uso de metais nobres não é efetivo neste processo por causa de sua baixa estabilidade catalítica na presença de enxofre. Embora esses catalisadores sejam muito ativos na redução seletiva de NO_x , eles também oxidam a NH_3 efetivamente [2]. Por estas razões, catalisadores de metais nobres foram substituídos por $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ou $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ para a RCS- NH_3 convencional (entre 300°C e 400°C) [2].

2.2.6. Catalisadores à Base de Carvão Ativo

A redução seletiva de NO sobre catalisadores suportados em carvão ativo foi também investigada [5,39]. Uma importante vantagem destes catalisadores é que eles são baratos. Resultados obtidos através da dispersão de diferentes óxidos sobre a superfície de carvão ativo foram mencionados na literatura, com destaque para o V_2O_5 .

Há registro que o próprio carvão ativo exibe desempenhos bons na reação em foco. As propriedades do carvão ativo dependem de diversos fatores, tais como o procedimento de preparação, a textura porosa e a química da superfície. A presença de heteroátomos como oxigênio e nitrogênio também influencia a atividade para RCS- NH_3 e há, desta maneira, uma relação entre a natureza do carvão e o comportamento catalítico. A RCS do NO com NH_3 sobre carvão ativo é mais seletiva em temperaturas abaixo de 180°C e requer uma razão estequiométrica NO/ NH_3 de 1:1. A literatura [1] cita que a oxidação de NH_3 começa em altas temperaturas e o carvão é degradado simultaneamente com produção de CO_2 . A presença de O_2 é sempre necessária. O vapor d'água também ativa o carvão, porém, nenhuma explicação deste efeito foi dada.

2.2.7. Outros Catalisadores Investigados

Pârvulescu et al. [1] citam que a ocorrência de redução catalítica seletiva de NO na presença de NH_3 foi também reportada em polissulfomolibdatos: $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8 - \gamma$ e $\text{M}_x\text{MoS}_8 - \gamma\text{O}_z$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zr}, \text{Cr}$; em complexos

coordenados suportados em Al_2O_3 do tipo: $\text{M}''[\text{M}'(\text{CN})_6\text{Fe}]$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ce}, \text{Ni}, \text{Cu}$; ou em M-sulfo-ftalocianinas, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$. Contudo, Pârvulescu et al. [1] não deram nenhum destaque adicional a esses materiais.

2.3. Escopos da Tese

Um dos escopos desta tese foi aprofundar a investigação acerca do desempenho do íon vanadila (VO^{2+}) como espécie ativa na RCS- NH_3 do NO. Com este propósito, o VO^{2+} foi introduzido em peneiras moleculares micro e mesoporosas por troca iônica, de modo a resultar em sólidos cujos comportamentos catalíticos na reação em foco foram investigados. Fixando o tipo de estrutura de peneira molecular, a influência do cátion de compensação de carga (a ser trocado por VO^{2+}) e a da relação Si/Al sobre o desempenho do catalisador final frente à RCS- NH_3 do NO foram avaliadas.

A investigação do efeito da variação da natureza do suporte sobre o comportamento catalítico e a busca por catalisadores que fossem mais vantajosos do que os comerciais à base de vanádia-titânia para promover a reação em foco também fizeram parte dos objetivos deste trabalho.

Materiais e Métodos

Os sólidos que foram preparados e estudados neste trabalho dividem-se em três categorias:

- vanádia suportada em titânia (V_2O_5/TiO_2 e $V_2O_5-WO_3/TiO_2$);
- peneiras moleculares trocadas com vanadila (VO-ZSM-5, VO-BETA e VO-Si-Al-MCM-41);
- e óxidos metálicos suportados em Si-MCM-41 ($V_2O_5/Si-MCM-41$, $CuO/Si-MCM-41$ e $Fe_2O_3/Si-MCM-41$).

Uma vez preparados, os sólidos foram caracterizados e empregados em um conjunto de testes experimentais que teve como objetivo a determinação de suas principais características catalíticas frente à redução seletiva de NO com amônia. Com isto, os desempenhos dos diferentes materiais na reação em foco puderam ser avaliados e comparados entre si. Na análise que foi desenvolvida, os sólidos à base de vanádia suportada em titânia foram utilizados como referência, já que foram elaborados de forma a terem composição e estrutura semelhantes às dos catalisadores tradicionalmente aplicados em processos comerciais de eliminação de NO_x de efluentes gasosos industriais.

Neste capítulo, são descritos os procedimentos utilizados para preparar o conjunto de sólidos investigados e são apresentados, sucintamente, os diagramas de bloco que resumem o que foi feito, as técnicas de caracterização e o procedimento adotado para a avaliação dos catalisadores obtidos.

3.1. Relação de Reagentes Utilizados

3.1.1. Síntese e Modificação de Suportes e Catalisadores

- TiO_2 P-25 (Degussa);
- metavanadato de amônio, NH_4VO_3 (Fluka);
- ácido túngstico, H_2WO_4 (Riedel-de Haën);
- solução de ácido oxálico aproximadamente 0,1 mol/L;
- solução de hidróxido de amônio P.A., 28% a 30% (Cinética Química Ltda.);
- solução de ácido cítrico aproximadamente 0,1 mol/L.
- solução de sulfato de vanadila aproximadamente 0,03 mol/L;
- zeólita NaZSM-5 comercial (AlSi Penta SN 27);
- solução de ácido sulfúrico aproximadamente 0,01 mol/L;
- solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,1 mol/L;
- zeólitas beta comerciais (ZEOLYST) na forma amoniacal com razões Si/Al iguais a 9,0 e 12,5;
- Aerosil 380 (Degussa);
- TMAOH (*tetramethylammonium hydroxide pentahydrate*, Aldrich);
- CTAB (*cetyltrimethylammonium bromide*, Riedel-de Haën);
- nitrato cúprico, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Riedel-de Haën);
- nitrato férrico, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Merck);
- peneiras moleculares mesoporosas Si-Al-MCM-41 com razões Si/Al iguais a 20 e 40 (materiais gentilmente cedidos pelo doutorando Eduardo P. Baston).

3.1.2. Avaliação de Catalisadores

- mistura gasosa de amônia e hélio, com teor de 1% V/V de NH_3 ;
- mistura gasosa de monóxido de nitrogênio e hélio, com teor de 0,96% V/V de NO;
- mistura gasosa de oxigênio e hélio, com teor de 10,04% V/V de O_2 ;
- mistura gasosa de dióxido de enxofre e hélio, com teor de 497 $\mu\text{mol/mol}$ de SO_2 .

3.2. Preparação dos Catalisadores

3.2.1. Catalisadores à Base de Vanádia-Titânia

Os catalisadores preparados à base de vanádia-titânia foram:

- A) V_2O_5/TiO_2
- B) $V_2O_5-WO_3/TiO_2$

A preparação desses materiais foi baseada em informações constantes no artigo de Lietti et al. [3].

Como suporte, foi utilizado o TiO_2 P-25 da Degussa, constituído, aproximadamente, por 80% de fase *anatásio* e 20% de fase *rutilo*, esta última sendo mais estável termodinamicamente [30]. Porém, de acordo com Pârvulescu et al. [1] e Forzatti [2], é a fase *anatásio* que leva a catalisadores mais ativos. O TiO_2 P-25 Degussa tem cerca de $51 \text{ m}^2/\text{g}$ (segundo informações do fabricante).

Os catalisadores supracitados foram preparados usando-se o método da *impregnação a umidade incipiente* [30]. Neste método, é importante estimar previamente a quantidade de solução impregnante a ser empregada. Para tanto, pesou-se uma quantidade do suporte, a qual foi misturada com água, gota-a-gota, até umidade incipiente. O volume de água adicionado até esse ponto foi tomado como referência para calcular-se a quantidade da solução de impregnação a ser utilizada por unidade de massa do suporte.

Foi constatado que um volume de 1,0 ml de água permitiu que 1,0000 g de TiO_2 P-25 Degussa atingisse o ponto de umidade incipiente. Conseqüentemente, adotou-se o uso de 1,0 ml de solução para impregnar 1,0000 g do suporte.

Após a secagem do sólido impregnado (feita em estufa), o mesmo foi desaglomerado e, posteriormente, submetido a calcinação. Após a calcinação, o

sólido foi novamente desaglomerado para deixá-lo em condições de ser caracterizado e avaliado cataliticamente.

A) Catalisador V_2O_5/TiO_2

Segundo informações da literatura [2,3], catalisadores de referência deste tipo contêm cerca de 0,8% m/m de V_2O_5 . Deste modo, buscou-se preparar um catalisador com esta composição.

O cálculo da massa de precursor necessária para preparar a solução de impregnação encontra-se no Apêndice A.

A massa de metavanadato de amônio foi dissolvida a quente em um volume adequado de solução de ácido oxálico de concentração de 0,1 mol/L, sendo a solução resultante usada para impregnar o suporte de TiO_2 .

O sólido TiO_2 impregnado com metavanadato de amônio foi secado em estufa a 110°C durante 8 h e, posteriormente, calcinado a 550°C sob fluxo de ar (80 mL/min) durante 170 min (taxa de aquecimento de 10°C/min).

B) Catalisador $V_2O_5-WO_3/TiO_2$

Segundo informações da literatura [2,3], catalisadores comerciais deste tipo contêm cerca de 0,8% m/m de V_2O_5 e cerca de 9% m/m de WO_3 . Deste modo, buscou-se preparar um catalisador com esta composição.

O cálculo das massas de precursores necessárias para preparar as soluções de impregnação encontra-se no Apêndice A.

Em razão de o ácido túngstico (H_2WO_4) ser insolúvel em água, ele foi dissolvido em solução amoniacal (solução de hidróxido de amônio a 30%), com a qual forma metatungstato de amônio. Dissolveu-se a massa de 0,3227 g do ácido

túngstico em cerca de 3,0 mL de solução amoniacal, a quente, e adicionou-se a solução resultante ao suporte – gota-a-gota e misturando-se bem o sólido depois de cada gota adicionada.

Após a impregnação do suporte com a solução de ácido túngstico amoniacal, deixou-se o sólido secar em estufa durante 5 h a 110°C. Subseqüentemente, a amostra foi calcinada a 550°C sob fluxo de ar (80 mL/min), durante 180 min (taxa de aquecimento de 10°C/min).

Após a obtenção de WO_3/TiO_2 , procedeu-se a impregnação da amostra com uma solução de metavanadato de amônio, conforme cálculos demonstrados no Apêndice A.

A massa de metavanadato de amônio foi dissolvida a quente em um volume adequado de solução de ácido oxálico (aproximadamente 0,1 mol/L), sendo a solução resultante usada para impregnar a amostra WO_3/TiO_2 .

O sólido WO_3/TiO_2 impregnado com metavanadato de amônio foi secado a 110°C por 24 h. Posteriormente, o sólido foi calcinado a 550°C sob fluxo de ar (80 mL/min) por 120 min (taxa de aquecimento de 10°C/min).

A Figura 3.1 apresenta um diagrama de blocos que esquematiza o método adotado neste trabalho para a preparação dos dois catalisadores à base de vanádia-titânia.

3.2.2. Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Trocadas com Vanadila

3.2.2.1. Catalisadores à Base de Zeólitas Trocadas com Vanadila

Alguns catalisadores investigados neste trabalho foram obtidos através da troca iônica entre uma solução de sulfato de vanadila ($VOSO_4$) e um sólido

zeolítico (ZSM-5 ou zeólita beta). Em tais catalisadores – VO-ZSM-5 e VO-BETA –, os íons VO^{2+} constituem sítios ativos [24].

A solução estoque de sulfato de vanadila 0,03 mol/L utilizada para a troca iônica foi preparada conforme cálculos apresentados no Apêndice A.

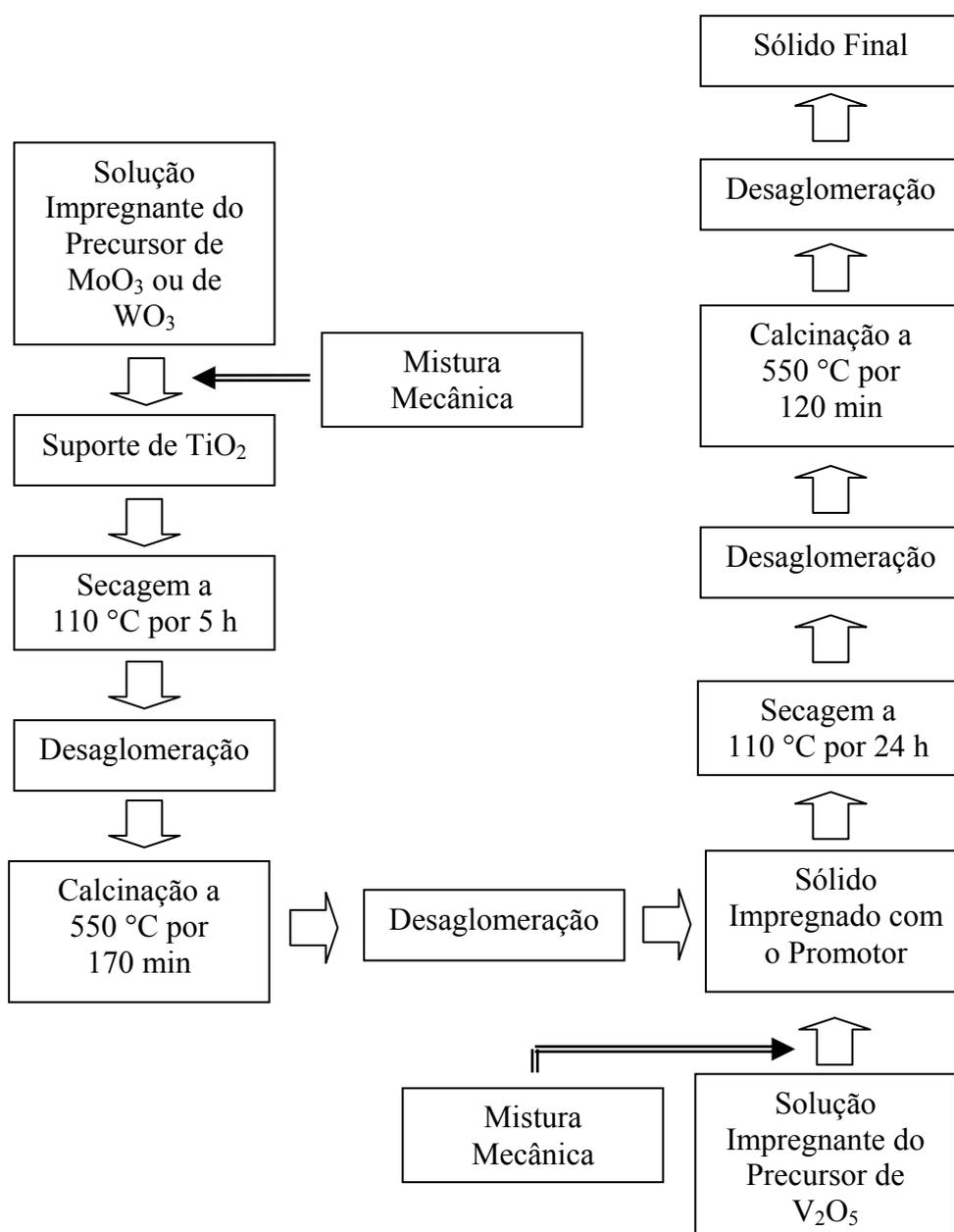


Figura 3.1. Diagrama mostrando a seqüência de etapas na preparação de catalisadores à base de vanádia-titânia e de vanádia-promotor-titânia.

A) Catalisadores VO-ZSM-5

Esta preparação foi baseada nas informações constantes no trabalho de Wark et al. [24].

A ZSM-5 trocada com íons VO^{2+} foi preparada seguindo dois procedimentos diferentes. Em um deles, a zeólita ZSM-5 (de nome comercial AlSi Penta SN-27, correspondente a uma zeólita NaZSM-5 de razão molar Si/Al = 11,5) foi trocada diretamente com a solução de VOSO_4 0,03 mol/L. A troca iônica foi realizada em três estágios consecutivos. Em cada estágio, o sólido foi suspenso em solução estoque (empregou-se 10,48 mL da solução estoque por grama do sólido), sob agitação contínua com controle do pH e da temperatura, por cerca de 1 h; após cada etapa de troca, o material foi lavado primeiramente com água desmineralizada e depois com acetona, filtrado a vácuo e secado em estufa a 110°C por 30 min. Após a secagem, o sólido foi submetido às trocas subseqüentes utilizando-se solução estoque nova e sob as mesmas condições.

Durante as trocas iônicas, o pH foi mantido entre 2,75 e 2,85 (com a adição de solução de H_2SO_4 , quando necessário) e a temperatura controlada em 70°C . O tempo de 1 h começava a ser contado a partir do momento em que a temperatura do sistema atingia aquele valor. Observou-se, em testes experimentais, que o V^{4+} (azul) da vanadila oxida-se intensamente para V^{5+} (amarelo) – produzindo uma coloração esverdeada no sistema – quando se processou a troca em tempos de contato superiores a 2 h. Para minimizar a ocorrência desse fenômeno, adotou-se 1 h como tempo de troca.

A ZSM-5 trocada com íons VO^{2+} pelo procedimento acima será denominada VO-ZSM-5 (I).

No outro procedimento, ao invés de uma zeólita NaZSM-5, utilizou-se uma zeólita HZSM-5. A forma ácida da NaZSM-5 foi obtida através da troca

iônica utilizando uma solução de HCl 0,1 mol/L, de acordo com a seguinte seqüência:

- troca iônica entre uma solução de HCl 0,1 mol/L e NaZSM-5, a 30°C, empregando-se 10 mL da solução para cada grama de NaZSM-5;
- três trocas com agitação constante (cada troca de 1 h);
- ao final de cada troca, lavagem com água e acetona.

Posteriormente, efetuou-se a troca entre a HZSM-5 e a solução de VOSO_4 0,03 mol/L, obtendo-se o catalisador que será denominado de VO-ZSM-5 (II). As condições empregadas para a troca entre a HZSM-5 e a solução de VOSO_4 0,03 mol/L foram:

- três trocas com agitação constante (cada troca de 1 h) a 70°C, empregando-se cerca de 10,48 mL de solução de VOSO_4 0,03 mol/L por grama de HZSM-5;
- pH controlado entre 2,75 e 2,85.

B) Catalisadores VO-BETA

A zeólita beta trocada com íons VO^{2+} (denominada VO-BETA) foi preparada a partir da forma amoniacal de zeólitas beta comerciais (do fabricante ZEOLYST) apresentando razões Si/Al de 9,0 e de 12,5. Inicialmente, a forma amoniacal NH_4 -BETA foi convertida à forma protônica H-BETA através de calcinação sob fluxo de ar de 80 mL/min (a 550 °C, por 6 h e com taxa de aquecimento de 10°C/min). Posteriormente, a forma H-BETA foi submetida à troca iônica com a solução de VOSO_4 0,03 mol/L, obtendo-se o material desejado.

Condições empregadas nas trocas iônicas:

- temperatura = 70°C;
- agitação constante;
- duração = 1 h;

- pH controlado entre 2,75 e 2,85;
- três estágios de troca;
- volume de 22 mL de solução VOSO_4 0,03 mol/L para cada grama de H-BETA.

O pH foi controlado (do mesmo modo que no caso da ZSM-5) através da adição de ácido sulfúrico diluído.

Após cada troca, o sólido foi lavado com água desmineralizada e depois com acetona. Em seguida, foi secado a 110°C em estufa por 30 min.

A Figura 3.2 esquematiza o procedimento geral empregado para a preparação dos catalisadores à base de zeólitas trocadas com vanadila.

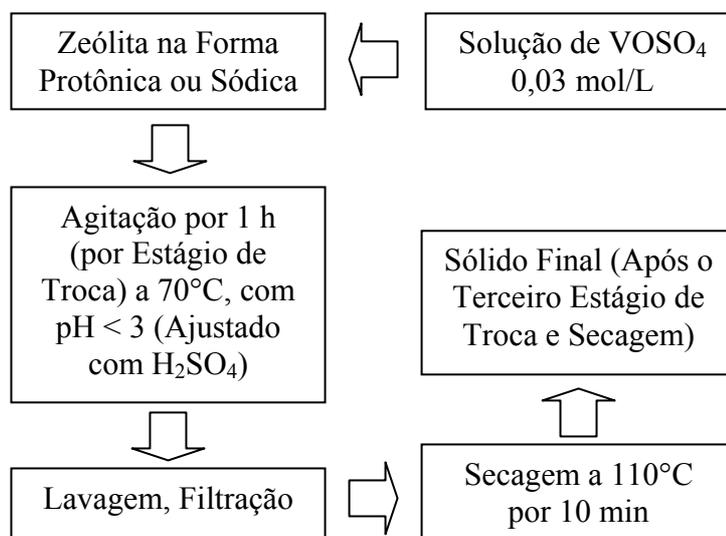


Figura 3.2. Diagrama mostrando a seqüência de etapas na preparação de catalisadores à base de zeólitas contendo vanadila.

3.2.2.2. Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Si-Al-MCM-41 Trocadas com Vanadila

A Si-Al-MCM-41 é uma peneira molecular mesoporosa derivada da Si-MCM-41 através da incorporação de átomos de alumínio na estrutura desta

última [41]. Os átomos de alumínio originam carga negativa (Figura 3.3) que poderá ser compensada com cátions VO^{2+} introduzidos no sólido através de troca iônica do cátion Na^+ presente na Si-Al-MCM-41 original. O material resultante é denominado VO-Si-Al-MCM-41. A idéia que motivou a preparação deste sólido foi o aproveitamento da elevada área superficial da peneira molecular Si-Al-MCM-41 (da ordem de $1000\text{ m}^2/\text{g}$) – e da sua capacidade de troca iônica – para a dispersão de íons vanadila.

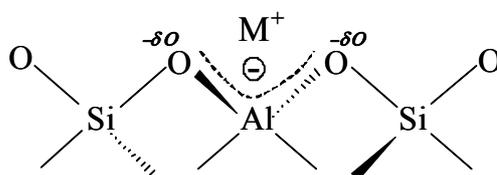


Figura 3.3. Representação da estrutura de um sítio de troca iônica, composto pelo AlO_4^- e um cátion metálico (ou um próton).

No presente trabalho, preparou-se dois catalisadores VO-Si-Al-MCM-41 a partir de peneiras moleculares Si-Al-MCM-41 preparadas por E. P. Baston [45], apresentando razões Si/Al iguais a 20 e a 40.

A preparação da VO-Si-Al-MCM-41 de razão Si/Al igual a 20 seguiu o mesmo método usado na preparação dos catalisadores à base de zeólitas trocadas com vanadila (exposto na seção anterior). As condições empregadas nas trocas iônicas foram:

- temperatura = 70°C ;
- agitação constante;
- duração = 1 h (por troca);
- pH controlado entre 2,75 e 2,85;
- três estágios de troca iônica;
- volume de 21 mL de solução de $VOSO_4$ 0,03 mol/L para cada grama de Si-Al-MCM-41 de Si/Al igual a 20.

A preparação da VO-Si-Al-MCM-41 de razão Si/Al igual a 40 seguiu um método um pouco diferente. Uma vez que a massa de Si-Al-MCM-41 de razão Si/Al igual a 40 que estava disponível para esta preparação era pequena (em torno de 1 g), decidiu-se modificar o procedimento de troca iônica através da implementação de um único estágio de troca. O objetivo foi o de diminuir consideravelmente as perdas de material com transferências, lavagens etc.. O emprego da troca iônica em um único estágio levou a que a duração desta etapa passasse a ser de 3 h (em vez de 1 h) e a que o volume de solução de VOSO_4 usado por grama de Si-Al-MCM-41 fosse aumentado para 120 mL, com o intuito de garantir um bom nível de incorporação de cátions VO^{2+} na estrutura superficial do sólido. Todas as demais condições foram mantidas.

3.2.3. Catalisadores à Base de Óxidos Metálicos Suportados em Peneira Molecular Si-MCM-41

Por ser uma peneira molecular mesoporosa, a Si-MCM-41 apresenta diâmetros de poro maiores ou iguais a 2 nm. Ela ainda contém canais unidimensionais uniformes [31]. Em comparação a zeólitas, é razoável esperar que tal estrutura mesoporosa seja mais favorável a ser impregnada pelo método de impregnação a umidade incipiente porque é de se supor que os seus poros facilitem mais a entrada de solução impregnante para o interior do sólido e sejam menos susceptíveis de sofrerem obstrução com cristalitos da fase ativa.

A Si-MCM-41 foi preparada pelo método de Cheng et al. [31] e, em seguida, impregnada (pelo método da umidade incipiente) com soluções de sais precursores para originar, após calcinação, óxidos de metais de transição (CuO , Fe_2O_3 e V_2O_5) suportados na estrutura mesoporosa.

A) Síntese da Si-MCM-41

O método de Cheng et al. [31] estabelece os seguintes reagentes e valores ótimos para os parâmetros de síntese da Si-MCM-41:

- fonte de sílica: *silica fumed* da Sigma (99,8%) – substituída, nesta pesquisa, por Aerosil 380 (Degussa);
- TMAOH (*tetramethylammonium hydroxide pentahydrate*, da Aldrich) para ajudar a dissolver a sílica;
- CTAB (*cetyltrimethylammonium bromide*, da Riedel-de Haën), surfactante, como direcionador de estrutura;
- proporção molar ótima entre os reagentes: 1 SiO₂ : 0,27 CTAB : 0,19 TMAOH : 40 H₂O.
- tempo e temperatura de envelhecimento do gel = 24 h, temperatura ambiente;
- temperatura de síntese = 150°C;
- tempo de síntese = 48 h.

TMAOH, CTAB e água foram misturados em um béquer. A mistura foi agitada com aquecimento até cerca de 35°C, quando se notou uma solução límpida. A agitação continuou por mais 5 min e, em seguida, adicionou-se a fonte de sílica (Aerosil). Depois disso, a agitação foi prolongada por 2 h.

O gel foi envelhecido por um período de 24 h a temperatura ambiente e, em seguida, transferido para autoclaves e tratado termicamente a 150°C por 48 h. Após o tratamento hidrotérmico, o material resultante foi filtrado e lavado primeiramente com água e, subseqüentemente, com etanol para a remoção parcial do surfactante. Depois da lavagem, o sólido foi secado em estufa a 110°C.

A Si-MCM-41 sintetizada foi calcinada em reator de vidro borossilicato a 550°C por 8 h (taxa de aquecimento de 10°C/min), sob fluxo de ar de 80 mL/min. As condições de temperatura e de duração da calcinação também são apresentadas no artigo de Cheng et al. [31].

B) Catalisadores à Base de Óxidos de Cobre, Ferro e Vanádio Suportados em Si-MCM-41

Foram usados como precursores os sais $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e metavanadato de amônio (NH_4VO_3), e a impregnação foi realizada de maneira a obter catalisadores contendo 2% (m/m) do respectivo metal. Os cálculos são apresentados no Apêndice A. O teor de metal foi escolhido em um valor relativamente alto tendo-se em vista a elevada área superficial da Si-MCM-41, ao longo da qual o metal deve distribuir-se.

A solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cerca de 1,08 mL) foi adicionada, gota-a-gota, a uma massa de 2,9985 g de Si-MCM-41 (pode-se estimar o volume de solução impregnante como sendo igual ao volume de poros contido na quantidade de massa usada do suporte [30]; o volume de 1,08 mL indicado é o do solvente empregado – água desmineralizada – para dissolver o sal de cobre) e a mistura homogeneizada com espátula. Entretanto, para se atingir o ponto de umidade incipiente, adicionou-se mais um pequeno volume de água desmineralizada até a Si-MCM-41 ficar com aspecto grumoso e a cor azul do sal de cobre ficar bem distribuída. Em seguida, colocou-se a Si-MCM-41 para secar em estufa a 110°C por 30 min.

A calcinação foi realizada em reator de vidro borossilicato a 550°C sob fluxo de 80 mL/min de ar sintético (seco), por 6 h, obtendo-se, assim, o catalisador CuO/Si-MCM-41.

A massa do sal de ferro foi dissolvida em 1,08 mL de água desmineralizada e impregnada a uma massa de 2,9990 g de Si-MCM-41. O procedimento de impregnação foi o mesmo utilizado na preparação do catalisador contendo cobre.

A calcinação foi realizada em reator de vidro borossilicato a 550°C sob fluxo de 80 mL/min de ar sintético (seco), por 6 h, obtendo-se, assim, o catalisador Fe₂O₃/Si-MCM-41.

A massa do precursor de vanádio (NH₄VO₃) foi dissolvida a quente em solução de ácido oxálico (aproximadamente 0,1 mol/L) e impregnada sobre uma massa de Si-MCM-41 de 3,0000 g.

A impregnação do precursor de vanádio foi conduzida de forma semelhante às anteriores. Entretanto, como a solubilidade do NH₄VO₃ em água é baixa, necessitou-se de um volume considerável de solução de ácido oxálico (volume bem maior que o da água que dissolvia os nitratos anteriores). Assim, a impregnação foi conduzida em etapas: à medida que o sólido ficava muito úmido, ele era colocado em estufa a 110°C até ficar seco. Em seguida, a impregnação continuava até o sólido ficar úmido de novo, quando era retornado para a estufa. O ciclo foi repetido até que toda a solução de impregnação fosse adicionada.

A calcinação foi realizada em reator de vidro borossilicato a 550°C sob fluxo de 80 mL/min de ar sintético (seco), por 6 h, obtendo-se, assim, o catalisador V₂O₅/Si-MCM-41.

As Figuras 3.4 e 3.5 esquematizam, respectivamente, o método empregado para a preparação da Si-MCM-41 e o aplicado para a elaboração dos catalisadores à base de óxidos metálicos suportados neste sólido mesoporoso.

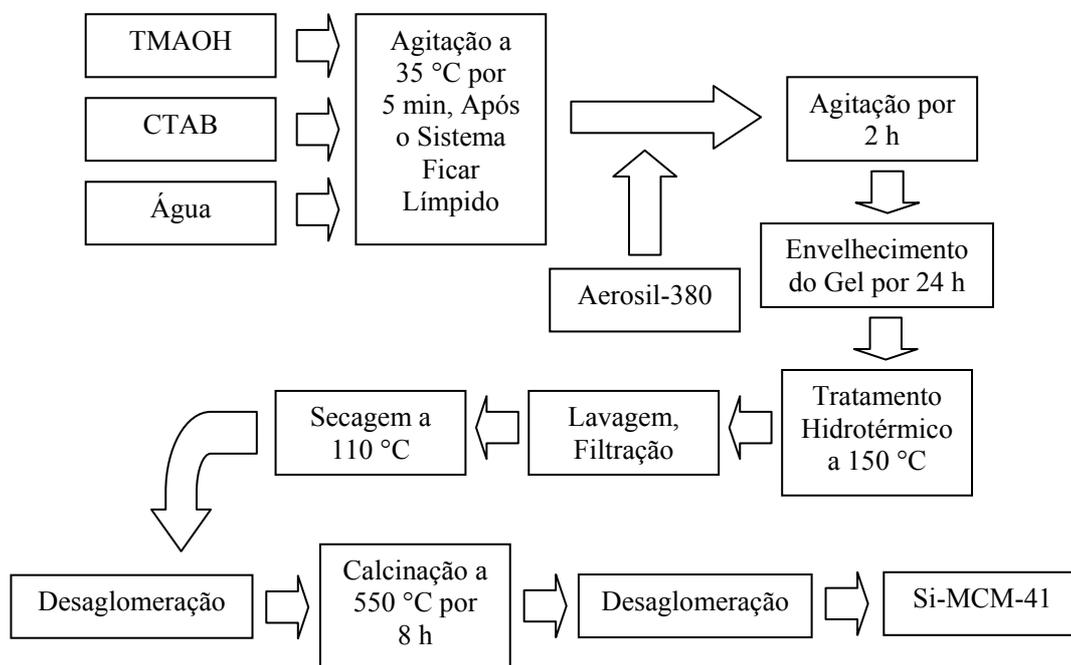


Figura 3.4. Diagrama mostrando a seqüência de etapas na síntese da peneira molecular mesoporosa Si-MCM-41.

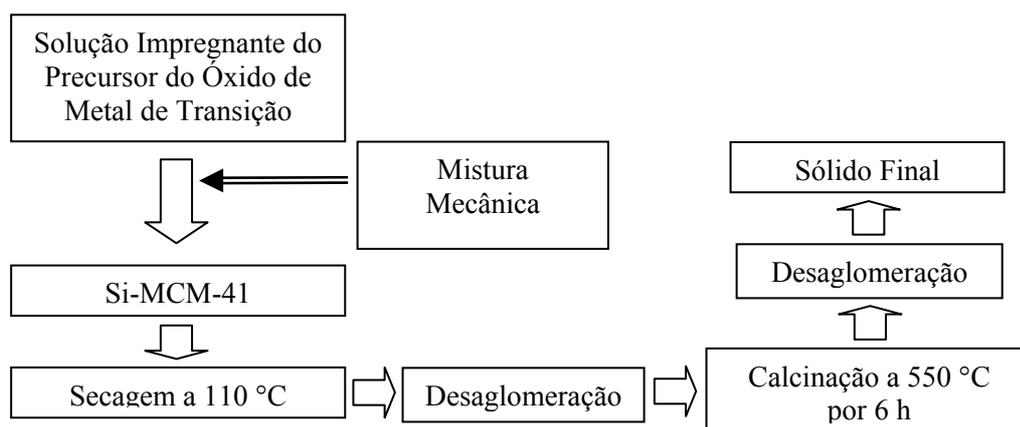


Figura 3.5. Diagrama mostrando a seqüência de etapas na preparação de catalisadores à base de óxidos de metais de transição suportados em Si-MCM-41.

3.3. Caracterização dos Materiais

As técnicas de caracterização empregadas neste trabalho foram as seguintes:

- fisissorção de nitrogênio, para a determinação da área superficial específica;
- difração de raios X, para verificação das fases cristalinas presentes;
- espectroscopia na região do ultravioleta-visível, para verificação da estrutura e estado de oxidação de espécies metálicas;
- espectroscopia Raman, para a determinação de grupos funcionais presentes na superfície do sólido;
- análise química, para a determinação da composição;
- análise termogravimétrica (realizada em atmosfera oxidante), para a determinação das características de variação de massa do material (catalisador ou precursor) sob aquecimento;
- redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂), para a verificação da acessibilidade e da facilidade de redução dos sítios ativos.

As áreas superficiais específicas foram calculadas pelo método BET, a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas a 77 K. As medidas foram efetuadas em um equipamento Quantachrome Corporation Nova-1200. Antes da análise, as amostras (~150 mg) foram tratadas a 200°C por 2 h sob vácuo.

Os difratogramas de raios X dos sólidos foram obtidos em um difratômetro Rigaku Multiflex operado em 40 kV e 40 mA, usando uma radiação de Cu-K α filtrada por Ni ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As análises de raios X foram executadas na faixa de ângulos 2θ de 1° a 45°, com uma velocidade de goniômetro de 0,5°(2 θ)/min.

Os espectros na região do ultravioleta-visível foram obtidos em um espectrofotômetro Varian, modelo 5G, na faixa de 200 nm a 800 nm (ou 1000 nm), com velocidade de varredura de 1 nm/s.

As amostras, na forma de pó, foram analisadas por espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) utilizando um espectrômetro Bruker RFS100, com laser ND-YAG (1064 nm), usando uma potência de 150 mW, região de 100 cm^{-1} – 2000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} em temperatura ambiente.

A análise química das amostras foi realizada em triplicata através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica, utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA-200.

A análise termogravimétrica foi realizada em uma balança termogravimétrica TA Instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA, em atmosfera oxidante. Em cada análise, a temperatura foi variada desde a temperatura ambiente até 1000°C , utilizando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As análises de RTP- H_2 foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica. Nessas análises, utilizou-se 100 mg de amostra e uma mistura redutora composta de 5% de H_2 (V/V) em N_2 como balanço, a qual foi alimentada sob fluxo contínuo de $30\text{ mL}/\text{min}$. Em cada análise, a temperatura foi variada desde a temperatura ambiente até 1000°C (taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

3.4. Avaliação Catalítica

A Figura 3.6 representa simplificada o sistema utilizado para realizar a avaliação dos catalisadores preparados na redução catalítica seletiva de NO com NH_3 em presença de oxigênio (RCS- NH_3 do NO).

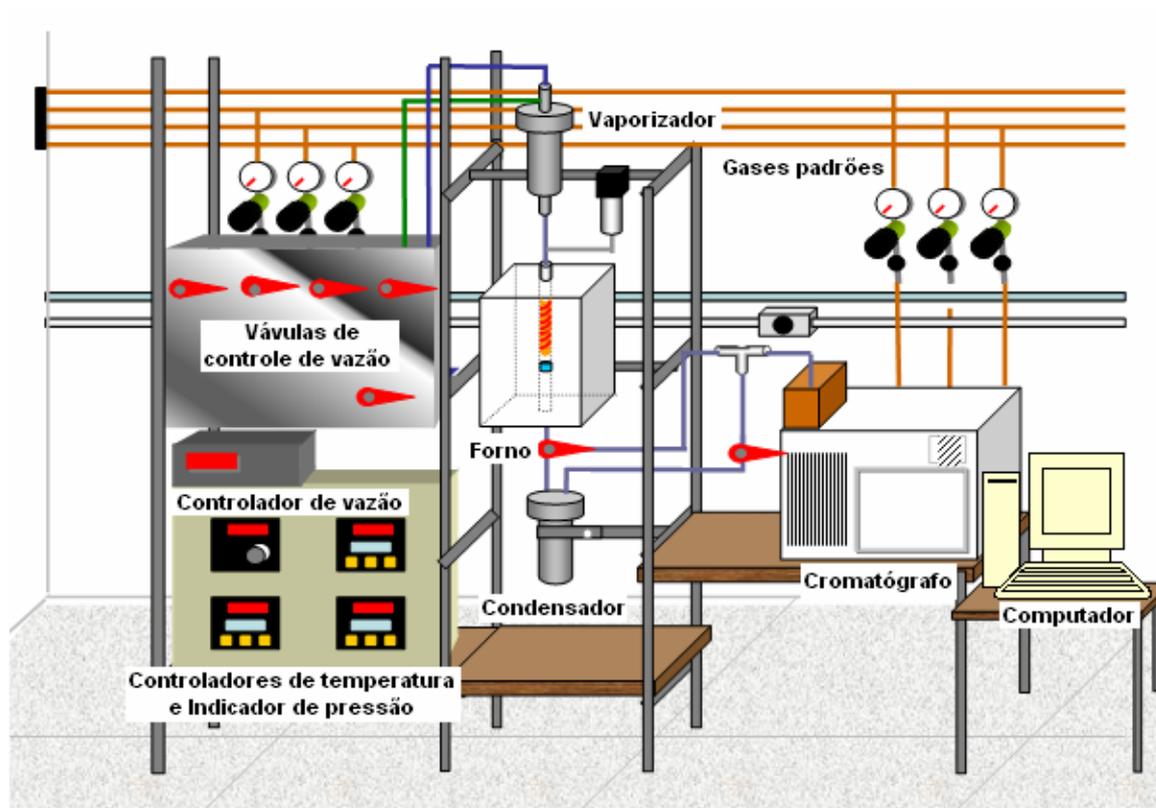


Figura 3.6. Representação esquemática do sistema empregado na avaliação dos catalisadores preparados.

Na realização dos testes, foram utilizados três cilindros com misturas de gases: um cilindro contendo uma mistura de NH_3 (1% V/V) em He, outro com NO (0,96% V/V) em He e um com O_2 (10,04% V/V) em He. Durante os testes, cada mistura passava por um sistema de controle de vazão mássica; em seguida, as três correntes gasosas eram misturadas e alimentadas ao reator contendo o catalisador. Os valores de vazão efetivamente utilizados foram:

- 24,7 mL/min para o cilindro de NH_3 em hélio;
- 25,2 mL/min para o cilindro de NO em hélio;
- 18,7 mL/min para o cilindro de O_2 em hélio.

A proporção molar NH_3 : NO : O_2 empregada foi de, aproximadamente, 1 : 1 : 8. Esta proporção já garante um considerável excesso de O_2 que se contrapõe a um

bom desempenho catalítico (em termos de conversão e seletividade) e exige mais qualidade dos catalisadores.

O sistema mostrado na Figura 3.6 é provido de um dispositivo para injeção controlada de água acoplado a um vaporizador que permite avaliar a estabilidade dos catalisadores na presença de vapor d'água em elevadas temperaturas (estabilidade hidrotérmica) e o efeito na reação de interesse. Na Figura 3.6, a mistura gasosa encaminhada para o reator entra no vaporizador fluindo pela linha azul, ao passo que a água entra no sistema pela linha verde.

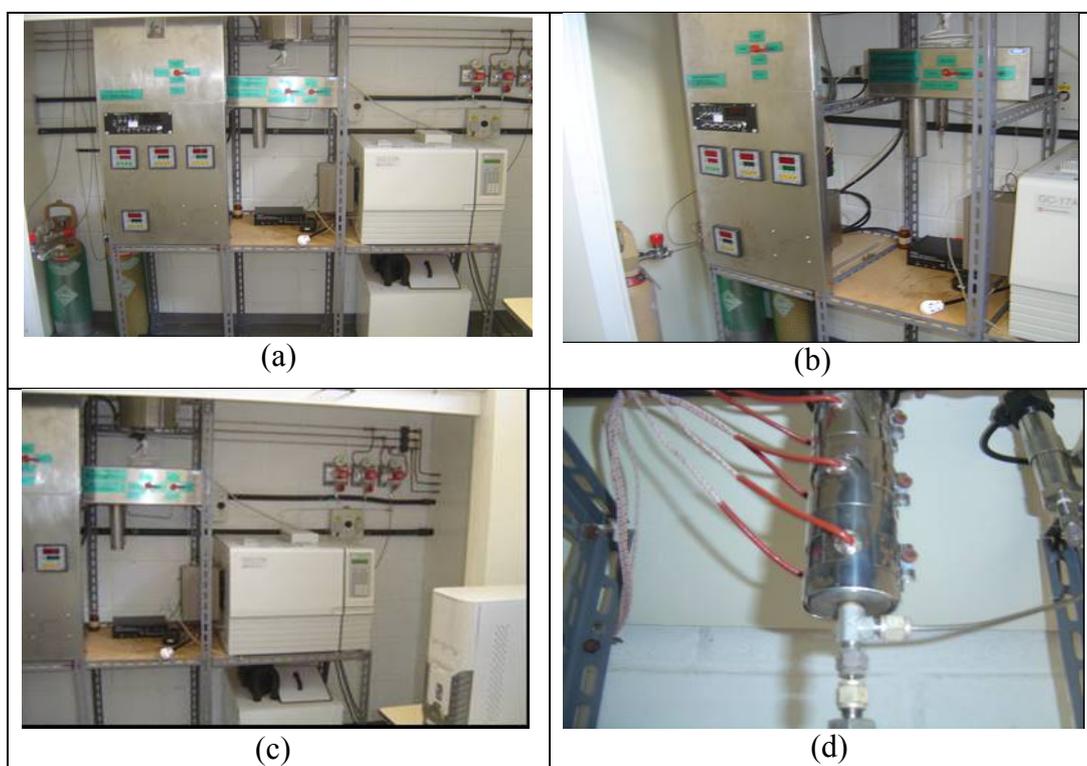


Figura 3.7. Imagens da linha usada para a avaliação dos catalisadores: (a) vista geral; (b) painel de controle e condensador; (c) sistema de cromatografia; (d) vaporizador e controle de pressão.

A Figura 3.7 apresenta imagens da linha experimental usada para os testes dos catalisadores. A Figura 3.7(a) mostra uma visão geral do sistema: cilindros de gases, painel de controle, forno cilíndrico (na parte central superior da imagem), condensador (recipiente cilíndrico que se projeta para baixo, atrás do quadro de válvulas) e sistema de cromatografia. A Figura 3.7(b) focaliza o painel de controle

e o condensador (no fundo, atrás do condensador, dá pra ver um segundo recipiente cilíndrico que opera preenchido com uma peneira molecular para adsorver a amônia não reagida). A Figura 3.7(c) focaliza o sistema de cromatografia e a Figura 3.7(d) exhibe detalhes do vaporizador (este fica acima do forno cilíndrico) e do controle de pressão do reator (sistema no canto superior direito da imagem).

A temperatura do forno em que se instala o reator pode ser controlada e programada. Foi constatado experimentalmente que, após um pequeno intervalo de tempo (em torno de 5 min), aquela temperatura era aproximadamente a mesma da massa reacional. Para a avaliação dos catalisadores, a temperatura do reator foi aumentada desde a temperatura ambiente até 200°C, com aumentos subseqüentes de 50°C em 50°C até a temperatura de 650°C. Foi empregada uma taxa de aquecimento de 10°C/min e, em cada patamar (à exceção do primeiro), a temperatura mantida por 40 min (no primeiro, a temperatura foi mantida por 35 min). A Figura 3.8 esquematiza a programação de temperatura do forno que foi empregada para a realização dos testes, indicando os momentos de injeção de amostra no cromatografo (de acordo com a programação de injeção de amostra configurada neste equipamento). Para cada valor de temperatura, implementou-se um período de estabilização (este só não existiu a 200°C) e, imediatamente após esse período, a análise da mistura gasosa efluente do reator foi realizada em triplicata.

	Aquecimento	Estabilização	Três injeções: ao final da estabilização e a cada 15 min		Transição
Tamb	----- 200°C	0 min 200°C	15 min 200°C	15 min 200°C	5 min 200°C
200°C	5 min 250°C	5 min 250°C	15 min 250°C	15 min 250°C	5 min 250°C
250°C	5 min 300°C	5 min 300°C	15 min 300°C	15 min 300°C	5 min 300°C
300°C	5 min 350°C	5 min 350°C	15 min 350°C	15 min 350°C	5 min 350°C
350°C	5 min 400°C	5 min 400°C	15 min 400°C	15 min 400°C	5 min 400°C
400°C	5 min 450°C	5 min 450°C	15 min 450°C	15 min 450°C	5 min 450°C
450°C	5 min 500°C	5 min 500°C	15 min 500°C	15 min 500°C	5 min 500°C
500°C	5 min 550°C	5 min 550°C	15 min 550°C	15 min 550°C	5 min 550°C
550°C	5 min 600°C	5 min 600°C	15 min 600°C	15 min 600°C	5 min 600°C
600°C	5 min 650°C	5 min 650°C	15 min 650°C	15 min 650°C	----- 650°C

Figura 3.8. Programação de temperatura do forno do reator empregada nos testes catalíticos. “Tamb” é a temperatura ambiente.

A Figura 3.9 apresenta um desenho simplificado do reator empregado nos experimentos. Ele é munido de uma placa porosa, sobre a qual se deposita uma camada de quartzo moído. Cerca de 100 mg de catalisador eram misturados com outros 100 mg de quartzo moído (para distribuir melhor o calor e evitar pontos quentes), sendo a mistura resultante depositada sobre a camada de quartzo. Em seguida, o reator era instalado dentro do forno e conectado às linhas de entrada e de saída de gases. Para resistir às elevadas temperaturas, utilizou-se um reator construído em vidro quartzo. Durante os ensaios, a pressão deste equipamento estabilizou-se, aproximadamente, no valor atmosférico.

Após sair do reator, a mistura gasosa era enviada para um *trap* de peneira molecular (recipiente cilíndrico situado atrás do condensador, na Figura 3.7(b))

que retém amônia não reagida e, deste, era direcionada para o cromatógrafo para ser analisada. Utilizou-se um cromatógrafo a gás Shimadzu GC-17A, munido de colunas de peneira molecular 13X e de Porapak N conectadas em série e operadas a 50°C. O gás de arraste utilizado foi hélio. A amônia não deve chegar no cromatógrafo porque ela é fortemente adsorvida na coluna de peneira molecular 13X. Além do mais, constatou-se que a coluna Porapak N – que, a priori, poderia trabalhar com a amônia – não consegue separá-la do nitrogênio, que é um dos produtos da RCS-NH₃.

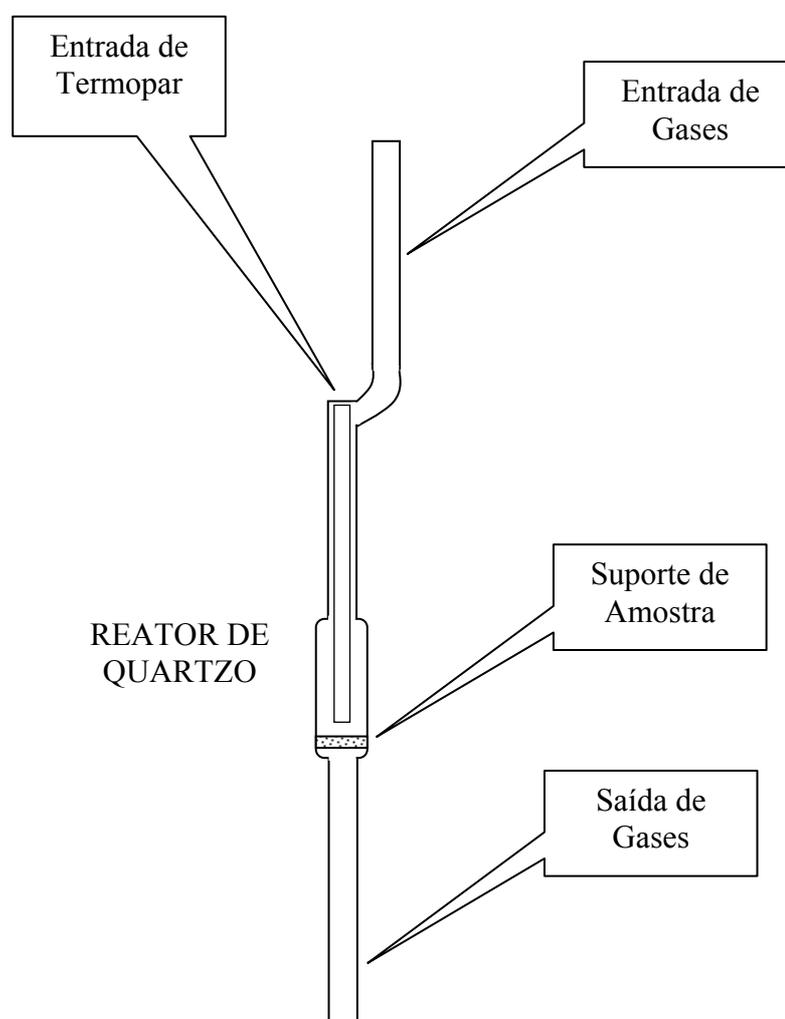


Figura 3.9. Reator de quartzo utilizado nos testes catalíticos.

É importante ressaltar que os testes catalíticos foram subdivididos em dois grupos. No primeiro, foram alimentados ao reator NH_3 , NO e O_2 . No segundo, foram alimentados ao reator somente NH_3 e O_2 . Todas as demais condições foram mantidas inalteradas.

O objetivo desse segundo grupo de ensaios foi o de permitir o levantamento de dados necessários para a análise da extensão com a qual a amônia reage com o oxigênio, produzindo NO , NO_2 e, eventualmente, N_2O . Tal análise é imprescindível para a correta avaliação da conversão e da seletividade de cada catalisador.

Entretanto, as vazões de amônia e de oxigênio utilizadas no segundo grupo foram exatamente as mesmas empregadas no primeiro (mesmos WHSV), e não se dispôs de um cilindro extra contendo hélio puro (além do que estava ligado ao cromatógrafo, alimentando o gás de arraste) para entrar no lugar da mistura NO em hélio, com o intuito de manter-se a mesma vazão gasosa total (e, assim, o GHSV). Conseqüentemente, pode-se concluir que as concentrações de NH_3 e de O_2 na mistura gasosa enviada para a reação – bem como o tempo de residência desta mistura no reator – foram maiores no segundo grupo de testes (notar que a vazão do gás contendo NO no primeiro grupo de ensaios dilui as concentrações de NH_3 e de O_2 e aumenta a vazão gasosa total, diminuindo o tempo de residência da mistura gasosa no reator). Assim sendo, em razão dessas desigualdades de condições, não foi possível fazer uma análise quantitativa que possibilitasse a subtração das quantidades de NO , NO_2 e N_2O formadas pela oxidação da amônia das quantidades de NO , NO_2 e N_2O obtidas no primeiro grupo (provenientes da oxidação da amônia, do próprio NO alimentado ao reator que não participou da RCS-NH_3 e da oxidação deste).

Não obstante, como será visto no próximo capítulo, o segundo grupo de testes catalíticos demonstrou que a amônia não sofre oxidação mensurável sobre todos os catalisadores investigados dentro de uma ampla faixa de temperatura. Este fato mostrou-se absolutamente fundamental para uma adequada avaliação

dos catalisadores preparados a partir das informações que se conseguiu obter dos experimentos.

3.5. Testes de Estabilidade

Além da avaliação catalítica realizada com todos os materiais preparados nesta investigação, cujas condições operacionais foram detalhadas na seção anterior, executou-se também testes de estabilidade hidrotérmica e em presença de SO_2 com, pelo menos, um sólido de cada uma das classes de catalisadores estudadas neste trabalho. Ficaram de fora, entretanto, as peneiras moleculares VO-Si-Al-MCM-41 em razão de terem exibido atividades catalíticas muito baixas em boa parte do domínio de temperaturas investigado, como será mostrado no próximo capítulo.

3.5.1. Testes de Estabilidade Hidrotérmica

Os testes de estabilidade hidrotérmica foram realizados com a ajuda de um sistema de injeção de água líquida (Figura 3.10) acoplado a um vaporizador. Deste último, saía o vapor d'água que era misturado à corrente gasosa alimentada ao reator. As condições operacionais dos testes foram as seguintes:

- vazão igual a 25,0 mL/min para o cilindro contendo NH_3 em hélio;
- vazão igual a 25,0 mL/min para o cilindro contendo NO em hélio;
- vazão igual a 17,4 mL/min para o cilindro contendo O_2 em hélio;
- injeção contínua de água líquida a uma vazão de 0,3 mL/h;
- 100 mg de catalisador no reator;
- temperatura de reação correspondente à menor temperatura em que o catalisador alcançou a sua máxima conversão no teste de avaliação catalítica.

A vazão de água injetada no sistema gera um teor de vapor d'água de cerca de 8% em volume na mistura gasosa alimentada ao reator.

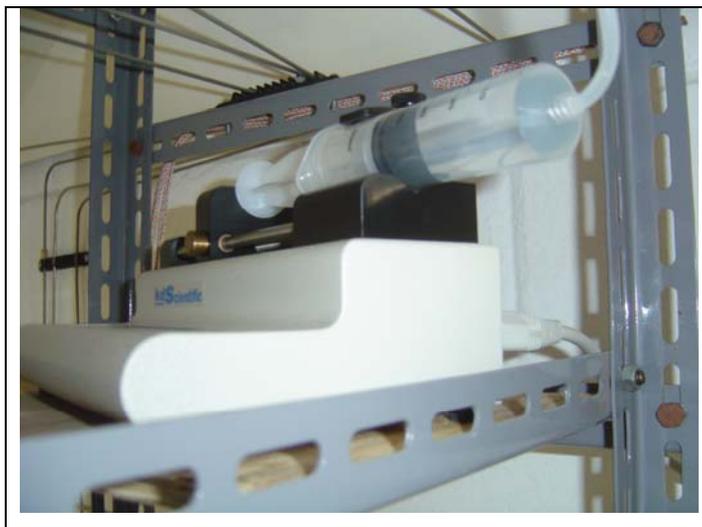


Figura 3.10. Bomba tipo pistão de alta precisão para alimentação de água ao reator.

3.5.2. Testes de Estabilidade em Presença de SO₂

Os testes de estabilidade em presença de dióxido de enxofre foram realizados com a instalação, no sistema, de um cilindro contendo SO₂ em hélio em uma concentração de 497 μmol/mol. No caso dos testes em presença de SO₂, diferentemente dos testes de estabilidade hidrotérmica, a alimentação do agente prejudicial à RCS não foi implementada de forma contínua. Inicialmente, esperou-se a reação estabilizar e prosseguir, por um certo tempo, sem SO₂ no sistema. Em seguida, abriu-se a válvula de alimentação do gás contendo o composto de enxofre; deixou-se o sistema operar nessa condição durante um certo período para, então, fechar a alimentação do SO₂. O sistema foi mantido em operação por mais um tempo após o corte do dióxido de enxofre (com o objetivo de analisar a capacidade do catalisador para restaurar a atividade catalítica inicial) e, então, o teste foi encerrado.

As condições operacionais dos testes foram as seguintes:

- vazão igual a 25,2 mL/min para o cilindro contendo NH₃ em hélio;
- vazão igual a 24,7 mL/min para o cilindro contendo NO em hélio;

- vazão igual a 17,8 mL/min para o cilindro contendo O₂ em hélio;
- vazão igual a 5,0 mL/min para o cilindro contendo SO₂ em hélio (quando alimentado);
- 100 mg de catalisador no reator;
- temperatura de reação correspondente à menor temperatura em que o catalisador alcançou a sua máxima conversão no teste de avaliação catalítica.

Quando alimentada com a vazão acima, a mistura gasosa de SO₂ em hélio produz um teor de dióxido de enxofre de cerca de 34 ppm (V/V) na corrente gasosa alimentada ao reator.

3.6. Conversão de NO

Os conceitos e as equações referentes à conversão do NO apresentam-se no Apêndice B. A conversão da amônia não foi calculada porque esse componente não pode ser separado do N₂ e analisado com as colunas cromatográficas que foram empregadas neste estudo – impossibilitando, assim, a mensuração da quantidade de amônia não convertida. Esse fato foi discutido na Seção 3.4.

Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos suportes e catalisadores preparados e na sua avaliação frente à redução catalítica seletiva de NO com NH₃ em presença de oxigênio. Os resultados adquiridos nos testes de estabilidade em presença de água e em presença de SO₂ também são mostrados e discutidos.

4.1. Preparação e Caracterização de Catalisadores

4.1.1. Catalisadores à Base de Vanádia-Titânia

Na Tabela 4.1, são apresentados os teores nominais e experimentais (estes determinados por espectrofotometria de absorção atômica) de vanádio e de tungstênio nos catalisadores à base de vanádia-titânia, ao passo que, nas Figuras 4.1 e 4.2, são mostrados os difratogramas de raios X desses catalisadores.

Na Tabela 4.1, notam-se diferenças entre os valores nominais e aqueles determinados por espectrofotometria de absorção atômica, no que tange aos teores de vanádio e de tungstênio presentes nos materiais. Tais diferenças são imputadas a perdas durante transferências, impregnações, desaglomerações e, eventualmente, calcinações.

Lietti et al. [3] investigaram as propriedades estruturais e morfológicas de catalisadores à base de vanádia-titânia. Eles reportaram que não houve detecção de linhas de difração de raios X atribuíveis a V_2O_5 , MoO_3 ou WO_3 cristalinos – mesmo com teores desses óxidos metálicos no catalisador de até 2,5 %, 6 % e 9 %, respectivamente. Os autores concluíram que, nas amostras estudadas por eles, os óxidos de vanádio, de molibdênio e de tungstênio estão presentes ou como pequenos cristalitos ou em estado não cristalino.

Examinando-se os difratogramas de raios X nas Figuras 4.1 e 4.2, pode-se constatar que o presente trabalho ratifica as observações de Lietti et al. – as únicas fases cristalinas detectadas foram o anatásio e o rutilo, ambas do suporte de TiO_2 utilizado (os picos característicos dessas fases estão assinalados com pequenos quadrados vermelhos e círculos azuis no difratograma do TiO_2 apresentado na Figura 4.1).

Tabela 4.1. Composição e área superficial específica dos catalisadores à base de vanádia-titânia.

	Teor de Vanádio [†] (%)	Teor de Tungstênio [†] (%)	Área Superficial Específica (m ² /g)
V_2O_5/TiO_2	0,407 (0,446)	–	48
$V_2O_5-WO_3/TiO_2$	0,412 (0,446)	6,73 (9,00)	49
TiO_2 (suporte)	–	–	51

(†) Quantidades entre parênteses se referem a valores nominais, utilizados nos cálculos para a preparação dos sólidos.

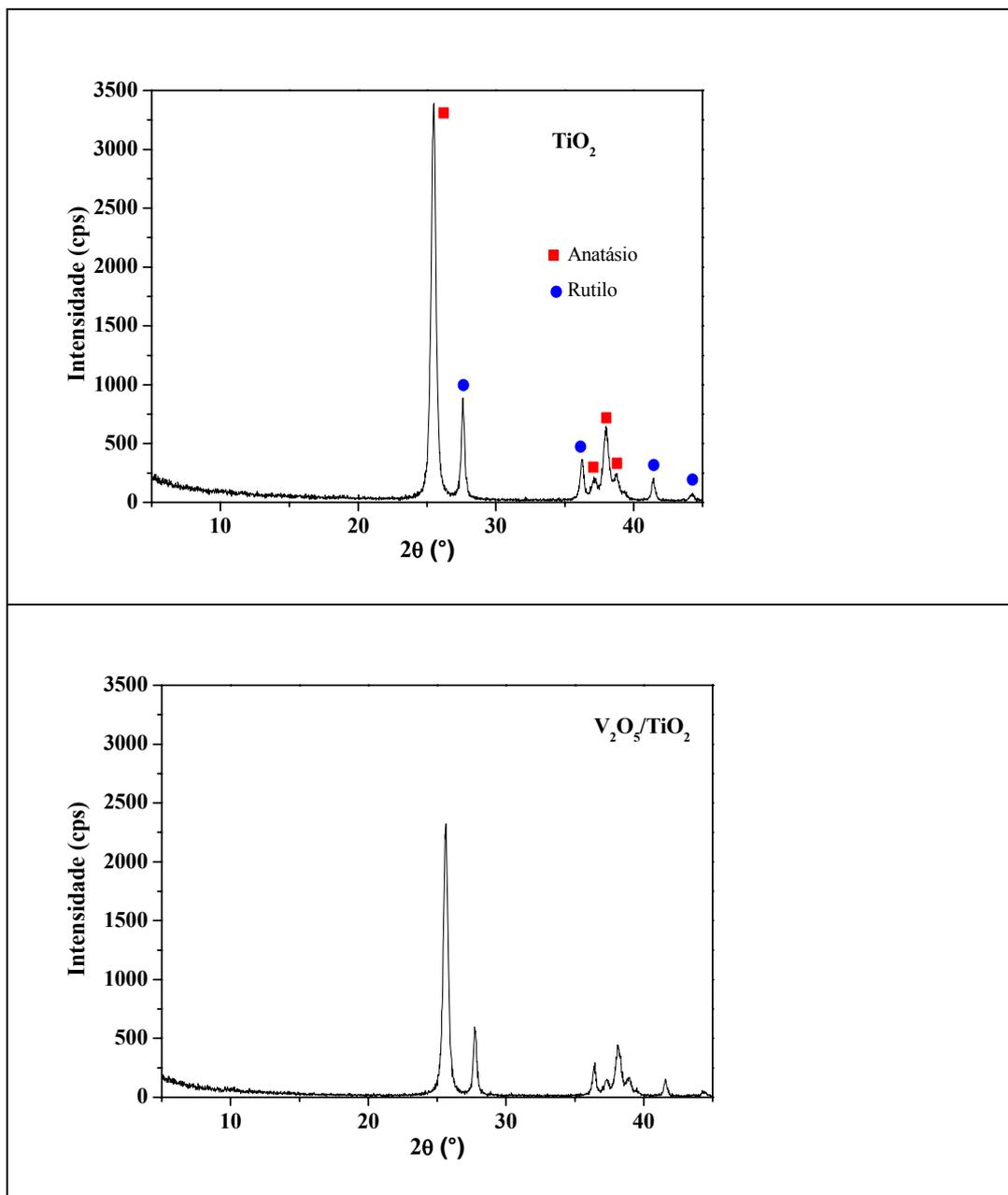


Figura 4.1. Difratoformas de raios X do suporte TiO_2 e do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

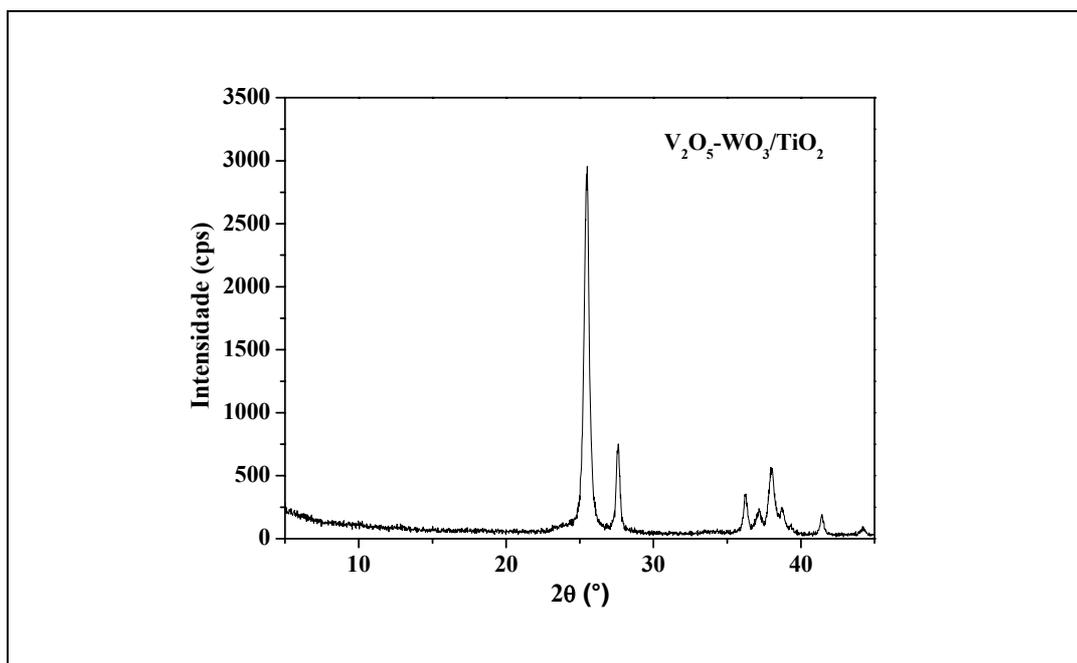


Figura 4.2. Difratomogramas de raios X do catalisador V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 .

Lietti et al. [3] também registraram que a adição de vanádia ao WO_3 / TiO_2 , ao MoO_3 / TiO_2 e ao TiO_2 mássico leva a uma progressiva diminuição dos valores de área superficial específica durante a calcinação – entretanto, tal comportamento não foi extensivamente constatado no presente trabalho, pois, como mostra a Tabela 4.1, as diferenças podem ser consideradas dentro da margem de erro da determinação (provavelmente, o baixo teor de vanádio dos sólidos não causou uma sinterização significativa). Segundo os autores, a presença de MoO_3 ou de WO_3 protege a matriz de TiO_2 da sinterização provocada pela adição de vanádia.

Nas Figuras 4.1 e 4.2, a diminuição da intensidade dos picos de difração – quando se compara os difratogramas dos catalisadores com o do suporte – ocorreu, provavelmente, em virtude da absorção de raios X pelos átomos de vanádio.

A Figura 4.3 apresenta os espectros Raman do TiO_2 utilizado e do V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 preparado. A titânia apresenta bandas em 150 cm^{-1} , 390 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 640 cm^{-1} . No catalisador, além de aparecerem, coerentemente, as bandas da titânia, aparecem outras duas: em 800 cm^{-1} e 980 cm^{-1} . Segundo Lietti et al. [3], a

banda em 980 cm^{-1} é atribuída às vanadilas (VO^{2+}) e volframilas (WO_2^{2+}) monoméricas que se encontram ancoradas sobre a superfície do suporte. Ainda de acordo com os autores, a banda em 800 cm^{-1} é atribuída a agregados de óxido de tungstênio.

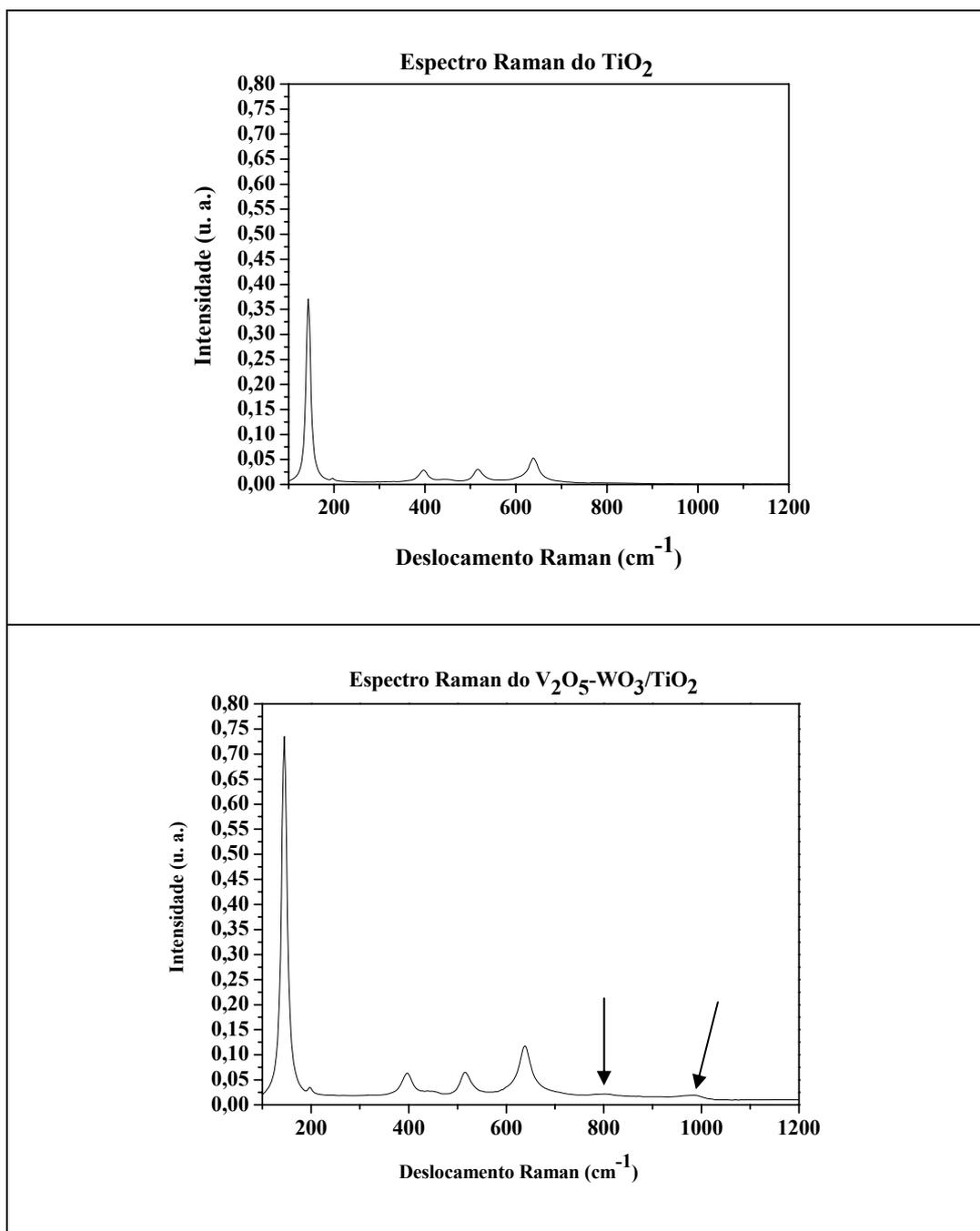


Figura 4.3. Espectros Raman do suporte TiO_2 e do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$.

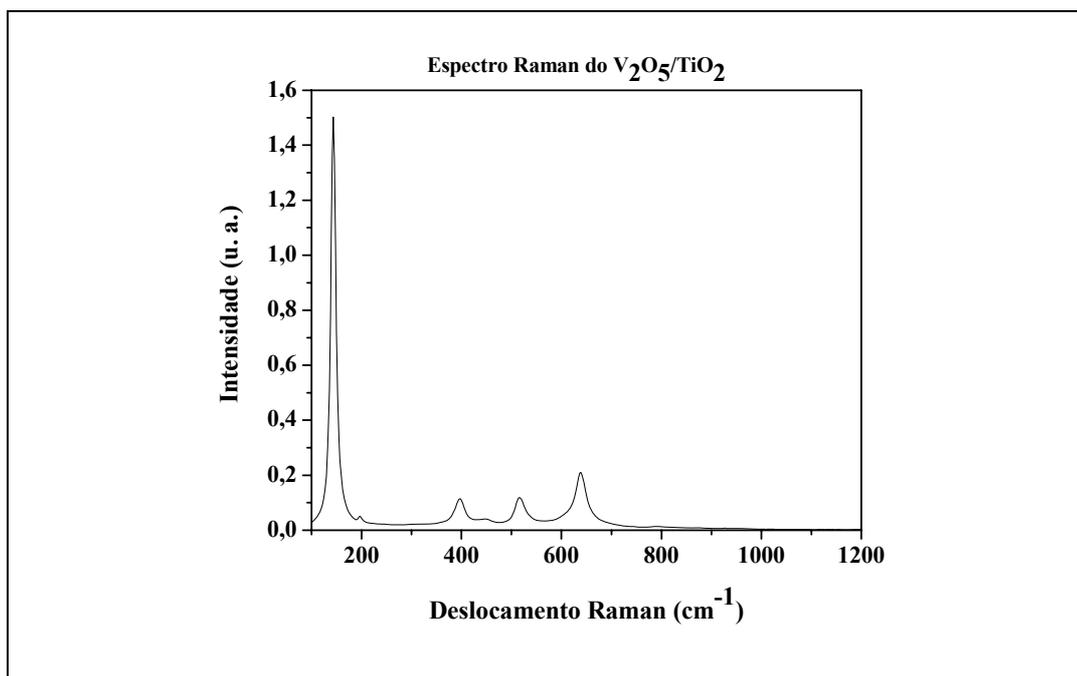


Figura 4.4. Espectro Raman do catalisador V_2O_5/TiO_2 .

Na Figura 4.4, que mostra o espectro Raman do catalisador V_2O_5/TiO_2 , não aparece a banda em 980 cm^{-1} . Era esperada uma redução da intensidade dessa banda, quando comparada à do $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, em razão da ausência de volframilas no V_2O_5/TiO_2 . Entretanto, o não aparecimento da banda em 980 cm^{-1} é um indicativo de uma quantidade diminuta de vanadilas monoméricas sobre a superfície deste último material.

A variação de massa, com a temperatura, do suporte impregnado com o NH_4VO_3 – precursor do V_2O_5 – está retratada na Figura 4.5. Vê-se que, na faixa de 550°C a 650°C (onde se encontra o limite máximo de temperatura empregado nos testes catalíticos), a redução de massa do material sob aquecimento é da ordem de 0,02%. Este fato ressalta a propriedade da escolha da temperatura de calcinação do material (que foi de 550°C) para a preparação do V_2O_5/TiO_2 . Uma temperatura de calcinação mais elevada poderia acentuar o decaimento da área superficial específica do catalisador, aumentar a sinterização das partículas da fase ativa e não traria nenhum benefício significativo.

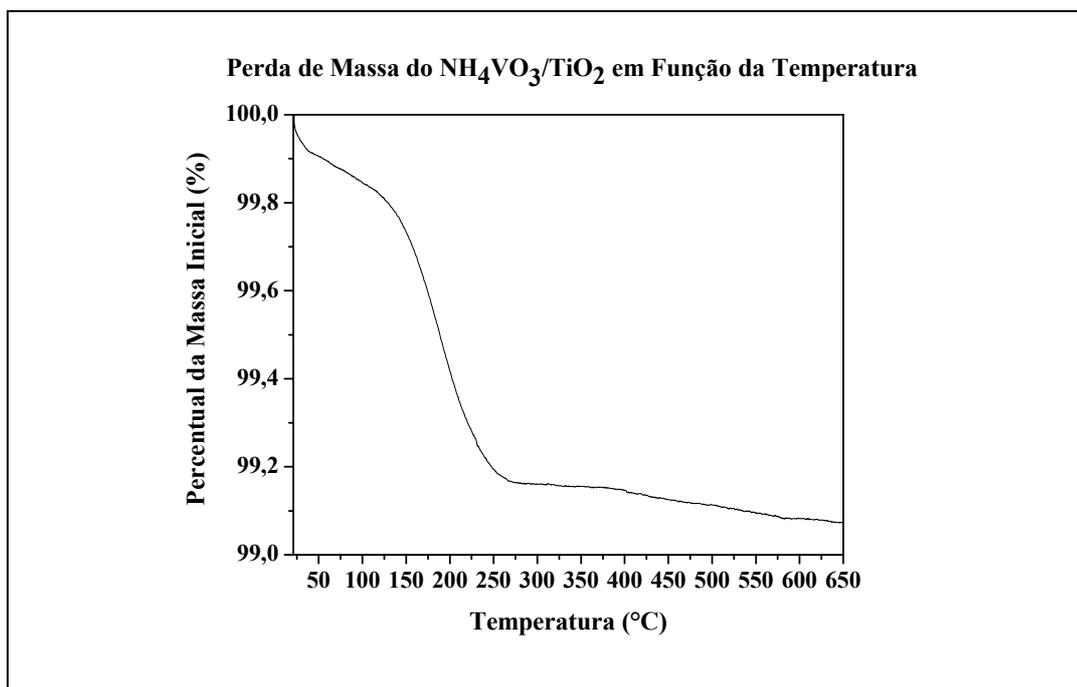


Figura 4.5. Perda de massa do suporte impregnado com o sal precursor NH_4VO_3 em função da temperatura.

Da mesma forma, a Figura 4.6 mostra o decaimento da massa, com a temperatura, da titânia impregnada com o H_2WO_4 (precursor do WO_3). Na faixa de temperaturas de 550°C a 650°C , a perda de massa do sólido é negligenciável, o que demonstra como a temperatura de calcinação empregada na preparação do catalisador contendo tungstênio (550°C) foi adequada.

Os resultados da análise de TPR com H_2 para os catalisadores à base de vanádia-titânia são mostrados na Figura 4.7. De acordo com a literatura [43], nos perfis de TPR apresentados, o primeiro pico (no caso do $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, tem-se um pico principal seguido de um ombro) está relacionado com a redução de espécies de vanádio dispersas sobre a superfície. Provavelmente, os outros picos do perfil de TPR do catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ estão relacionados com a redução de espécies de tungstênio dispersas sobre a superfície do material.

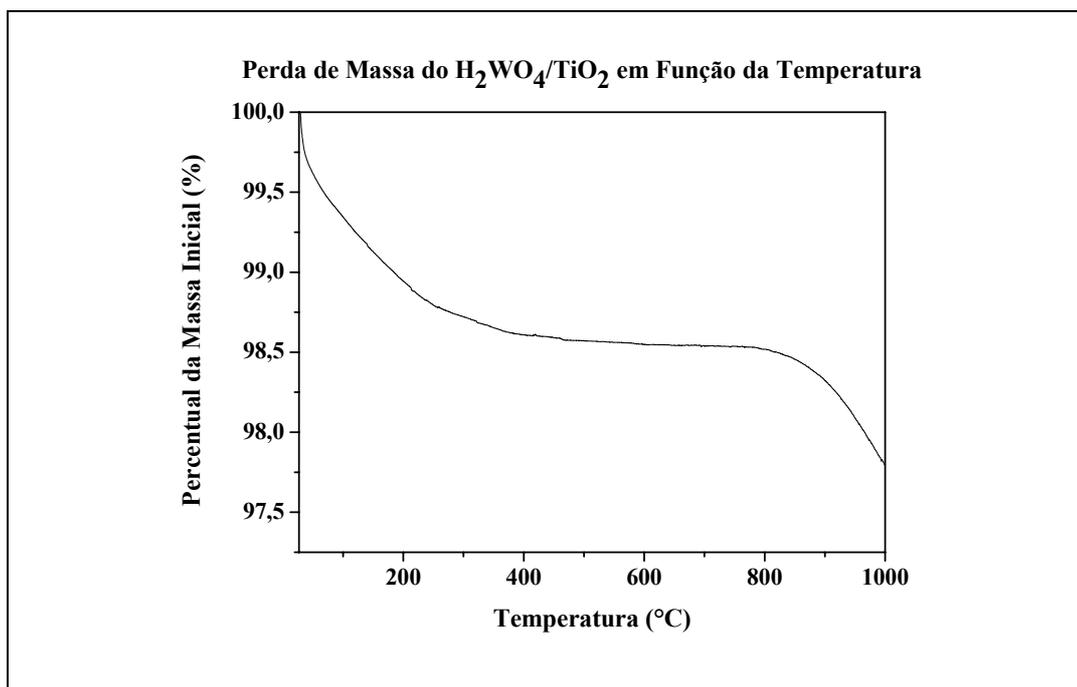


Figura 4.6. Perda de massa do suporte impregnado com o precursor H_2WO_4 em função da temperatura.

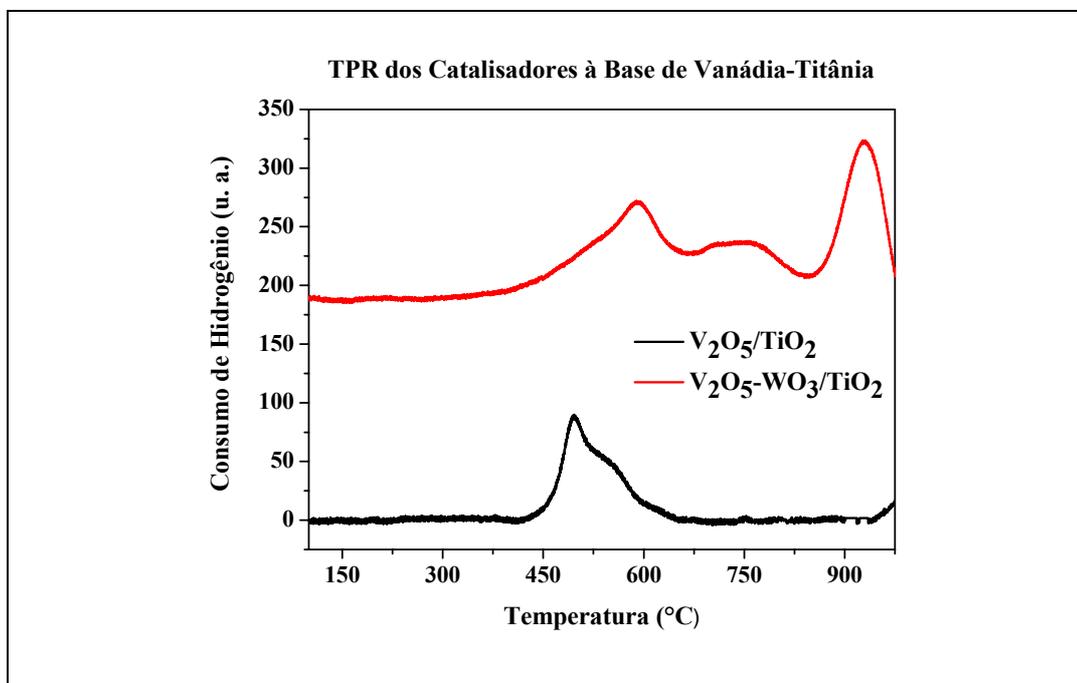


Figura 4.7. Perfis de TPR com H_2 dos catalisadores à base de vanádia-titânia.

4.1.2. Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Trocadas com Vanadila

4.1.2.1. Catalisadores à Base de Zeólitas Trocadas com Vanadila

A) Catalisadores VO-ZSM-5

Na Tabela 4.2, são apresentados o teor de vanádio e a área superficial específica dos catalisadores VO-ZSM-5, ao passo que, nas Figuras 4.8 e 4.9, são mostrados os difratogramas de raios X desses catalisadores. A NaZSM-5 que também aparece na Tabela 4.2 e na Figura 4.8 é a zeólita comercial que foi empregada nas preparações, conforme está descrito no Capítulo 3.

Tabela 4.2. Composição, eficiência da troca iônica na preparação e área superficial específica dos catalisadores VO-ZSM-5.

	Teor de Vanádio [†] (%)	Eficiência da Troca Iônica (%)	Área Superficial Específica (m ² /g)
VO-ZSM-5 (I)	1,66 (3,10)	53,5	264
VO-ZSM-5 (II)	1,55 (3,10)	50,0	266
NaZSM-5	–	–	294

(†) A quantidade entre parênteses corresponde ao teor de vanádio que os sólidos teriam se todos os cátions de compensação de carga tivessem sido trocados por íons vanadila (VO²⁺), conforme cálculos a partir da relação molar Si/Al da zeólita precursora empregada.

A eficiência de troca iônica foi estimada considerando-se que todo o vanádio incorporado à zeólita precursora – mensurado por análise química – esteja na forma de íons vanadila.

Os difratogramas que aparecem na Figura 4.8 são idênticos. O processo de troca iônica com a solução de VOSO₄ não danificou a estrutura cristalina da zeólita NaZSM-5.

O baixo teor de alumínio presente em zeólitas NaZSM-5 confere-lhes um certo nível de estabilidade química que deve ter sido responsável pela não degradação da sua estrutura cristalina durante o processo de troca iônica com a solução de sulfato de vanadila, como mostram os difratogramas. Também não se observa outra fase cristalina no difratograma da VO-ZSM-5 (I).

A Figura 4.9 mostra os difratogramas de raios X do catalisador VO-ZSM-5 (II) e da HZSM-5.

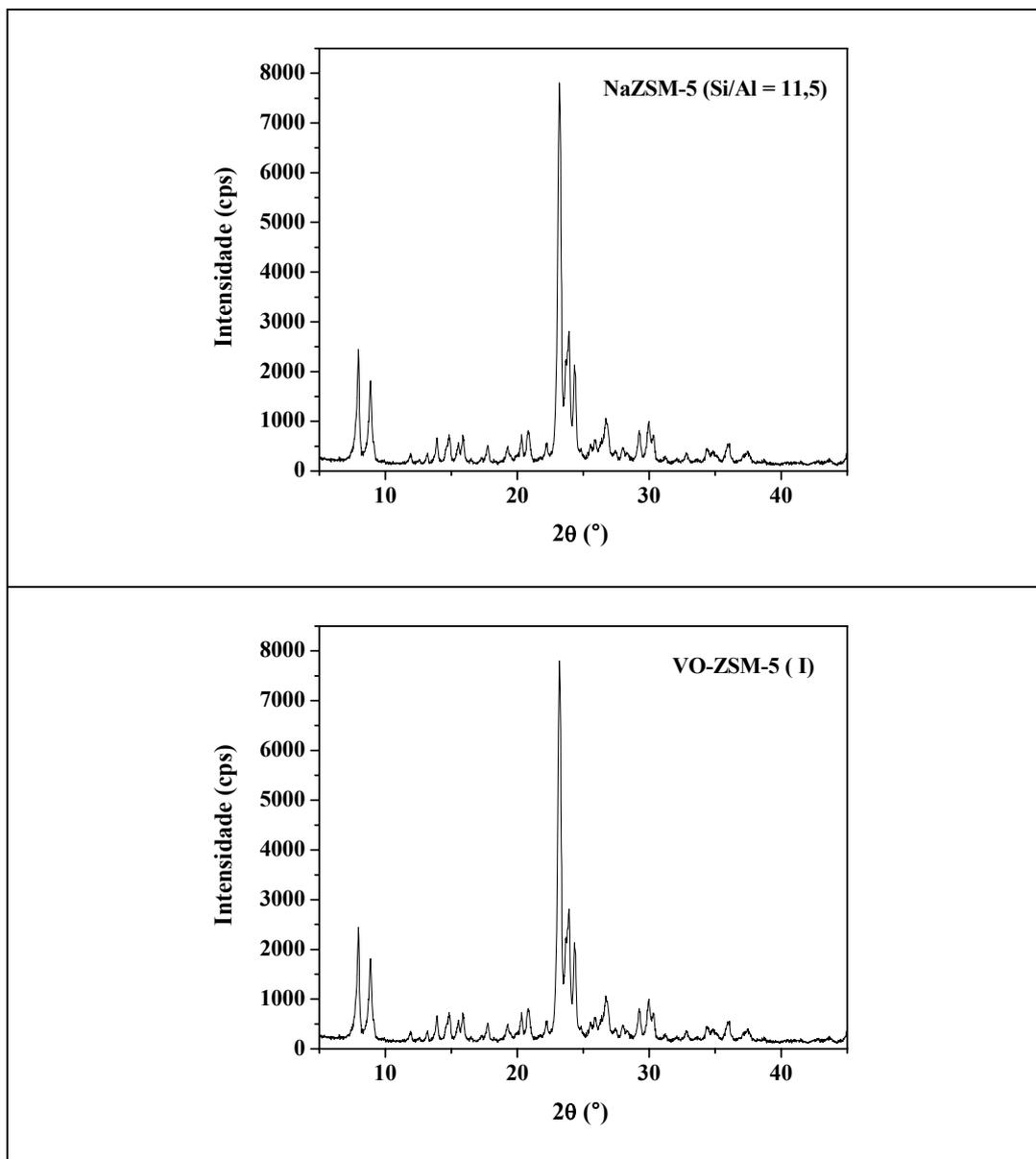


Figura 4.8. Difratogramas de raios X da NaZSM-5 comercial empregada neste trabalho e da VO-ZSM-5 (I).

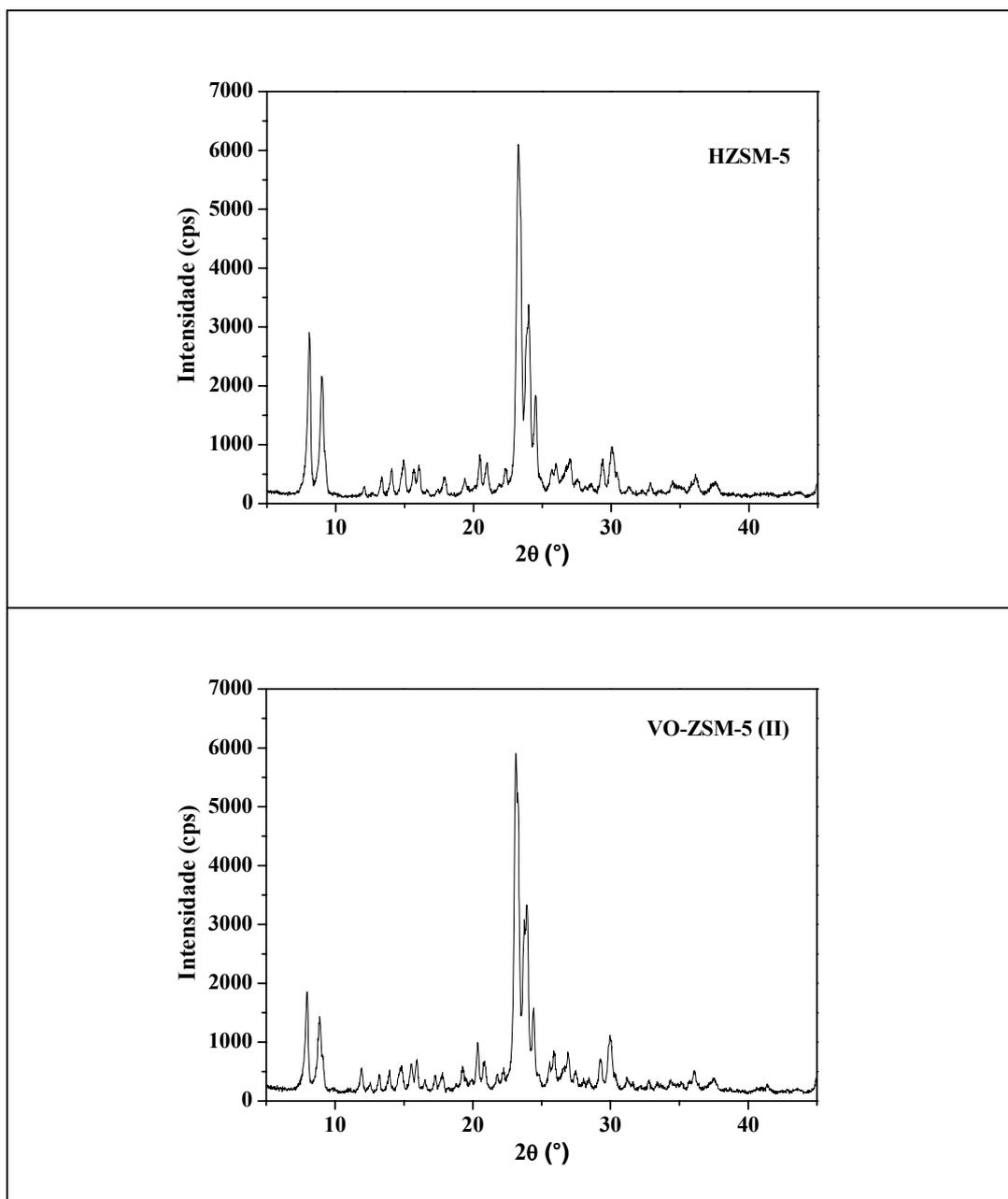


Figura 4.9. Difratoogramas de raios X da HZSM-5 e da VO-ZSM-5 (II).

Da Figura 4.9, nota-se que, após a troca iônica com HCl, a zeólita conserva seu nível de cristalinidade, o que evidencia a sua alta estabilidade ao meio ácido. Também da Figura 4.9, verifica-se que, no catalisador VO-ZSM-5 (II), houve uma diminuição da intensidade dos picos de difração em relação aos da zeólita HZSM-5 precursora. Esse efeito, como já comentado, deve ser atribuído muito mais ao maior coeficiente de absorção de raios X do vanádio do que à degradação da estrutura durante o processo de troca iônica.

Na Figura 4.10, estão apresentados os espectros no UV-Vis das zeólitas NaZSM-5 e VO-ZSM-5 (I). O espectro da NaZSM-5 praticamente não exibe bandas de absorção, ao passo que o da VO-ZSM-5 (I) apresenta-as nas regiões de 200 nm a 300 nm e de 350 nm a 400 nm. Segundo Wark et al. [24], uma forte absorção em ≈ 200 nm é típica de cátions VO^{2+} . Os mesmos autores afirmam que, na região de 350 nm – 400 nm, a banda de absorção é indicativa de V em coordenação octaédrica distorcida, como em pequenos *clusters* de VO_x intracristalinos.

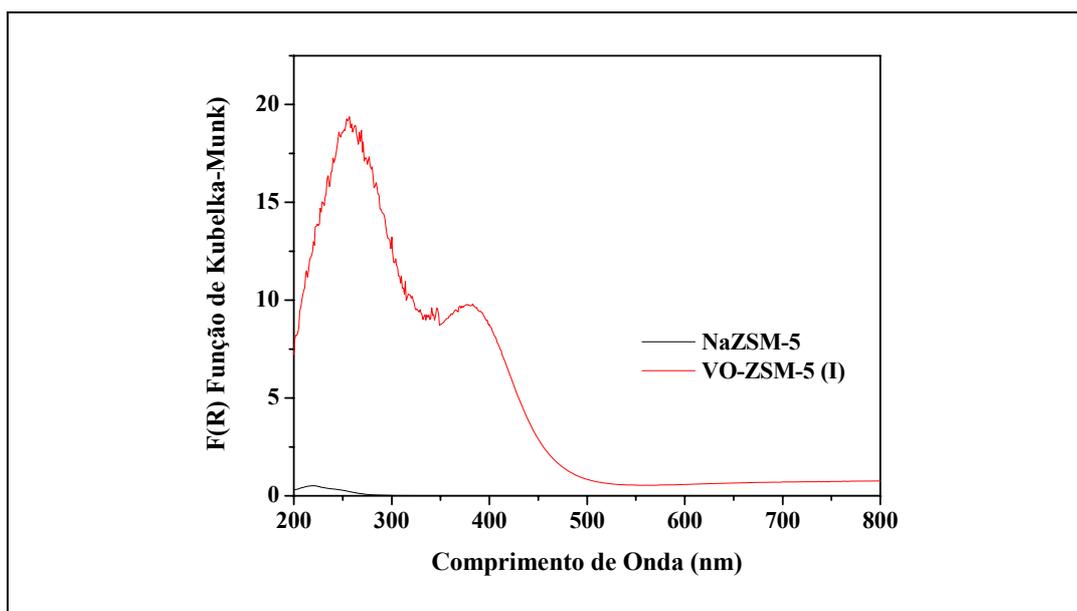


Figura 4.10. Espectros de UV-Vis da NaZSM-5 e da VO-ZSM-5 (I).

Conforme pode ser visto na Figura 4.11, o espectro de UV-Vis da HZSM-5 mostra uma banda de absorção pouco intensa na região de 200 nm a 300 nm, enquanto que o da VO-ZSM-5 (II) exibe uma significativa banda de absorção nesta faixa, com destaque no entorno de 200 nm (característica de VO^{2+} [24]). O espectro da VO-ZSM-5 ainda apresenta uma certa absorção na faixa 350 nm – 400 nm, o que, como já foi dito, revela V em coordenação octaédrica distorcida, de acordo com Wark et al. [24].

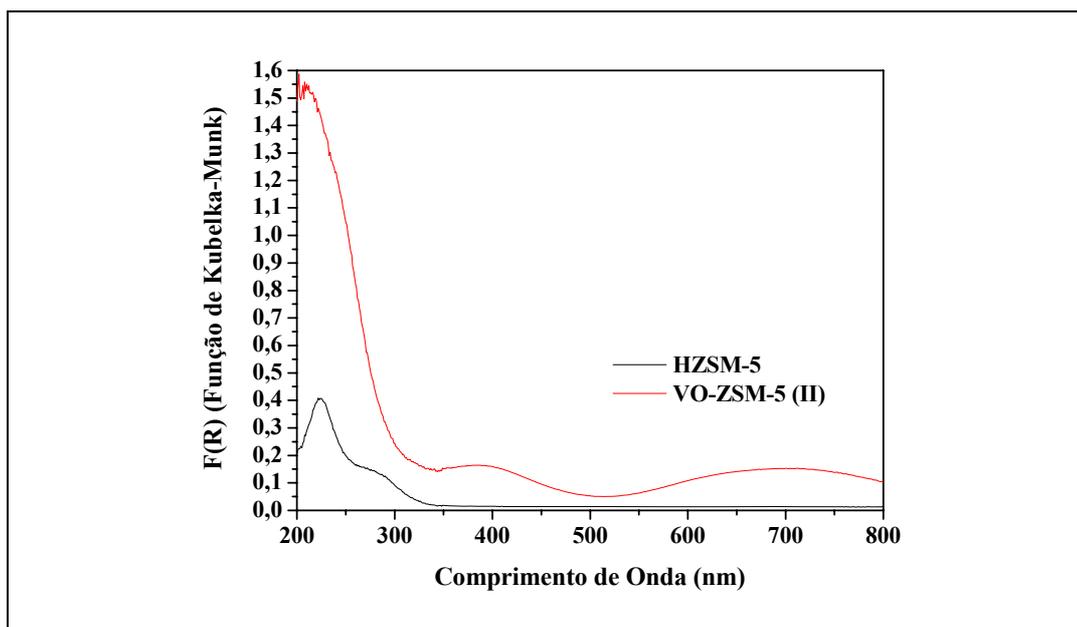


Figura 4.11. Espectros de UV-Vis da HZSM-5 e da VO-ZSM-5 (II).

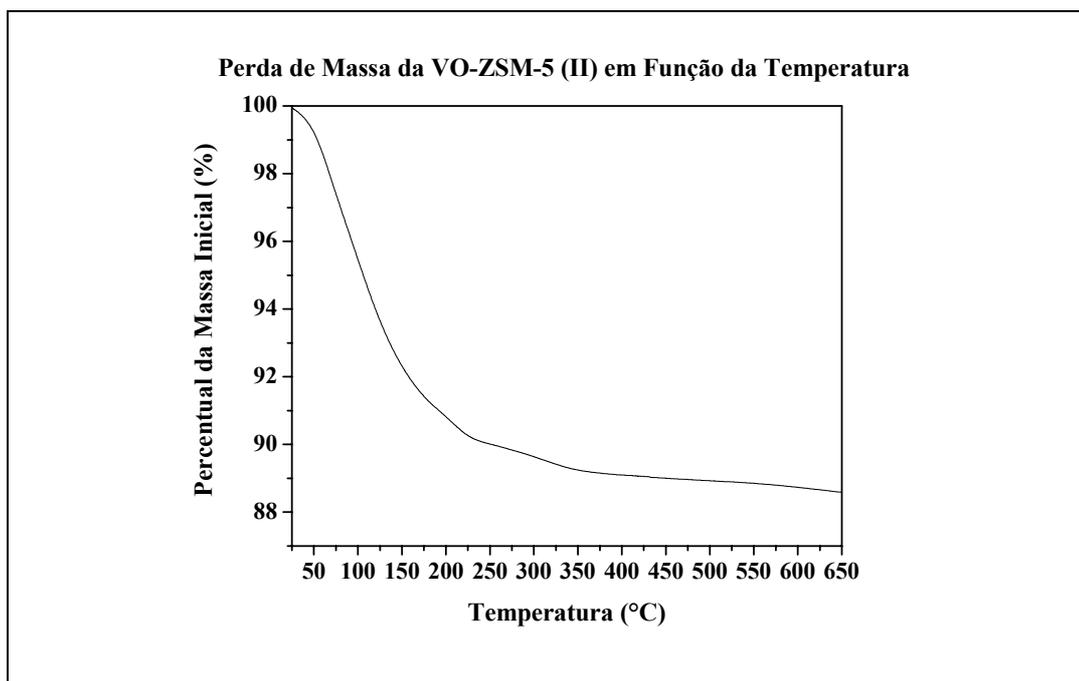


Figura 4.12. Perda de massa do catalisador VO-ZSM-5 (II) em função da temperatura.

Os catalisadores VO-ZSM-5 não foram submetidos à calcinação após a sua preparação (conforme o procedimento de Wark et al. [24]). A curva da variação da massa do catalisador VO-ZSM-5 (II) em função da temperatura (Figura 4.12) ressalta a não estabilização da massa do catalisador antes de entrar-se na faixa de temperaturas de interesse para os testes catalíticos. Uma parte da perda de massa retratada deve ser atribuída à dessorção da água ocluída no sólido.

O perfil de TPR com H_2 da VO-ZSM-5 (II) está exibido na Figura 4.13. Segundo Kuśtrowski et al. [44], o único pico entre 500°C e 650°C pode ser imputado à redução de espécies VO_x monoméricas altamente dispersas. Esta constatação veio ao encontro do que se esperava, haja vista que, com o emprego da troca iônica na preparação, ter-se-ia como provável uma distribuição mais uniforme das espécies ativas sobre a superfície do material.

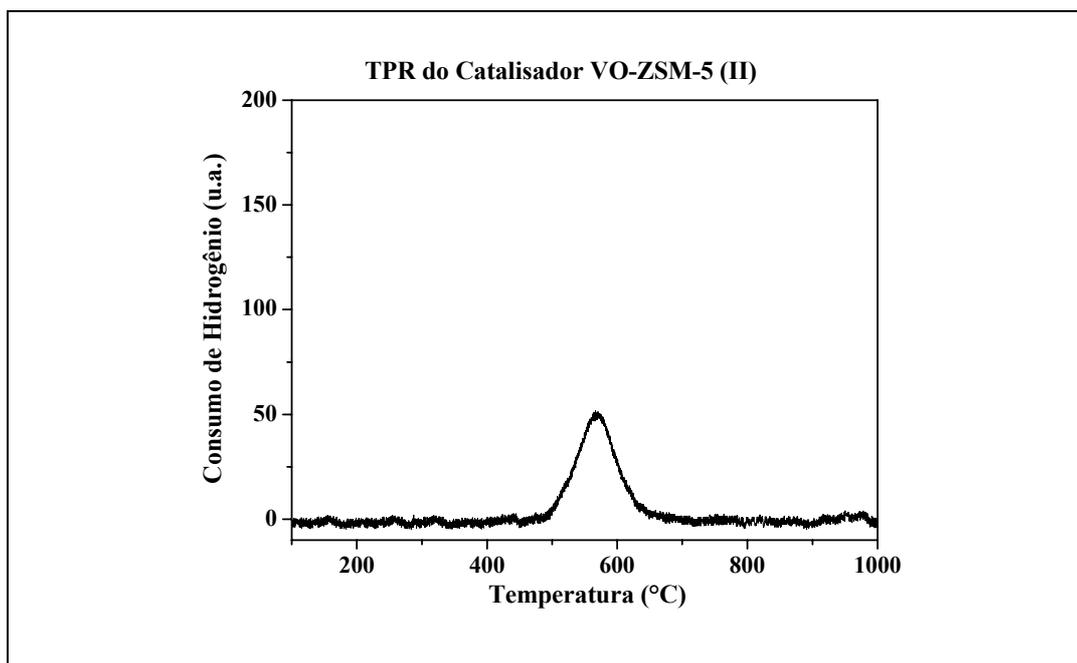


Figura 4.13. Perfil de TPR com H₂ do catalisador VO-ZSM-5 (II).

B) Catalisadores VO-BETA

A Tabela 4.3 mostra o teor de vanádio e a área superficial específica dos catalisadores VO-BETA e das respectivas zeólitas BETA precursoras.

A eficiência de troca iônica, também apresentada na Tabela 4.3, foi estimada considerando-se que todo o vanádio incorporado à zeólita precursora – mensurado por análise química – esteja na forma de íons vanadila.

Uma baixa incorporação de íons VO²⁺ já era esperada para a VO-BETA de razão Si/Al igual a 12,5 em virtude de alguns fatos que serão comentados mais tarde (pág. 102). Em relação à VO-BETA de razão molar Si/Al igual a 9,0, verifica-se que a eficiência estimada da troca iônica ficou consideravelmente inferior às das VO-ZSM-5 (Tabela 4.2). Visto que o teor de alumínio da zeólita BETA de Si/Al igual a 9,0 é maior do que o da NaZSM-5 de Si/Al igual a 11,5, pode-se supor que a primeira seja menos estável e mais facilmente degradada e desaluminada no meio ácido em que ocorriam as trocas iônicas. Esta desaluminação da estrutura zeolítica destruiria sítios de troca e diminuiria a

introdução de íons vanadila no material. Esta hipótese encontra alguma sustentação na significativa diferença entre as áreas superficiais específicas da VO-BETA de razão Si/Al igual a 9,0, antes e depois do processo de troca iônica (este levou a uma perda de área). Entretanto, como será visto mais adiante, os difratogramas de raios X da zeólita BETA de razão Si/Al igual 9,0, tomados antes e depois da troca iônica, não detectaram mudanças na estrutura cristalina do material. Outros fatores, como a própria estrutura da zeólita, variações transitórias do pH e da temperatura de troca durante as preparações e perdas de material (por lavagens, transferências etc.) entre os estágios de troca iônica também podem influenciar na incorporação de íons VO^{2+} .

Tabela 4.3. Composição, eficiência da troca iônica na preparação e área superficial específica dos catalisadores VO-BETA.

	Teor de Vanádio [†] (%)	Eficiência da Troca Iônica (%)	Área Superficial Específica (m ² /g)
BETA (Si/Al = 9,0)	–	–	576
VO-BETA (Si/Al = 9,0)	1,03 (4,02)	25,6	491
BETA (Si/Al = 12,5)	–	–	462
VO-BETA (Si/Al = 12,5)	0,52 (3,02)	17,2	456

(†) As quantidades entre parênteses correspondem aos teores de vanádio que os sólidos teriam se todos os cátions de compensação de carga tivessem sido trocados por íons vanadila (VO^{2+}), conforme cálculos a partir das relações molares Si/Al das zeólitas precursoras empregadas.

Nas Figuras 4.14 e 4.15, pode-se verificar que os difratogramas de raios X das zeólitas BETA amoniacaís apresentam os picos característicos desta estrutura. Por outro lado, através dos difratogramas de raios X apresentados, nota-se que as zeólitas VO-BETA preparadas possuem a mesma estrutura cristalina da respectiva zeólita BETA comercial de partida. Esta constatação demonstra que o processo de troca iônica com a solução de $VOSO_4$, apesar da acidez desta, não foi capaz de alterar a estrutura cristalina das zeólitas BETA comerciais de razão Si/Al = 9,0 e

Si/Al = 12,5 a ponto de se notar diferenças nos difratogramas de raios X tomados antes e depois da preparação dos catalisadores.

Nas Figuras 4.16 e 4.17 seguintes, estão apresentados os espectros de UV-Vis dos catalisadores VO-BETA e das suas respectivas zeólitas HBETA precursoras. Os espectros de UV-Vis das zeólitas HBETA não exibem bandas de absorção. Já os espectros dos catalisadores VO-BETA indicam significativa absorção nas regiões 200 nm – 300 nm e 350 nm – 400 nm. Como no caso dos catalisadores VO-ZSM-5 (Figuras 4.6 e 4.7), pode-se notar uma considerável absorção a ≈ 200 nm, atribuída a cátions VO^{2+} [24], sendo a banda de absorção na região de 350 nm – 400 nm um indicativo de V em coordenação octaédrica distorcida, como em pequenos *clusters* de VO_x intracristalinos [24].

Segundo Wark et al. [24], um aumento na proporção de vanádio presente na forma de *clusters* contribui para uma diminuição da atividade catalítica, visto que, segundo os autores, os VO_x intracristalinos são bem menos ativos na RCS- NH_3 do NO do que os íons VO^{2+} isolados.

Da mesma forma que os catalisadores VO-ZSM-5, os sólidos VO-BETA não foram submetidos a calcinação após a sua preparação. A curva da variação da massa do catalisador VO-BETA (Si/Al = 9,0) em função da temperatura (Figura 4.18) evidencia a não estabilização da sua massa antes de entrar-se na faixa de temperaturas de interesse para os testes catalíticos. Uma parte da perda de massa retratada deve ser atribuída à dessorção da água ocluída no sólido.

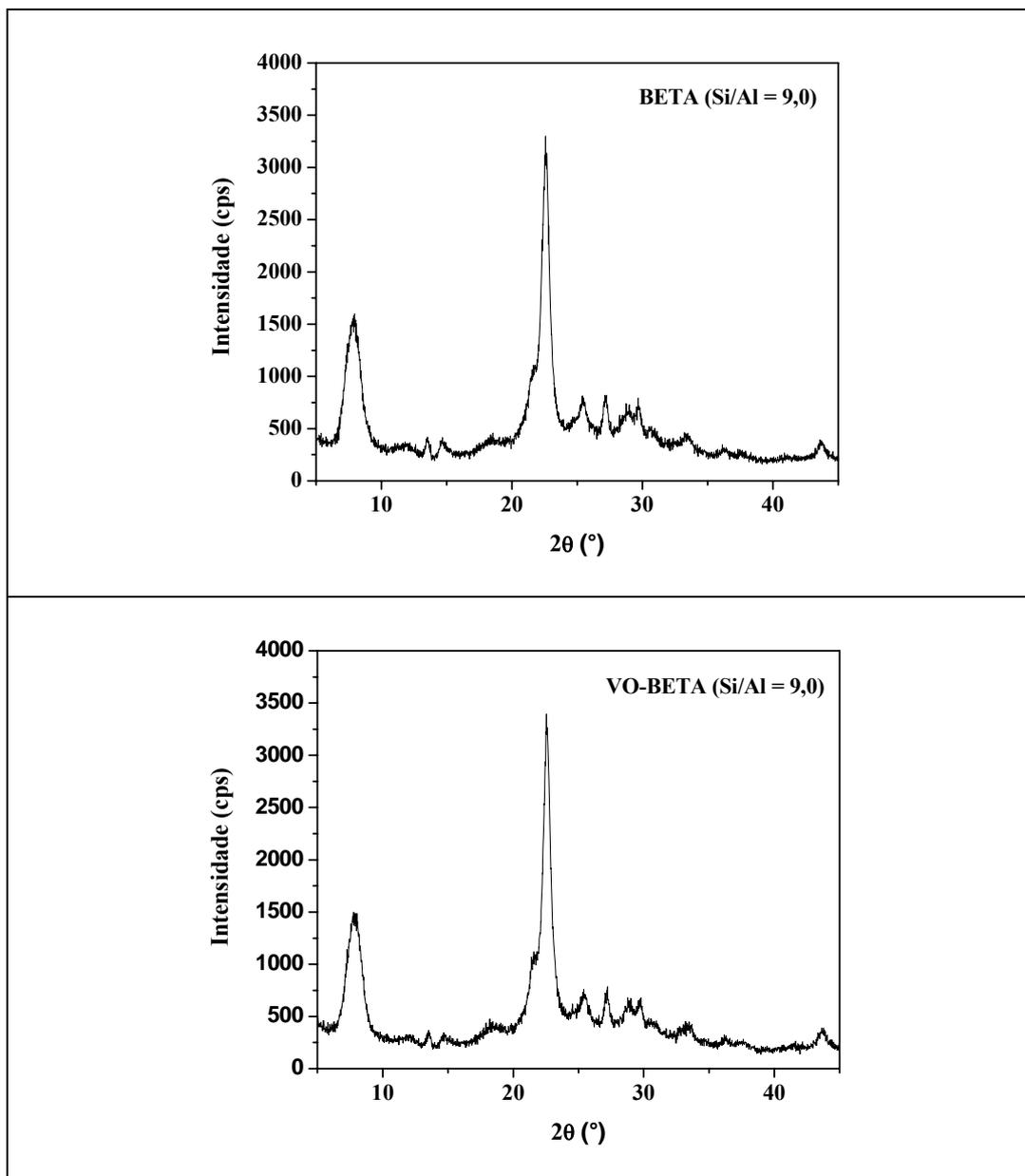


Figura 4.14. Difratomogramas de raios X da zeólita precursora NH_4 -BETA comercial de razão Si/Al igual a 9,0 e da zeólita VO-BETA correspondente.

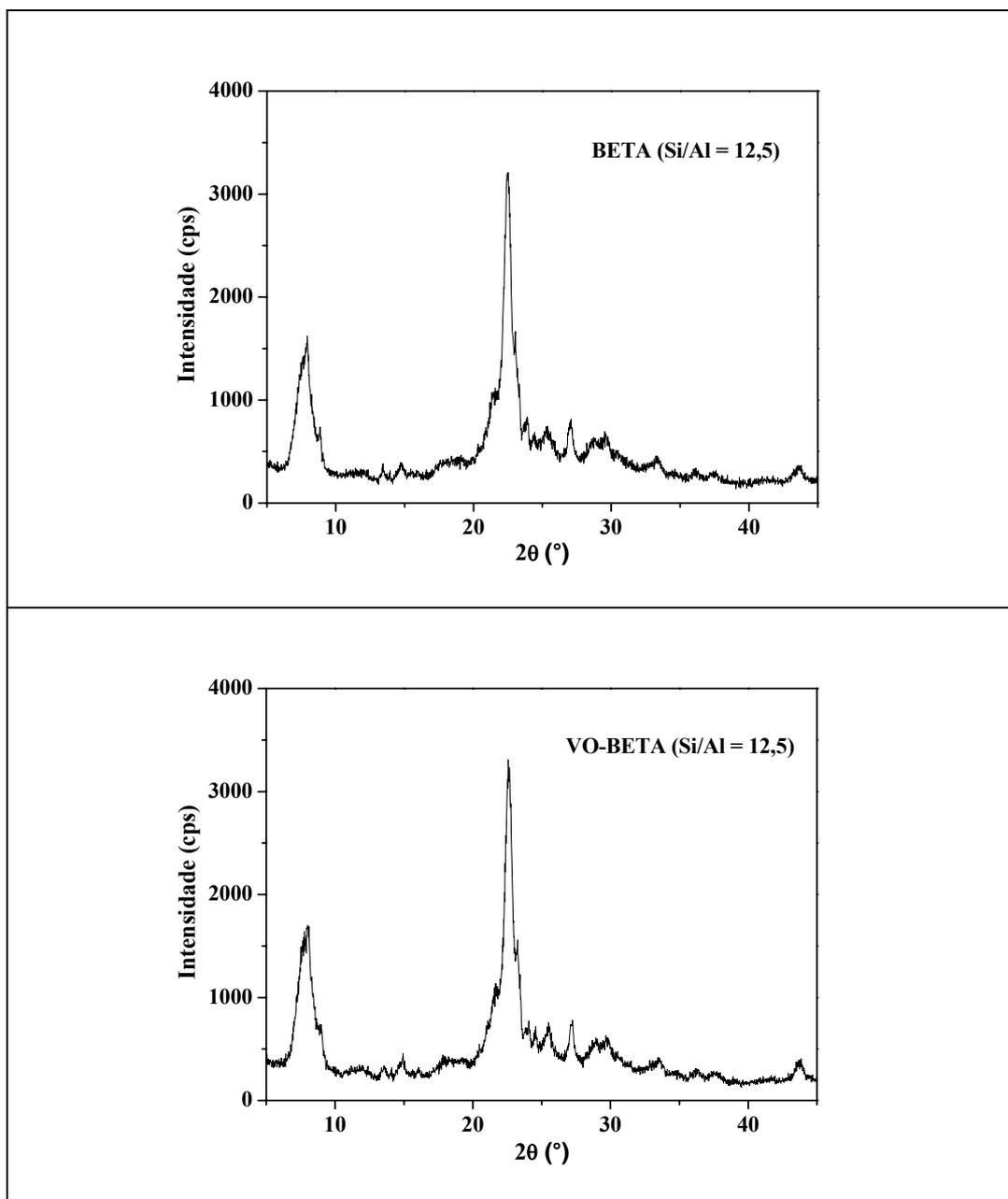


Figura 4.15. Difractogramas de raios X da zeólita precursora NH_4 -BETA comercial de razão Si/Al igual a 12,5 e da zeólita VO-BETA correspondente.

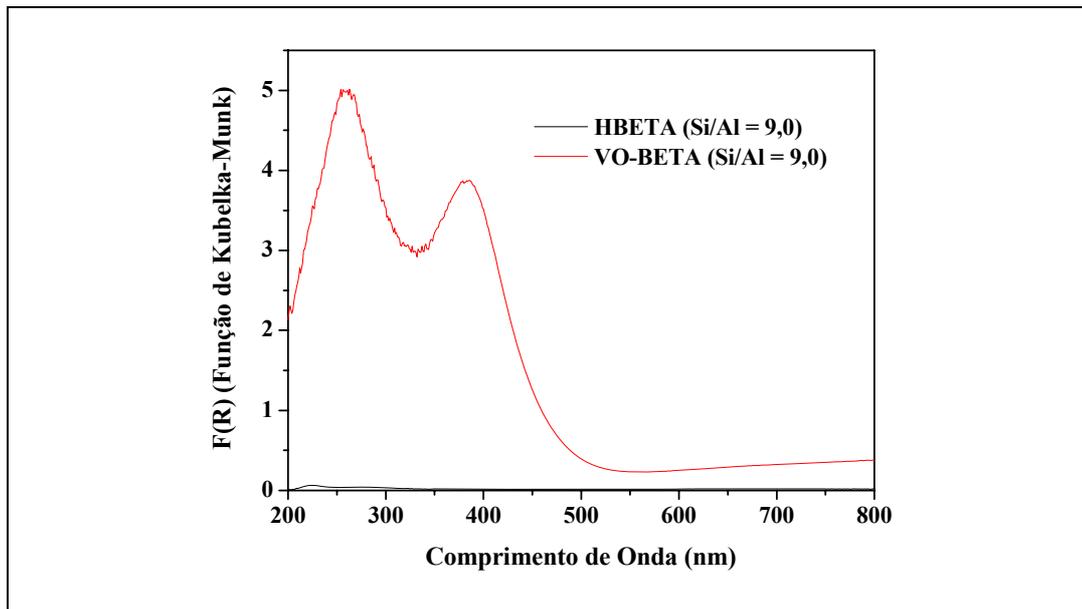


Figura 4.16. Espectros de UV-Vis da VO-BETA de razão Si/Al igual a 9,0 e da forma protônica HBETA empregada na sua preparação.

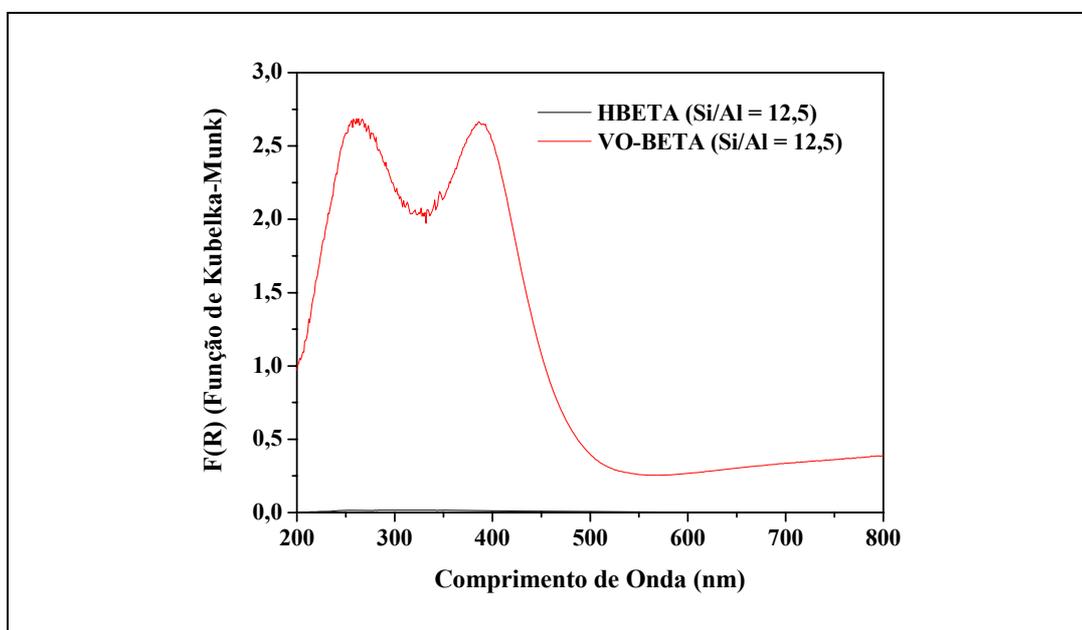


Figura 4.17. Espectros de UV-Vis da VO-BETA de razão Si/Al igual a 12,5 e da forma protônica HBETA empregada na sua preparação.

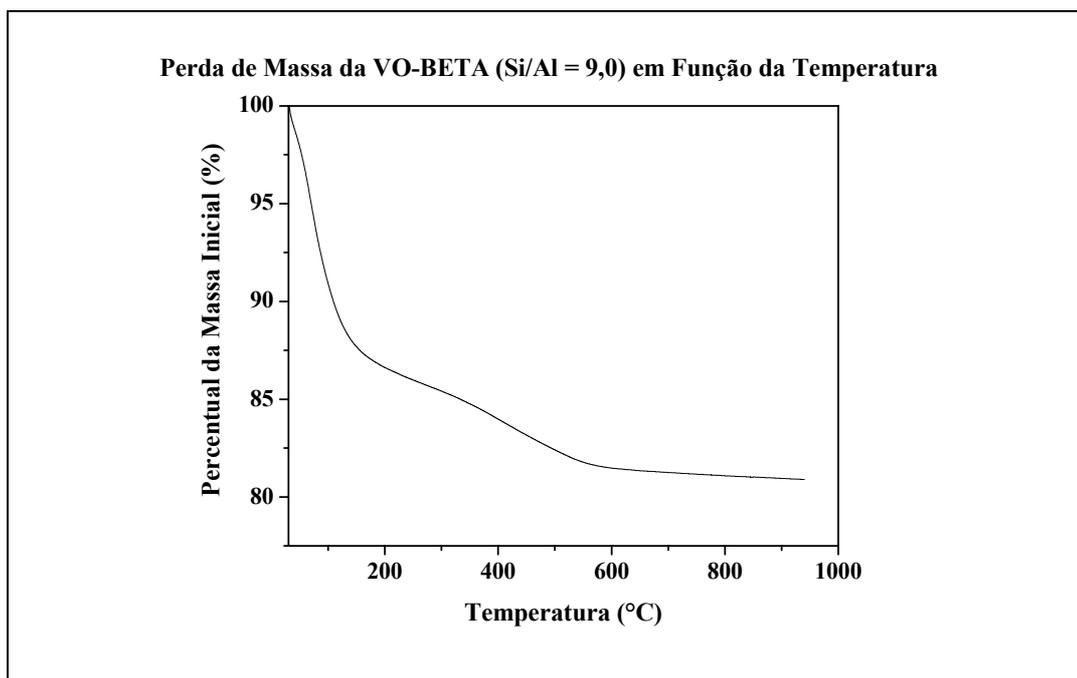


Figura 4.18. Perda de massa do catalisador VO-BETA (Si/Al = 9,0) em função da temperatura.

4.1.2.2. Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Si-Al-MCM-41 Trocadas com Vanadila

Na Tabela 4.4, apresenta-se o teor de vanádio e a área superficial específica dos catalisadores VO-Si-Al-MCM-41 e das suas respectivas peneiras moleculares Si-Al-MCM-41 de partida.

A eficiência de troca iônica, também apresentada na tabela, foi estimada considerando-se que todo o vanádio incorporado à peneira molecular precursora – mensurado por análise química – esteja na forma de íons vanadila.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.4, verifica-se que o catalisador de menor razão Si/Al apresentou um maior teor de vanádio. Isto já era esperado porque uma menor razão Si/Al implica em um maior teor de alumínio e, conseqüentemente, em uma maior concentração superficial de sítios de troca iônica. Este fato favorece a incorporação de íons vanadila. Como a presença do alumínio também gera instabilidade na estrutura, a qual fica mais reativa, é natural

esperar que o material com maior teor deste metal apresente maior perda de área durante a troca iônica em meio ácido. Isto também está retratado nos dados da Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Composição, eficiência da troca iônica na preparação e área superficial específica dos catalisadores VO-Si-Al-MCM-41.

	Teor de Vanádio [†] (%)	Eficiência da Troca Iônica (%)	Área Superficial Específica (m ² /g)
Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 20)	–	–	948
VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 20)	0,798 (1,97)	40,5	531
Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 40)	–	–	833
VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 40)	0,327 (1,02)	32,1	553

(†) As quantidades entre parênteses correspondem aos teores de vanádio que os sólidos teriam se todos os cátions de compensação de carga tivessem sido trocados por íons vanadila (VO²⁺), conforme cálculos a partir das relações molares Si/Al das peneiras moleculares precursoras empregadas.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram os difratogramas de raios X dos catalisadores em foco e das suas respectivas peneiras moleculares iniciais. Os difratogramas foram obtidos em ângulos pequenos porque a estrutura das referidas peneiras moleculares é de tal forma que elas são constituídas de poros com paredes amorfas distribuídos no espaço em arranjos com certa regularidade. É esta regularidade que é retratada em difratogramas em ângulos pequenos.

Conforme pode ser visto nas figuras, a regularidade da distribuição espacial dos poros das peneiras moleculares iniciais e dos respectivos catalisadores não foi afetada durante os processos de troca iônica a ponto de se notar diferenças nos resultados. Os difratogramas correspondentes são idênticos.

As amostras com menor teor de alumínio (maior razão Si/Al) apresentam o pico de difração relacionado com as reflexões no plano (100) – que ocorre em 2 θ

um pouco acima de 2° – mais intenso em relação às amostras com menor razão Si/Al. Este fato é condizente com a influência da incorporação de alumínio na estrutura da Si-MCM-41 [45].

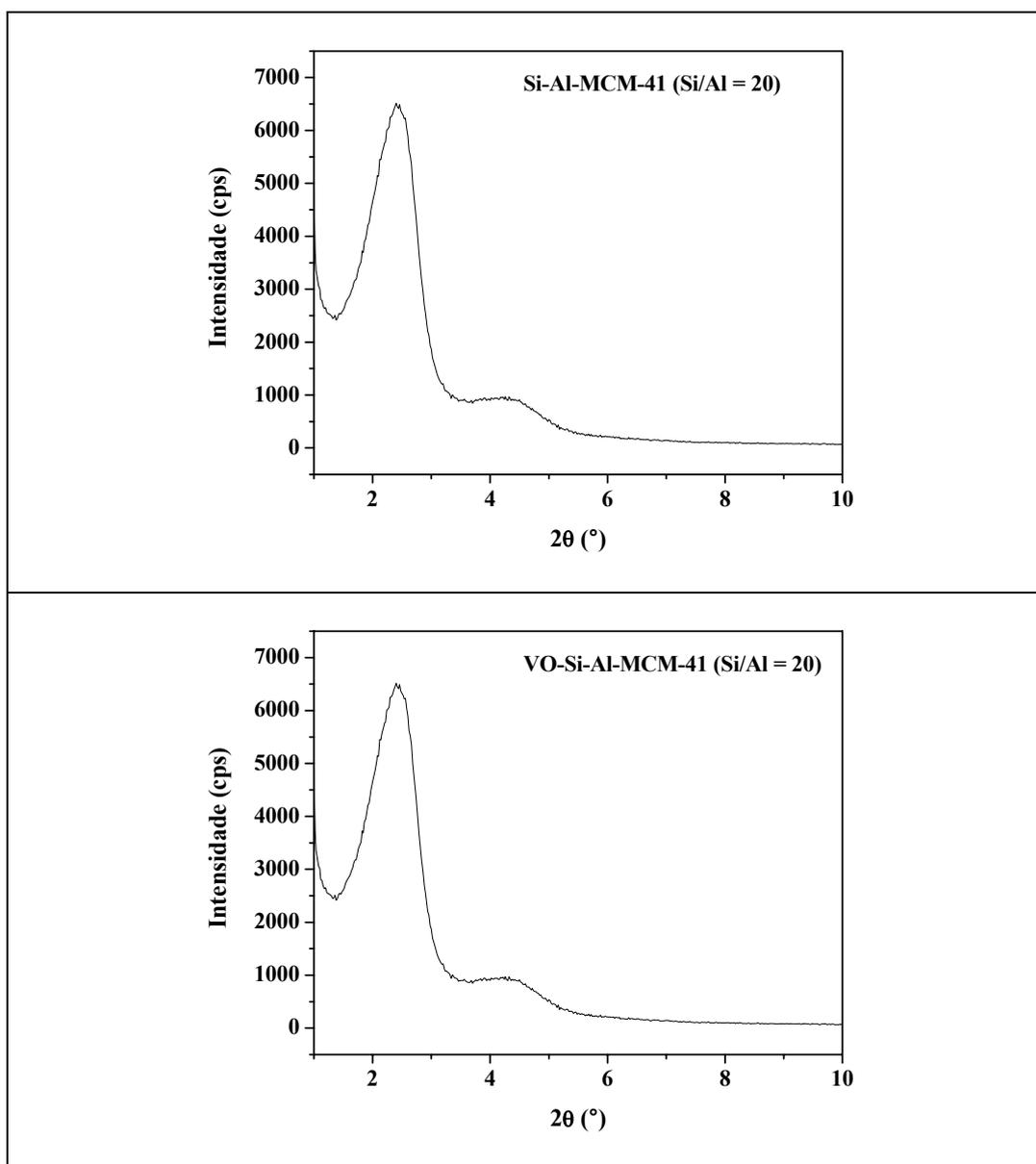


Figura 4.19. Difratogramas de raios X (em ângulos pequenos) da peneira molecular Si-Al-MCM-41 precursora de razão Si/Al igual a 20 e do catalisador VO-Si-Al-MCM-41.

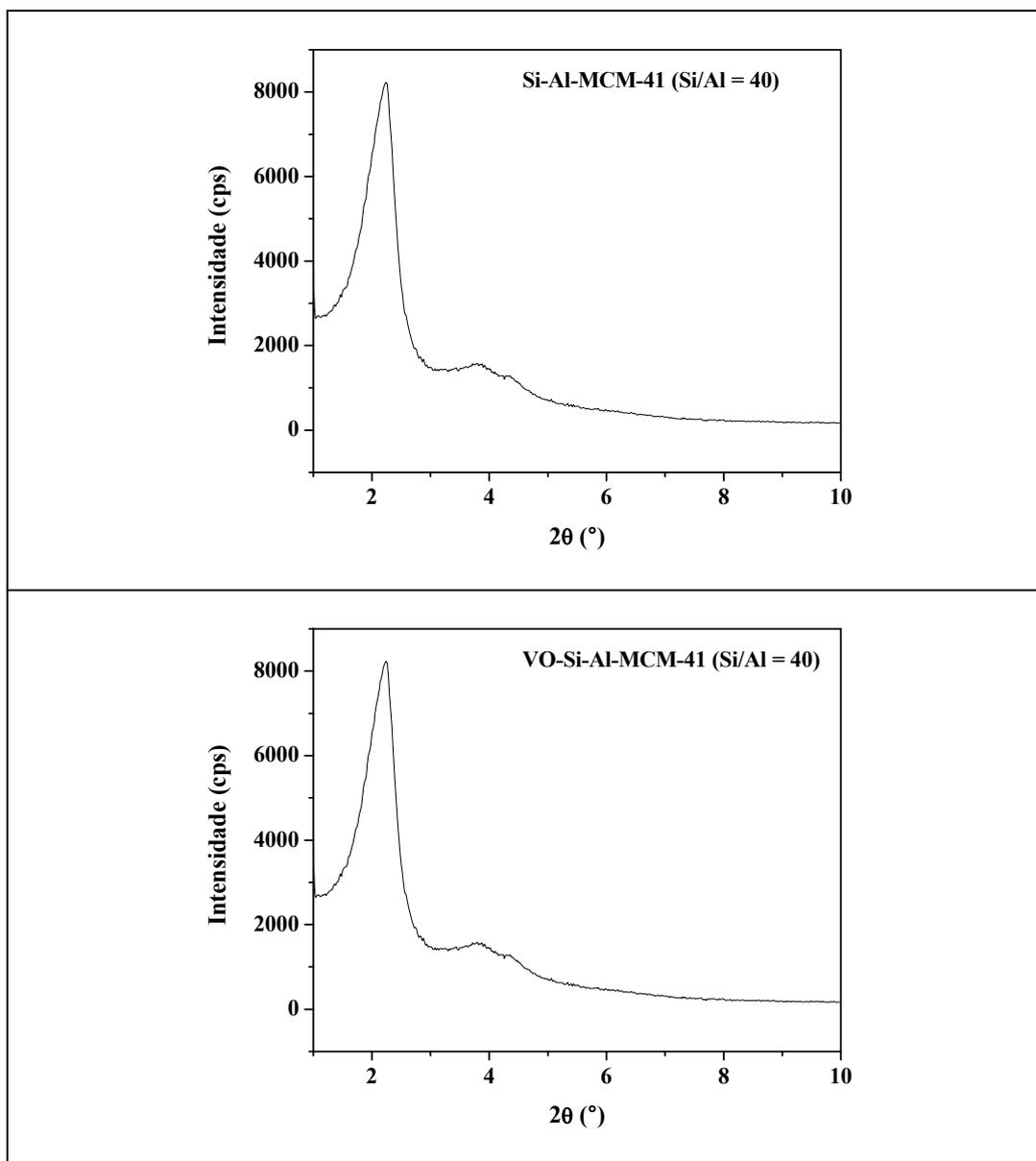


Figura 4.20. Difratoogramas de raios X (em ângulos pequenos) da peneira molecular Si-Al-MCM-41 precursora de razão Si/Al igual a 40 e do catalisador VO-Si-Al-MCM-41.

Apesar de os espectros de UV-Vis não terem sido levantados para as peneiras moleculares Si-Al-MCM-41 precursoras – o que acabou impossibilitando uma análise mais completa –, pode-se notar, na Figura 4.21, que há indicações da presença de cátions VO^{2+} (absorção em 200 nm) e de vanádio em coordenação octaédrica distorcida (banda em 350 nm – 400 nm) nos catalisadores VO-Si-Al-MCM-41, de acordo com informações de Wark et al. [24].

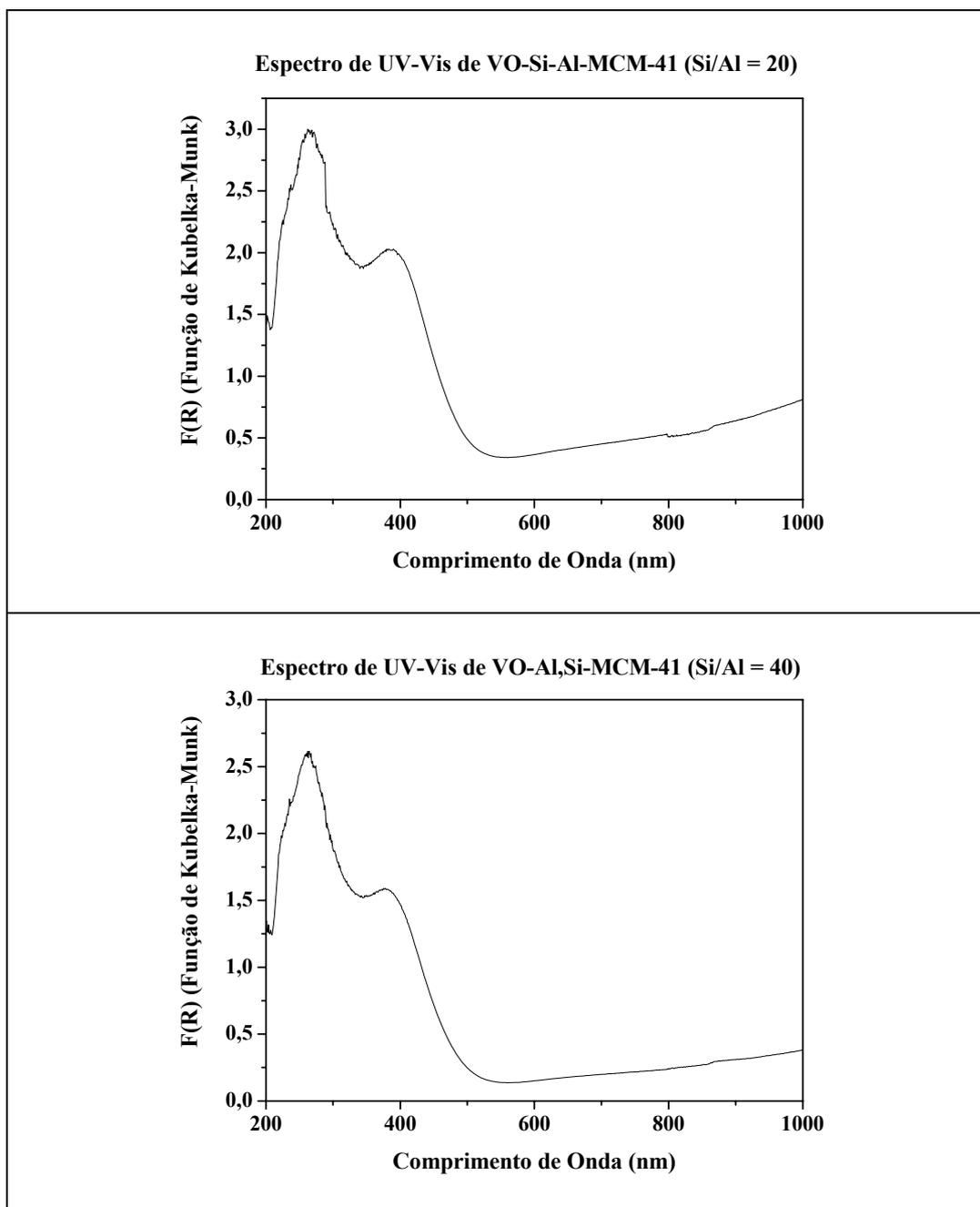


Figura 4.21. Espectros de UV-Vis dos catalisadores VO-Si-Al-MCM-41.

Os sólidos VO-Si-Al-MCM-41 também não foram submetidos à calcinação após a sua preparação. A curva da variação da massa do catalisador VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 20) em função da temperatura (Figura 4.22) deixa clara a não estabilização da sua massa antes de entrar-se na faixa de temperaturas de interesse para os testes catalíticos. Uma parte da perda de massa retratada deve ser atribuída à dessorção da água ocluída no sólido.

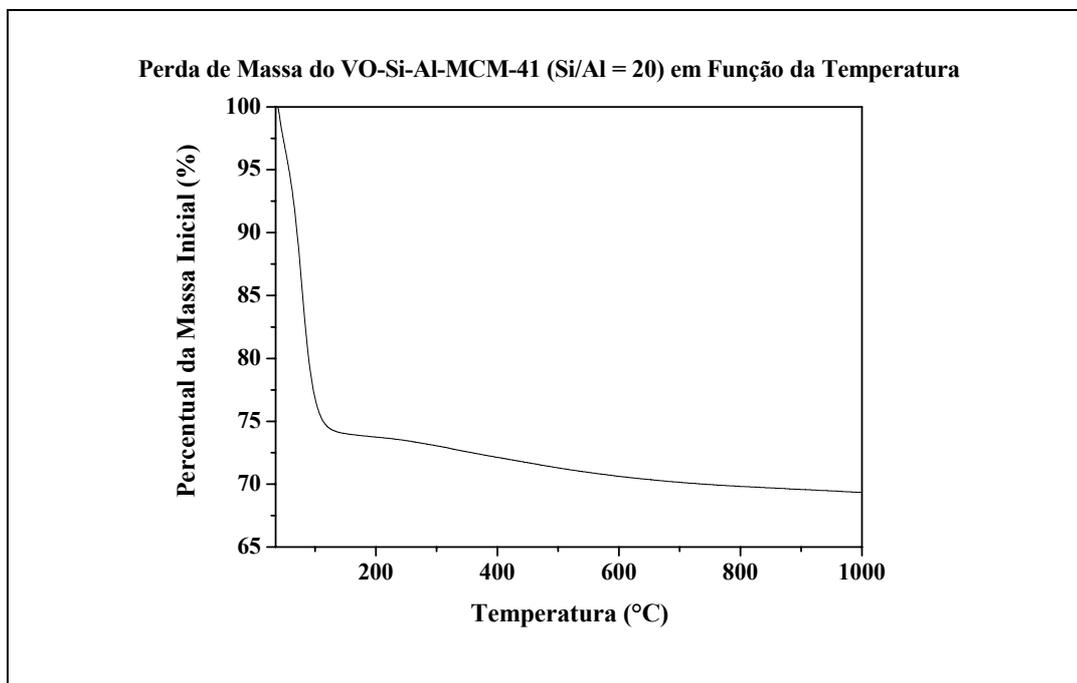


Figura 4.22. Perda de massa do catalisador VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 20) em função da temperatura.

4.1.3. Catalisadores à Base de Óxidos Metálicos Suportados em Peneira Molecular Si-MCM-41

A Tabela 4.5 apresenta os teores do metal de transição e a área superficial específica desses catalisadores.

Na referida tabela, notam-se diferenças entre os valores nominais e aqueles determinados por análise química, no que tange ao teor de metal (V, Fe ou Cu) presente nos materiais. Tais diferenças são imputadas a perdas durante transferências, impregnações, desaglomerações e, eventualmente, calcinações.

A possível obstrução de alguns canais da Si-MCM-41 com cristalitos do óxido metálico impregnado leva a uma redução da área superficial específica útil (e mensurável) do catalisador (embora as diferenças entre as áreas apresentadas na Tabela 4.5 não sejam significativas do ponto de vista experimental). Liu e

Teng [25] também indicaram que o método da impregnação a umidade incipiente pode causar alguma destruição da estrutura organizada da Si-MCM-41.

Tabela 4.5. Composição e área superficial específica dos catalisadores à base de óxidos metálicos suportados em peneira molecular Si-MCM-41.

	Teor de Metal [†] (%)	Área Superficial Específica (m ² /g)
V ₂ O ₅ /Si-MCM-41	1,72 (2,00)	838
Fe ₂ O ₃ /Si-MCM-41	1,76 (2,00)	851
CuO/Si-MCM-41	1,77 (2,00)	812
Si-MCM-41 (suporte)	–	857

(†) Quantidades entre parênteses se referem a valores nominais, utilizados nos cálculos para a preparação dos sólidos.

Nas Figuras 4.23 e 4.24, são mostrados os difratogramas de raios X em ângulos pequenos da Si-MCM-41 utilizada como suporte e dos catalisadores contendo óxidos metálicos preparados via impregnação. Embora os principais picos característicos da organização hexagonal dos mesoporos da Si-MCM-41 estejam presentes nos difratogramas dos catalisadores (quatro picos, atribuídos às reflexões nos planos (100), (110), (200) e (210), e que ocorrem em ângulos 2θ de 2,1°, 3,6°, 4,2° e 5,4°, respectivamente [45]), a redução da intensidade deles quando comparados com os do suporte revela que o processo de impregnação levou a uma certa deterioração da estrutura organizada da Si-MCM-41 (conforme a observação de Liu e Teng mencionada no parágrafo anterior) e/ou que houve uma significativa absorção de raios X por parte dos metais de transição.

Pode-se notar que os difratogramas de raios X dos sólidos Si-Al-MCM-41 (Figuras 4.19 e 4.20) não apresentam todos os picos exibidos pela estrutura Si-MCM-41, o que pode ser imputado a uma certa degradação da configuração ordenada dos mesoporos pela introdução do alumínio. O difratograma de raios X do material Si-Al-MCM-41 de maior razão Si/Al (portanto, menor teor de Al)

exibe três picos, ao passo que o do material Si-Al-MCM-41 de menor razão Si/Al (portanto, maior teor de Al) mostra apenas dois.

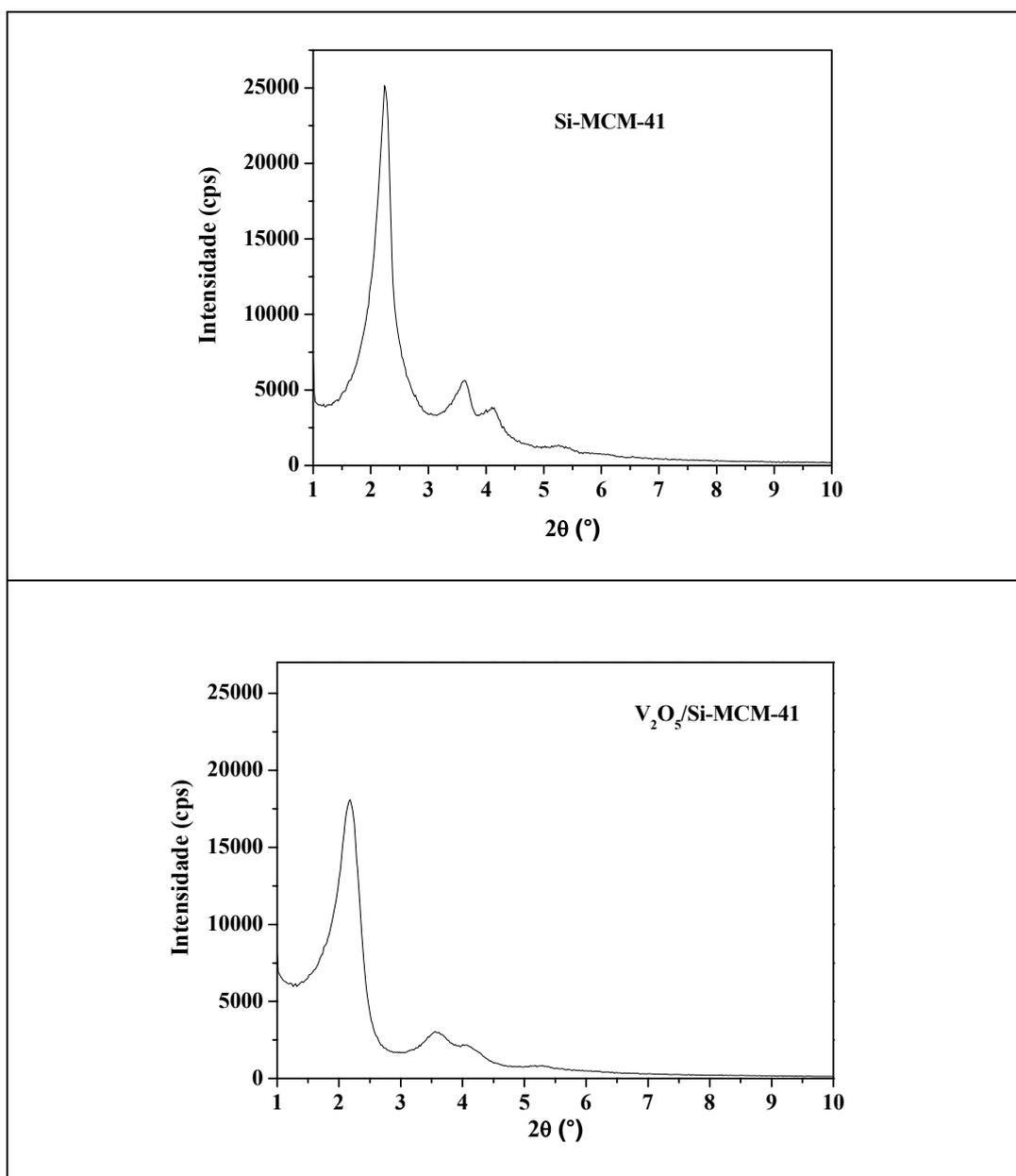


Figura 4.23. Difrátogramas de raios X (em ângulos pequenos) da Si-MCM-41 (suporte) e do catalisador V₂O₅/Si-MCM-41.

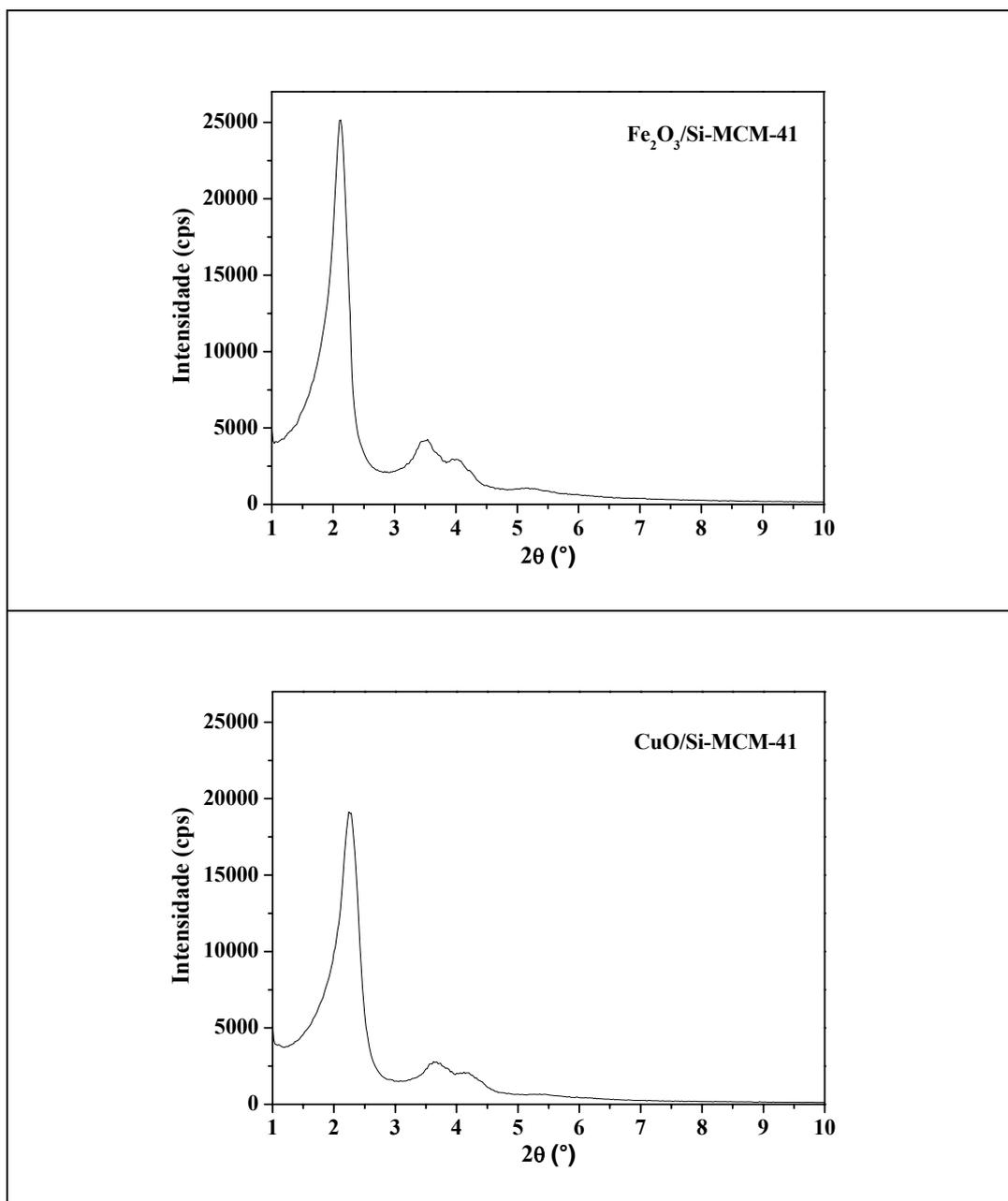


Figura 4.24. Difratomogramas de raios X (em ângulos pequenos) dos catalisadores Fe₂O₃/Si-MCM-41 e CuO/Si-MCM-41.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os difratogramas de raios X em ângulos maiores que 10° dos catalisadores em discussão. Exceto o CuO/Si-MCM-41, os sólidos não apresentaram formação detectável de cristalitos de óxidos metálicos. Quanto ao CuO/Si-MCM-41, nota-se três picos característicos do CuO – de acordo com a ficha n.º 48-1548 (vide Anexo A). Este fato abre a possibilidade de formação de cristalitos relativamente grandes de óxido cúprico. Como já foi dito,

os cristalitos do óxido metálico impregnado podem obstruir alguns canais da Si-MCM-41, levando a uma redução da área superficial específica útil do catalisador – adicional à redução de área causada pela deterioração da organização mesoporosa hexagonal da Si-MCM-41 quando se emprega o método da impregnação a umidade incipiente [25].

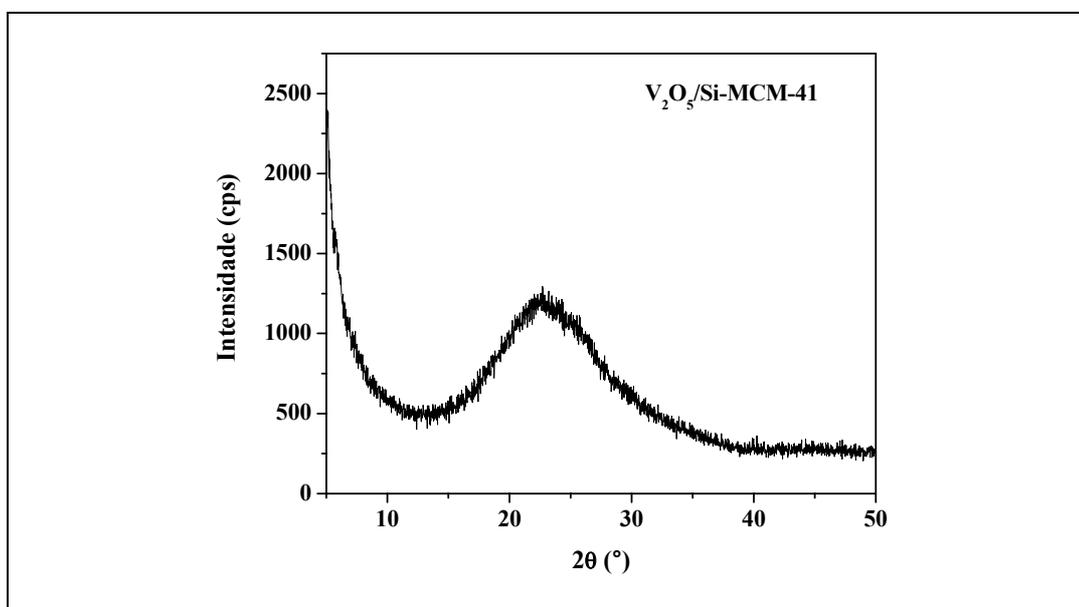


Figura 4.25. Difratoograma de raios X do catalisador $V_2O_5/Si-MCM-41$.

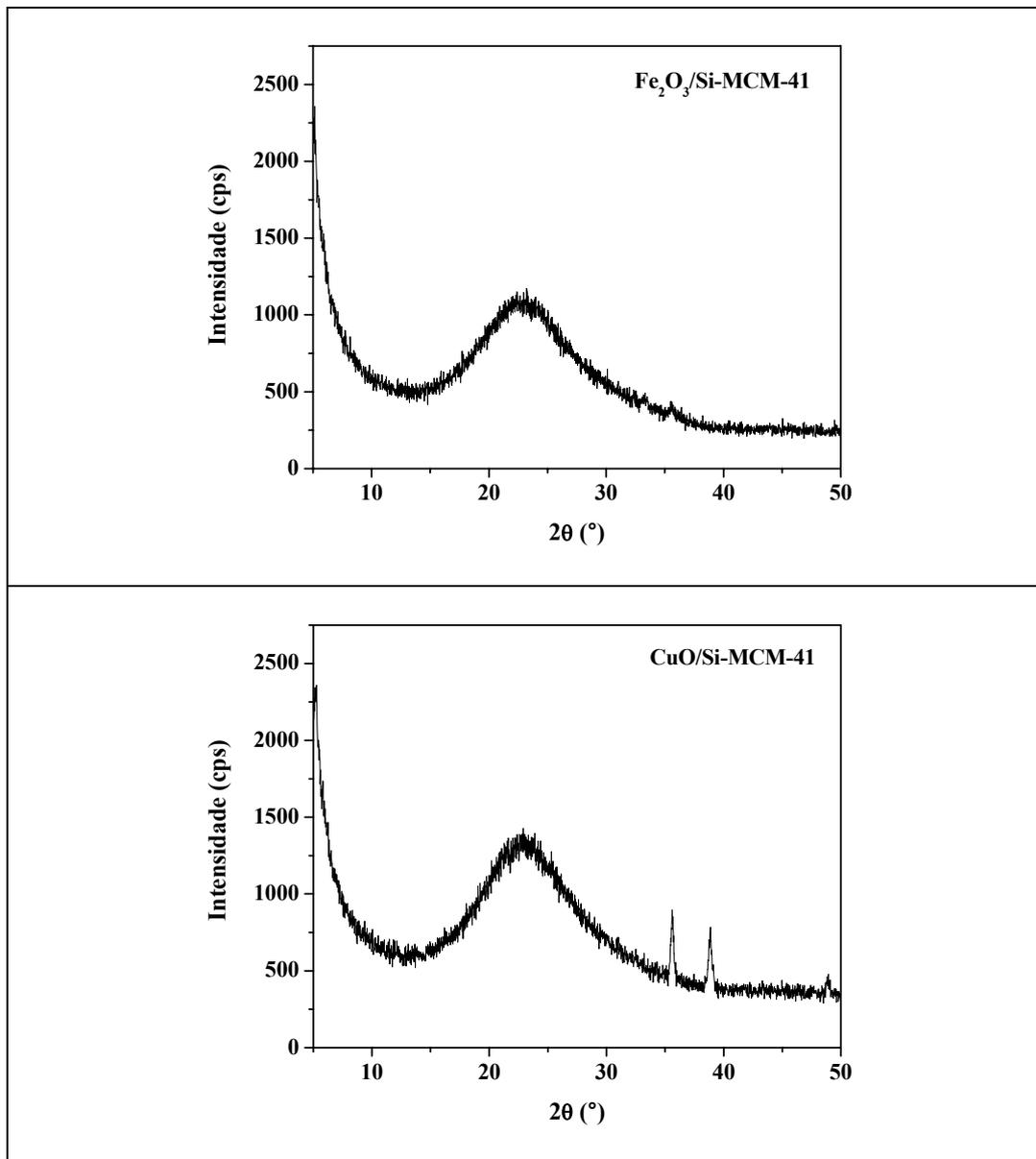


Figura 4.26. Difratogramas de raios X dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si-MCM-41}$ e $\text{CuO}/\text{Si-MCM-41}$.

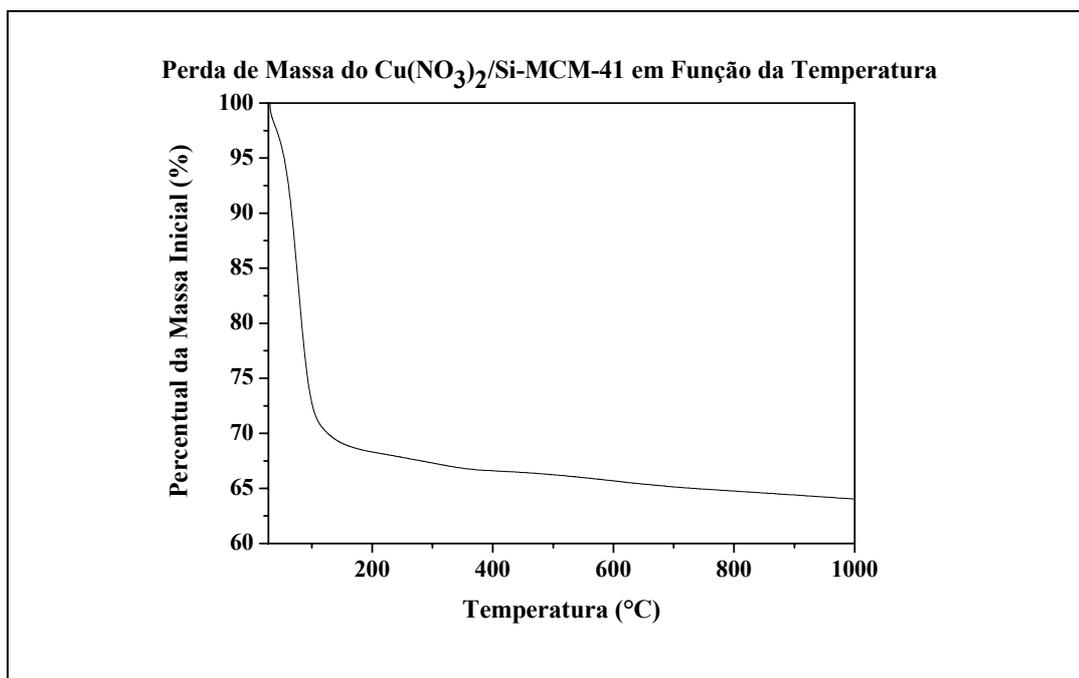


Figura 4.27. Perda de massa do suporte Si-MCM-41 impregnado com o sal precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em função da temperatura.

A variação de massa, com a temperatura, do suporte Si-MCM-41 impregnado com o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – precursor do CuO – está retratada na Figura 4.27. Vê-se que, na faixa de 550°C a 650°C (onde se encontra o limite máximo de temperatura empregado nos testes catalíticos), a redução de massa do material sob aquecimento é da ordem de 1%. Este fato ressalta a propriedade da escolha da temperatura de calcinação do material (que foi de 550°C) para a preparação do $\text{CuO}/\text{Si-MCM-41}$. Uma temperatura de calcinação mais elevada poderia acentuar a sinterização das partículas de fase ativa dispersas na superfície do catalisador e não traria benefícios significativos.

Da mesma forma, as variações de massa, com a temperatura, do suporte Si-MCM-41 impregnado com o $\text{NH}_4(\text{VO}_3)$ – precursor do V_2O_5 – ou com o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – precursor do Fe_2O_3 – estão apresentadas na Figura 4.28. Na faixa de temperaturas de 550°C a 650°C , os decaimentos de massa dos materiais são da ordem de 0,4% ($\text{NH}_4(\text{VO}_3)/\text{Si-MCM-41}$) e 0,9% ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Si-MCM-41}$). Isto demonstra que a temperatura de calcinação escolhida (550°C) foi adequada pelos mesmos motivos expostos no parágrafo anterior.

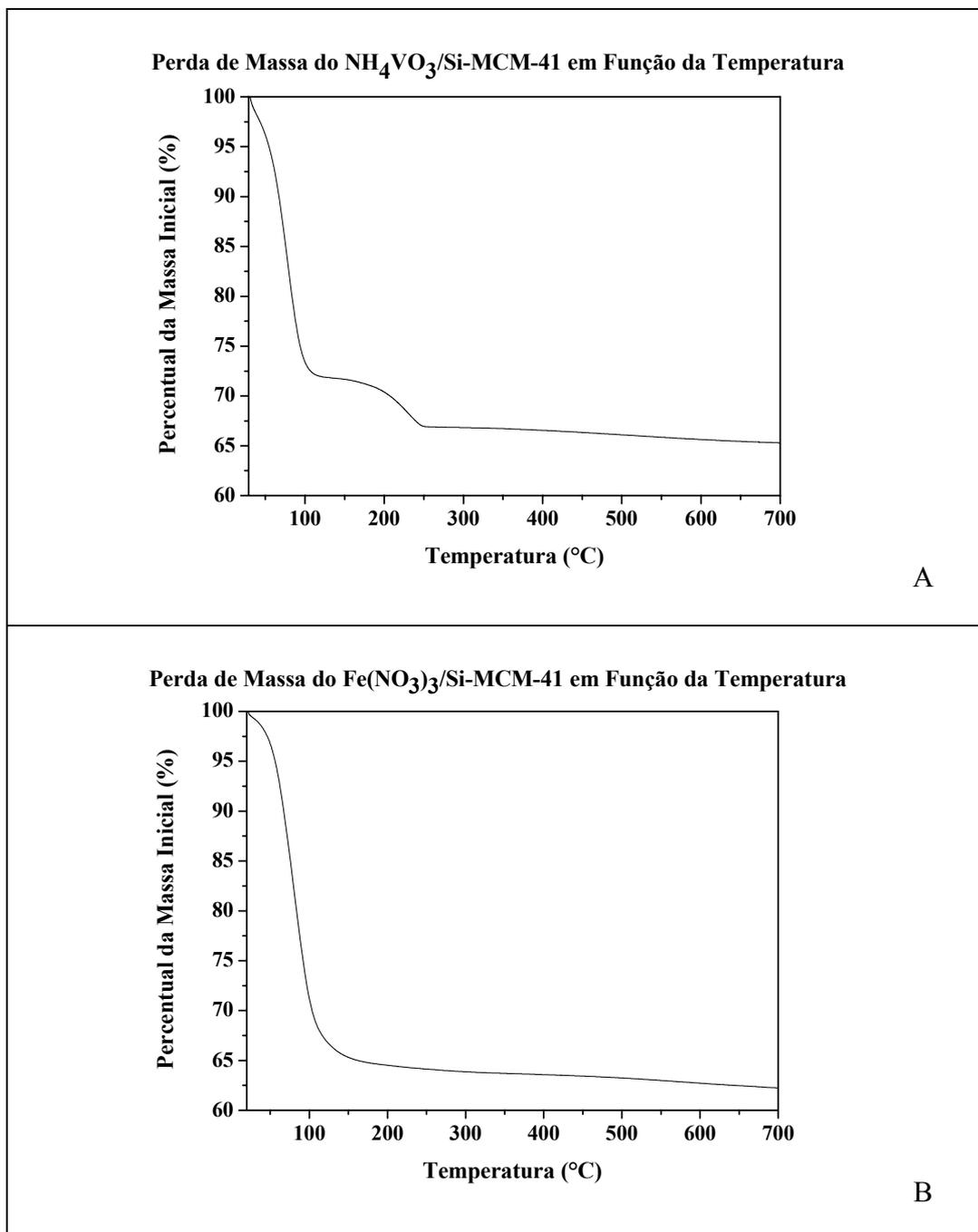


Figura 4.28. Perfis de perda de massa do suporte Si-MCM-41 impregnado com o sal precursor NH_4VO_3 (A) ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (B) em função da temperatura.

4.2. Avaliação Catalítica

4.2.1. Catalisadores à Base de Vanádia-Titânia

Resultados experimentais do segundo grupo de testes catalíticos (vide Apêndice C) indicaram que a amônia reage com o oxigênio – produzindo NO e NO₂ – a partir de 650°C sobre os catalisadores V₂O₅-WO₃/TiO₂ e V₂O₅/TiO₂. Não foi detectada a formação de N₂O em nenhum teste realizado com esses catalisadores, trabalhando-se na faixa de temperaturas de 200°C a 650°C.

Dessa forma, pode-se afirmar que todas as moléculas de NO e NO₂ efluentes do reator foram provenientes do NO alimentado ao sistema – nenhuma delas foi oriunda da reação entre NH₃ e O₂ – até 600°C para o V₂O₅-WO₃/TiO₂ e para o V₂O₅/TiO₂. Este fato possibilitou o cálculo da conversão a N₂, sobre os referidos materiais, do NO alimentado ao sistema até aquele limite de temperatura. Acima daquele limite de temperatura, ficou impossível calcular a conversão do NO a N₂ porque, nessas condições, a extensão com a qual a amônia reage com o oxigênio não pôde ser mensurada por meio das análises cromatográficas efetuadas no segundo grupo de testes. Como já foi mencionado no capítulo anterior, os níveis de concentração de NH₃ e O₂ – bem como o tempo de residência da mistura reacional – foram mais severos no segundo grupo, o que não permitiu que os valores medidos de produção de NO + NO₂ a partir da amônia e oxigênio fossem aplicados às condições do primeiro grupo de testes.

O limite de temperatura mais baixo para o início da reação entre a NH₃ e o O₂ (para produzir NO ou NO₂) apresentado pelo conjunto de catalisadores investigado neste estudo (incluindo não apenas os catalisadores à base de vanádia-titânia, mas também todos os outros) foi de 550°C. Assim sendo, para facilitar a comparação entre os vários sólidos, os resultados que são apresentados de conversão a N₂ do NO alimentado ao sistema ficaram sempre restringidos a temperaturas de até 500°C – embora, na realidade, os testes tenham se estendido e gerado resultados até 650°C.

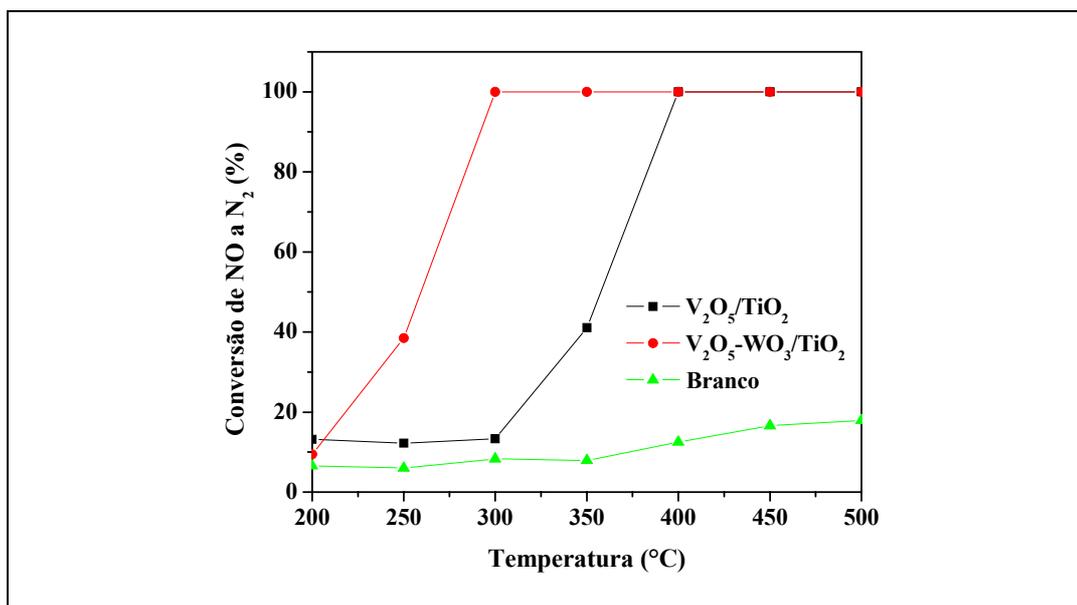


Figura 4.29. Desempenho catalítico dos catalisadores V₂O₅/TiO₂ e V₂O₅-WO₃/TiO₂ na RCS-NH₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.

A Figura 4.29 mostra o desempenho catalítico do V₂O₅/TiO₂ e do V₂O₅-WO₃/TiO₂ na redução catalítica seletiva de NO com amônia. Os resultados obtidos do teste de branco – realizado sem nenhum catalisador no reator, porém com todas as demais condições operacionais mantidas – também são apresentados nessa figura.

Como seria de se esperar, o V₂O₅-WO₃/TiO₂ exibiu um desempenho catalítico satisfatório, levando a conversão do NO a N₂ para 100% a partir dos 300°C e mantendo-a nesse nível após essa temperatura. Catalisadores deste tipo e com composição semelhante já vêm sendo utilizados há alguns anos para o abatimento de emissões de NO_x de efluentes gasosos industriais [3].

O V₂O₅/TiO₂ foi preparado com o intuito de comparar a sua atividade catalítica com a do V₂O₅-WO₃/TiO₂, a fim de evidenciar a importância da presença do WO₃ no catalisador comercial (conforme já foi mencionado neste texto, alguns catalisadores comerciais empregam o MoO₃ no lugar do trióxido de tungstênio). Assim, observando-se a Figura 4.29, pode-se constatar que, embora o V₂O₅/TiO₂ consiga levar a conversão do NO a N₂ para 100% a partir dos 400°C

(mantendo-a nesse patamar após essa temperatura), o seu comportamento é substancialmente inferior ao do $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ na faixa $250^\circ C - 350^\circ C$.

Lietti et al. [3], apesar de terem trabalhado com condições reacionais consideravelmente distintas das que foram empregadas neste estudo, obtiveram resultados consistentes com os que foram mostrados aqui.

Chama a atenção o fato de que os teores de vanádio nos dois catalisadores em foco são muito próximos (vide Tabela 1). Isso leva à inferência de que o tungstênio exerce um papel relevante em temperaturas inferiores ($250^\circ C - 350^\circ C$). De acordo com o que foi apresentado no capítulo de revisão de literatura, a presença do WO_3 aumenta a acidez superficial e gera sítios de óxido não redutíveis adjacentes aos sítios de vanádia. Tais sítios ativos duplos criados pelo tungstênio e vanádia (exercendo as funções ácida e redox, respectivamente) proporcionam, em conformidade com a literatura, um aumento de 5-10 vezes no TOF da RCS- NH_3 . Segundo Pârvulescu et al. [1], o WO_3 contribui significativamente para um aumento da atividade catalítica em temperaturas abaixo de $300^\circ C$. Possivelmente, o fato de o tungstênio estar, sobre a superfície da titânia, como volframilas monoméricas (detectadas pela espectroscopia Raman, Figura 4.3) similares às vanadilas monoméricas [1] também ajuda no desempenho do catalisador.

4.2.2. Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Trocadas com Vanadila

4.2.2.1. Catalisadores à Base de Zeólitas Trocadas com Vanadila

A) Catalisadores VO-ZSM-5

Pode-se verificar, na Figura 4.30, que as zeólitas VO-ZSM-5 (I) e VO-ZSM-5 (II) apresentaram desempenhos catalíticos com 100% de conversão em temperatura próxima aos $350^\circ C$, comparáveis àquele do $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ para

essa faixa de temperaturas. Isto coaduna-se com informações da literatura [24]. Não foi detectada a formação de N_2O em nenhum teste catalítico realizado com esses catalisadores, trabalhando-se na faixa de temperaturas de $200^\circ C$ a $650^\circ C$. Nos testes do segundo grupo, não foi detectada a formação de NO ou NO_2 ao longo da faixa de temperaturas de $200^\circ C$ a $650^\circ C$, ou seja, não foi notada a reação da amônia com oxigênio (para formar NO ou NO_2) sobre os materiais em foco nas condições reacionais investigadas neste trabalho.

Ambos os catalisadores apresentam teores de vanádio muito próximos (Tabela 4.2) e, coerentemente, exibem atividades catalíticas similares.

O fato de a VO-ZSM-5 (I) ter incorporado mais vanádio do que a VO-ZSM-5 (II) foi atribuído à diferença entre as formas de preparação desses sólidos. A VO-ZSM-5 (I) foi preparada a partir da Na-ZSM-5, através de troca iônica direta com uma solução de $VOSO_4$. Por sua vez, a preparação da VO-ZSM-5 (II) também partiu da mesma Na-ZSM-5, porém esta última teve que se submeter a dois processos consecutivos de troca iônica: um com uma solução de HCl e outro com uma solução de $VOSO_4$. Os processos de troca utilizados neste trabalho devem sempre acontecer em valores de pH abaixo de 3, de modo que o tratamento das zeólitas com as soluções ácidas de troca iônica deve ocasionar alguma desaluminação da sua estrutura, por mais estável que seja, aumentando a razão Si/Al (principalmente a superficial) e diminuindo a quantidade de sítios de troca. Assim sendo, é de se esperar que a VO-ZSM-5 (II), que resultou de dois processos de troca iônica consecutivos, apresente uma maior razão Si/Al em relação à VO-ZSM-5 (I) e, por decorrência, uma menor incorporação de íons vanadila.

Embora os catalisadores VO-ZSM-5 tenham exibido atividades superiores à do V_2O_5/TiO_2 em temperaturas na faixa dos $300^\circ C$ – $400^\circ C$, não conseguiram superar a ação coordenada dos sítios de óxido de tungstênio e de vanádia presentes nos catalisadores $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ (vide Figuras 4.29 e 4.30).

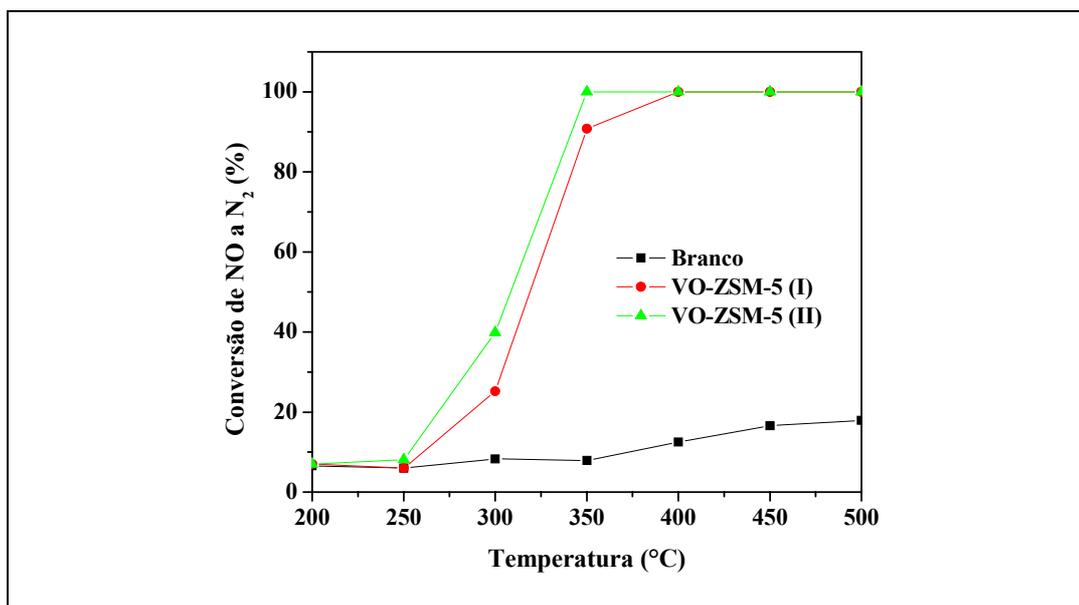


Figura 4.30. Desempenho catalítico das zeólitas VO-ZSM-5 (I) e VO-ZSM-5 (II) na RCS-NH₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.

B) Catalisadores VO-BETA

A Figura 4.31 mostra o desempenho catalítico das zeólitas VO-BETA na RCS-NH₃ do NO.

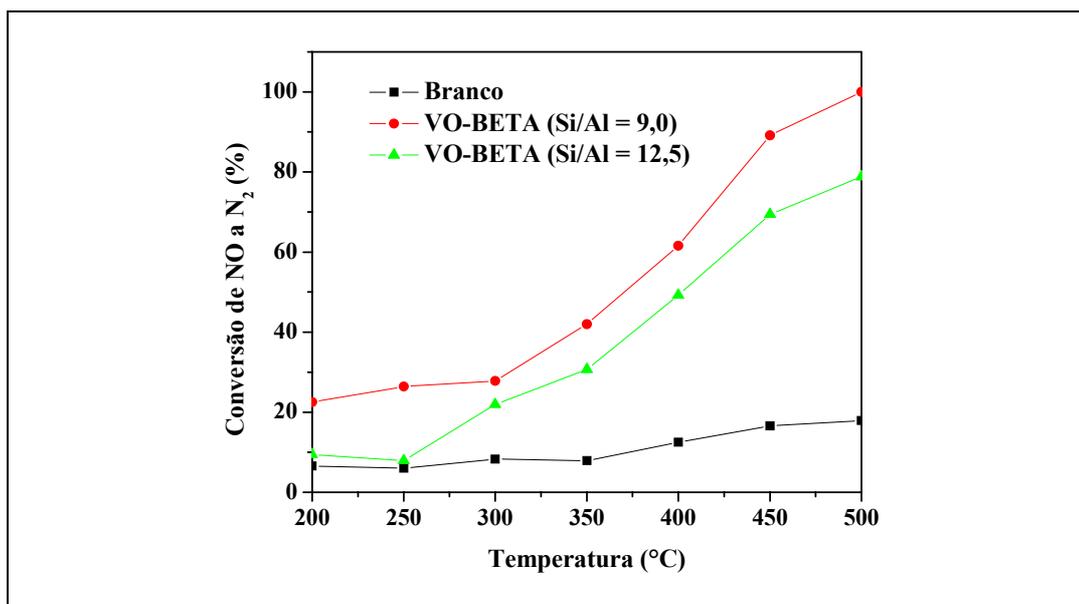


Figura 4.31. Desempenho catalítico das zeólitas VO-BETA de Si/Al = 9,0 e 12,5 na RCS-NH₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.

A conversão do NO total a N_2 sobre a VO-BETA de Si/Al igual a 9,0 cresce monotonicamente com a temperatura até atingir 100% a 500°C.

Dados experimentais obtidos neste estudo (vide Apêndice C) evidenciaram que a VO-BETA de Si/Al igual a 9,0 não oxida a amônia para NO, NO_2 ou N_2O (pelo menos, até 650°C). Desse modo, este material mantém-se interessante para estudos de RCS- NH_3 do NO em temperaturas maiores que 450°C.

Conforme também pode ser constatado na Figura 4.31, o comportamento catalítico da VO-BETA de razão Si/Al igual a 12,5 mostrou-se algo inferior ao da VO-BETA de razão Si/Al igual a 9,0. Esta última zeólita tem um teor de alumínio maior do que o da primeira, sendo que os átomos de Al são importantes para a formação de sítios de troca (vide Figura 3.3). Por essa linha de raciocínio, seria razoável esperar que a zeólita BETA de Si/Al igual a 9,0 incorpore, durante o processo de troca iônica, uma quantidade maior de íons vanadila (espécie ativa para a reação investigada [24]) do que a de Si/Al igual a 12,5. Além disso, o teor de finos da zeólita BETA comercial de Si/Al igual a 12,5 apresentou-se de tal maneira elevado que tornou difícil a separação sólido/solução através de filtração a vácuo. Embora a técnica da centrifugação pudesse ser empregada, acabou-se decidindo não realizar o terceiro estágio de troca iônica com a solução de $VOSO_4$ e avaliar o material obtido dessa maneira. Desse modo, a expectativa foi a de que a VO-BETA de razão Si/Al igual a 12,5 apresentasse um teor de íons VO^{2+} inferior ao da VO-BETA de razão Si/Al igual a 9,0. Pelo menos no que tange ao teor de V (Tabela 4.3), isto foi confirmado.

Deve-se observar que a VO-BETA de Si/Al igual a 12,5 oxidou a NH_3 a NO ou NO_2 a partir de 600°C (de acordo com resultados do segundo grupo de testes catalíticos).

Não houve detecção de N_2O em nenhum teste envolvendo as zeólitas VO-BETA estudadas.

Provavelmente, o desempenho catalítico dos sólidos VO-BETA não foi afetado por restrições difusionais significativas, uma vez que as moléculas envolvidas na RCS-NH₃ do NO são relativamente pequenas. Além disso, as velocidades espaciais e condições operacionais empregadas devem minimizar restrições difusionais. Apesar de o número de mols de vanádio por metro quadrado nos sólidos VO-BETA ser consideravelmente menor do que nos materiais VO-ZSM-5 e nos catalisadores à base de vanádia-titânia (Tabela 4.6), a VO-BETA de razão Si/Al igual a 9,0 apresentou uma conversão de NO a N₂ maior do que a do V₂O₅/TiO₂ e do que a das VO-ZSM-5 na faixa de temperaturas de 200°C a 250°C; e conseguiu superar o V₂O₅-WO₃/TiO₂, ainda que em uma faixa de temperaturas mais estreita, que vai de 200°C a cerca de 225°C.

4.2.2.2. Catalisadores à Base de Peneiras Moleculares Si-Al-MCM-41 Trocadas com Vanadila

A Figura 4.32 mostra o desempenho catalítico das peneiras moleculares VO-Si-Al-MCM-41 que foram preparadas neste trabalho. Apesar de esses materiais não exibirem atividade catalítica considerável em temperaturas de até 400°C, após essa temperatura ocorre um aumento expressivo da sua atividade, que se sustenta pelo aumento de temperatura.

Como seria de se esperar, o sólido de razão Si/Al igual a 20, que apresenta um teor de vanádio bem maior (Tabela 4.4), mostrou a maior atividade catalítica. Os resultados da espectroscopia na região do UV-Vis (Figura 4.21) evidenciaram que esses materiais contêm cátions vanadila.

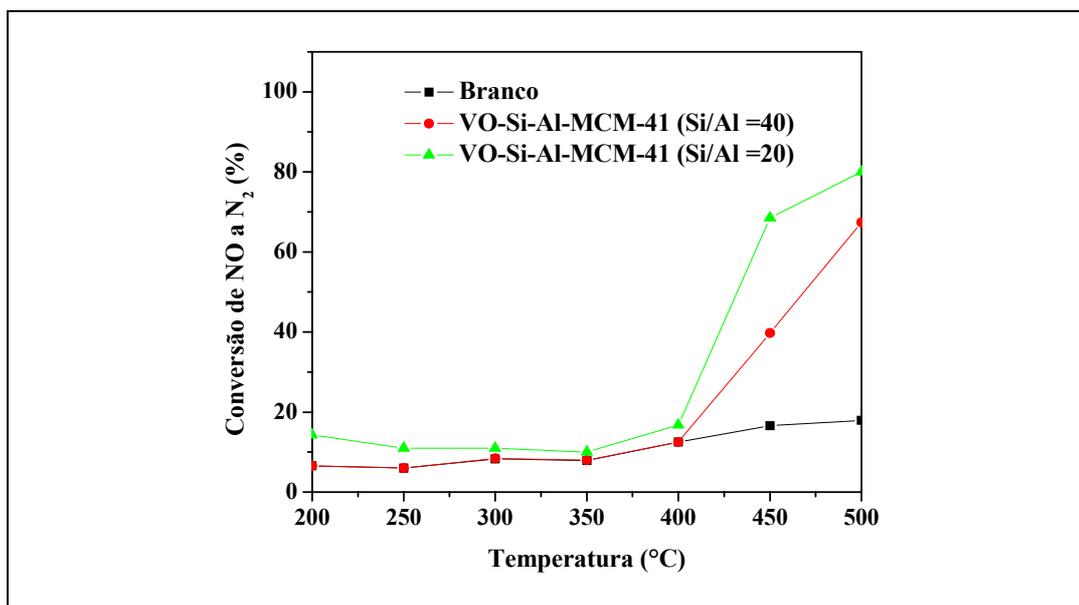


Figura 4.32. Desempenho catalítico das peneiras moleculares VO-Si-Al-MCM-41 de Si/Al = 20 e 40 na RCS-NH₃ do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.

Sem dúvida, as conversões conseguidas com esse grupo foram muito baixas em temperaturas inferiores a 400°C, porém, como será visto na Tabela 4.6, o parâmetro Ψ (número de mols médio de metal de transição por metro quadrado) também ficou em níveis muito baixos para os catalisadores VO-Si-Al-MCM-41.

Não foi detectada a formação de N₂O em nenhum teste realizado com os materiais em foco. Quanto à oxidação da NH₃ a NO ou NO₂, ambas as peneiras moleculares exibiram essa reação a partir de 550°C.

4.2.3. Catalisadores à Base de Óxidos Metálicos Suportados em Peneira Molecular Si-MCM-41

A Figura 4.33 apresenta o desempenho catalítico dos catalisadores à base de óxidos metálicos suportados em peneira molecular Si-MCM-41.

O desempenho catalítico do V₂O₅/Si-MCM-41 ficou muito aquém do verificado para os catalisadores V₂O₅/TiO₂ e V₂O₅-WO₃/TiO₂ (este último é semelhante ao comercial). As conversões ficaram abaixo dos 50%.

Uma vez que a área superficial específica do suporte Si-MCM-41 é muito maior que a do TiO_2 , pode-se atribuir o desempenho inferior do $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Si-MCM-41}$ a uma menor dispersão das partículas de V_2O_5 (ou formação de aglomerados) sobre a superfície da Si-MCM-41, levando a que muitos sítios catalíticos ficassem ocluídos e não expostos aos reagentes. A natureza da interação entre a fase ativa e o suporte pode ter influenciado também.

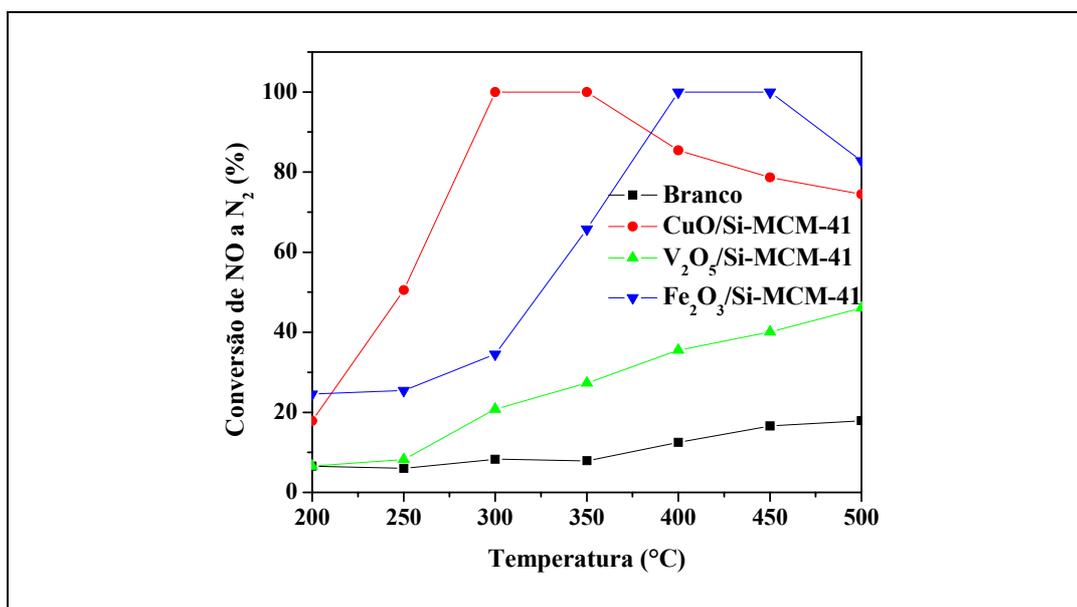


Figura 4.33. Desempenho catalítico do $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Si-MCM-41}$, do $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si-MCM-41}$ e do $\text{CuO}/\text{Si-MCM-41}$ na RCS- NH_3 do NO. Os resultados obtidos do teste de branco (sem nenhum catalisador no reator) são apresentados também.

Na faixa de $200^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$, o catalisador de $\text{CuO}/\text{Si-MCM-41}$ foi superior aos catalisadores à base de óxido de ferro e de pentóxido de vanádio. O fato de a conversão máxima do NO a N_2 sobre o $\text{CuO}/\text{Si-MCM-41}$ situar-se no intervalo de $300^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ está em conformidade com os resultados obtidos por Liu e Teng [25]. Entretanto, a conversão já começa a decair a partir dos 350°C .

O comportamento do $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si-MCM-41}$ na RCS- NH_3 do NO exhibe uma queda na conversão a 500°C .

De acordo com os resultados do segundo grupo de testes (Apêndice C), em todos os catalisadores estudados no presente trabalho há formação de N_2 a partir

de NH_3 e O_2 . Esta reação, que consome NH_3 sem reduzir o NO_x , deve ocorrer de acordo com a Equação 2.9, com formação concomitante de água. A água também é produzida pelas reações principais do processo de RCS (Equações 2.5 a 2.8). Possivelmente, no caso de todos os catalisadores contendo vanádio (inclusive o que usa a Si-MCM-41 como suporte), essa água formada não desativa o catalisador de maneira considerável; entretanto, nos materiais contendo cobre (principalmente) e ferro, a desativação por efeito da água pode ser importante. Um outro aspecto é salientado por Liu et al. [36]. Estes autores sugerem que a forma com a qual a amônia liga-se ao suporte não é um fator-chave, porém, o suporte atuaria como um reservatório para o redutor, o qual se transferiria para os sítios ativos para a reação com o NO_x . Segundo Liu et al. [36], a capacidade do suporte para adsorver a amônia fortemente – em particular, na presença de adsorbatos competitivos como a água – é vista como crucial para o seu desempenho na catálise da reação em foco. Dessa forma, é possível também imaginar que a Si-MCM-41 apresente uma queda considerável da sua capacidade em adsorver amônia na medida em que aumenta a quantidade de água formada no meio reacional. No caso do catalisador contendo cobre, a formação de água – considerando somente a reação entre NH_3 e O_2 – já é apreciável a 350°C (Apêndice C). Em relação ao material contendo ferro, os resultados do segundo grupo indicam que a formação de água torna-se significativa em temperaturas acima de 350°C e, em temperaturas superiores aos 500°C , ocorre ainda a produção de NO a partir de amônia – influenciando o cálculo da conversão para um menor valor.

Não foi detectada a formação de N_2O em nenhum teste catalítico realizado com $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Si-MCM-41}$, $\text{CuO}/\text{Si-MCM-41}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si-MCM-41}$, trabalhando-se na faixa de temperaturas de 200°C a 650°C . Da mesma forma, não foi detectada a formação de NO ou NO_2 provenientes da reação entre NH_3 e O_2 ao longo da referida faixa de temperatura com o $\text{CuO}/\text{Si-MCM-41}$, não obstante NO e NO_2 terem sido detectados a partir de 550°C para o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si-MCM-41}$ e a partir de 600°C para o $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Si-MCM-41}$.

4.3. Discussão Geral Acerca dos Testes Catalíticos

Os catalisadores pesquisados neste trabalho não conduziram à formação de N_2O em toda a faixa de temperaturas estudada (200°C a 650°C). Ainda que o $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ tenha exibido o melhor desempenho na faixa de 300°C a 500°C, o $CuO/Si-MCM-41$ destacou-se na faixa de 200°C a 300°C – sendo equivalente ao $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ na faixa de 300°C a 350°C, em termos de conversão do NO a N_2 .

A $VO-ZSM-5$ (II) também apresentou um desempenho notável, equivalendo-se ao $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ dos 350°C aos 500°C e confirmando informações da literatura [24].

As peneiras moleculares $VO-Si-Al-MCM-41$ exibiram um comportamento catalítico muito fraco até 400°C. Contudo, a partir desta temperatura, a atividade do material de razão Si/Al igual a 20 assumiu uma tendência de alta que se sobressai. De 400°C a 500°C, ele mais do que quadruplicou a conversão de NO a NO_2 .

Os catalisadores $VO-ZSM-5$, $VO-BETA$ ($Si/Al = 9,0$) e $CuO/Si-MCM-41$ foram os únicos a não oxidar a amônia com produção de NO e NO_2 em toda a faixa de temperatura investigada (200°C a 650°C).

A Tabela 4.6 mostra o número de mols médio de metal de transição por metro quadrado (Ψ) e o valor de conversão máxima para cada sólido. A grandeza Ψ foi calculada dividindo-se o número de mols de metal de transição presentes em cada grama do catalisador pela área superficial específica deste. O valor de Ψ obtido representa apenas uma primeira aproximação para traçar-se um paralelo entre os diferentes catalisadores. A Tabela 4.6 também apresenta a atividade específica (α) para cada catalisador – número médio de mols de NO convertidos por minuto por mol de metal de transição – na temperatura de máxima conversão.

No cálculo do parâmetro α , foi considerado que todo o metal de transição incorporado ao catalisador esteja acessível aos reagentes.

Tabela 4.6. Número de mols médio de metal de transição por metro quadrado - Ψ - e características da máxima conversão dos catalisadores estudados.

	$\Psi \times 10^6$ (mol/m ²)	Características da Máxima Conversão		
		Conversão (%)	Temperatura (°C)	α (min ⁻¹)
V ₂ O ₅ /TiO ₂	1,66	100%	400	1,24
V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂	1,65 [†]	100%	300	1,22 [†]
VO-ZSM-5 (I)	1,23	100%	400	0,30
VO-ZSM-5 (II)	1,14	100%	350	0,33
VO-BETA (Si/Al = 9,0)	0,41	100%	500	0,49
VO-BETA (Si/Al = 12,5)	0,22	78,8%	500	0,76
VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 40)	0,12	67,4%	500	1,04
VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al = 20)	0,30	80,0%	500	0,51
V ₂ O ₅ /Si-MCM-41	0,40	46,1%	500	0,14
CuO/Si-MCM-41	0,34	100%	300	0,36
Fe ₂ O ₃ /Si-MCM-41	0,37	100%	400	0,31

([†]) No caso do V₂O₅-WO₃/TiO₂, o tungstênio não foi considerado nos cálculos de Ψ e α .

Da Tabela 4.6, pode-se verificar que os catalisadores V₂O₅-WO₃/TiO₂ e CuO/Si-MCM-41 apresentaram a temperatura mais baixa (300°C) de conversão máxima. Além disso, esta conversão foi completa (100%). Todavia, foram os

catalisadores V_2O_5/TiO_2 , $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ e VO-Si-Al-MCM-41 (Si/Al igual a 40) os que mostraram, na máxima conversão, as melhores atividades por mol de metal de transição.

Na Figura 4.34, são mostrados os perfis de variação da atividade específica dos principais catalisadores com a temperatura. Nota-se que, na maior parte do domínio de temperaturas investigado, o metal de transição (no caso, vanádio, porque a presença de tungstênio não foi considerada no cálculo de α) exibe uma melhor atividade catalítica no $V_2O_5-WO_3/TiO_2$. Acima dos $350^\circ C$, o V_2O_5/TiO_2 também se destaca. Ou seja, os resultados evidenciaram que, em termos de atividade específica, houve um predomínio dos catalisadores à base de vanádia-titânia. Por outro lado, a partir dos $400^\circ C$, o substancial aumento da atividade do vanádio no VO-Si-Al-MCM-41 de Si/Al igual a 40 chama a atenção.

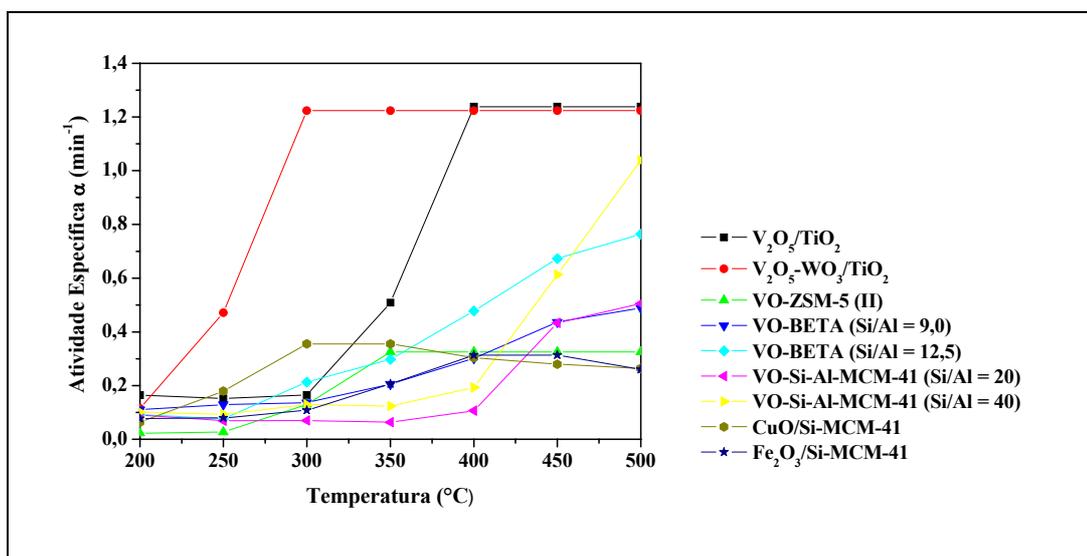


Figura 4.34. Variação da atividade específica (α) dos principais catalisadores estudados em função da temperatura.

Na Figura 4.35 abaixo, estão plotados os resultados de um teste catalítico a $500^\circ C$, com duração de 1440 min, realizado com a VO-ZSM-5 (II). Os demais testes de estabilidade feitos com este e com outros sólidos são mostrados na próxima seção.

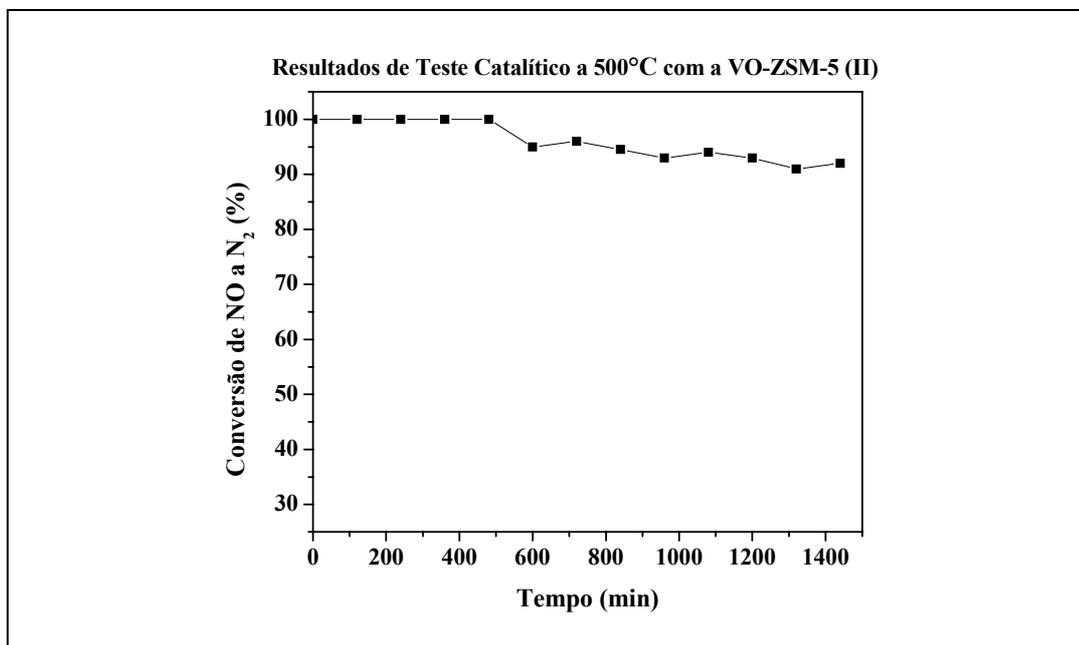


Figura 4.35. Desempenho catalítico da zeólita VO-ZSM-5 (II) na RCS-NH₃ do NO a 500°C durante 1440 min.

4.4. Testes de Estabilidade

Nesta seção, são apresentados os resultados dos testes de estabilidade realizados na presença de vapor d'água e na presença de dióxido de enxofre. Um catalisador de cada classe investigada – exceto os catalisadores VO-Si-Al-MCM-41, que ficaram de fora porque exibiram atividades catalíticas muito baixas em temperaturas inferiores a 400°C – foi submetido aos mencionados testes.

4.4.1. Testes de Estabilidade Hidrotérmica

A Figura 4.36 apresenta os resultados dos testes de estabilidade na presença de vapor d'água.

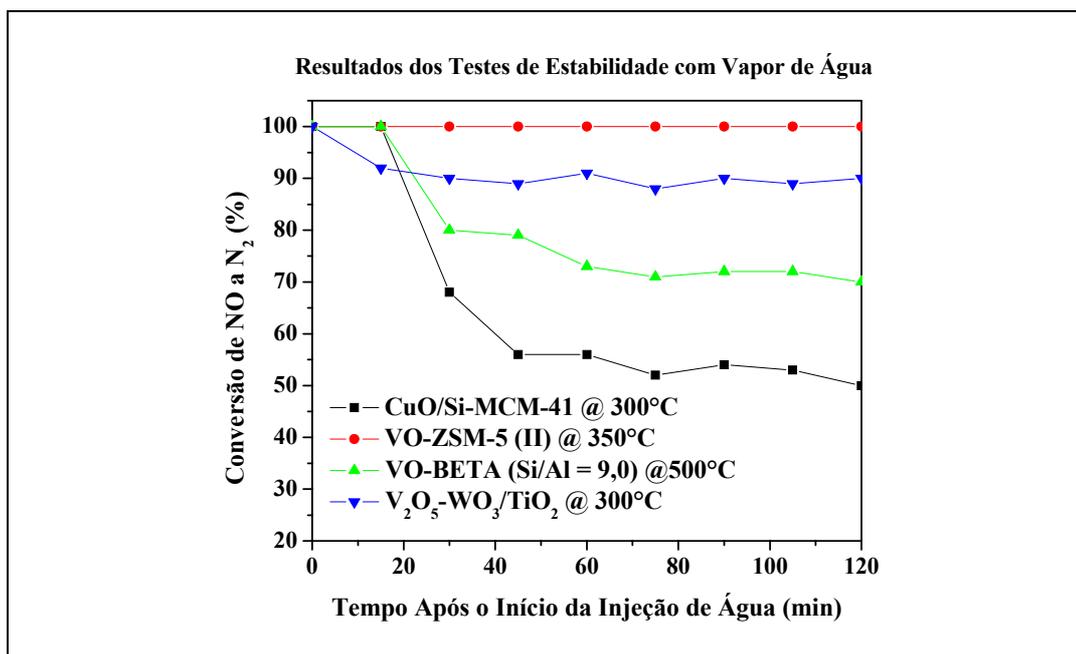


Figura 4.36. Desempenho catalítico dos sólidos CuO/Si-MCM-41, VO-ZSM-5 (II), VO-BETA (Si/Al = 9,0) e V₂O₅-WO₃/TiO₂ na RCS-NH₃ do NO, em presença de vapor d'água. Cada material foi testado na menor temperatura em que atingiu a conversão máxima, de acordo com os resultados apresentados na Seção 4.2. Vide as demais condições operacionais no Capítulo 3.

Cada material foi testado na menor temperatura em que atingiu a conversão máxima durante a etapa de avaliação catalítica cujos resultados foram mostrados na Seção 4.2.

Pode-se notar, na Figura 4.36, a clareza com a qual a zeólita VO-ZSM-5 (II) destaca-se entre os materiais – que incluem o catalisador V₂O₅-WO₃/TiO₂, semelhante aos comerciais usados atualmente. O pior desempenho ficou por conta da peneira molecular CuO/Si-MCM-41, a qual se mostrou a mais sensível à entrada de vapor d'água no sistema. Em relação à zeólita VO-BETA, pode-se observar que a temperatura a que ela foi submetida durante o teste de estabilidade hidrotérmica foi a maior entre todas as temperaturas selecionadas.

4.4.2. Testes de Estabilidade em Presença de SO₂

Os resultados dos testes de estabilidade em presença de dióxido de enxofre

estão plotados na Figura 4.37. Verifica-se que, enquanto os sólidos $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ e VO-ZSM-5 (II) exibiram uma ótima resistência ao SO_2 no intervalo de tempo observado, a CuO/Si-MCM-41 e a VO-BETA de razão Si/Al igual a 9,0 foram considerável e irreversivelmente afetadas por aquele agente. Ou seja, mesmo após a alimentação de SO_2 ter sido cortada para o reator, aqueles últimos materiais não foram capazes de recuperar o nível de conversão inicial, anterior à introdução do composto de enxofre. Conforme foi apresentado na revisão de literatura (Seção 2.2.3), o óxido de cobre é transformado em sulfato de cobre na presença de SO_2 e oxigênio.

De forma análoga à que foi feita na subseção anterior, ressalte-se que a temperatura a que a VO-BETA foi submetida durante o teste de estabilidade em presença de SO_2 foi a maior entre todas as temperaturas selecionadas.

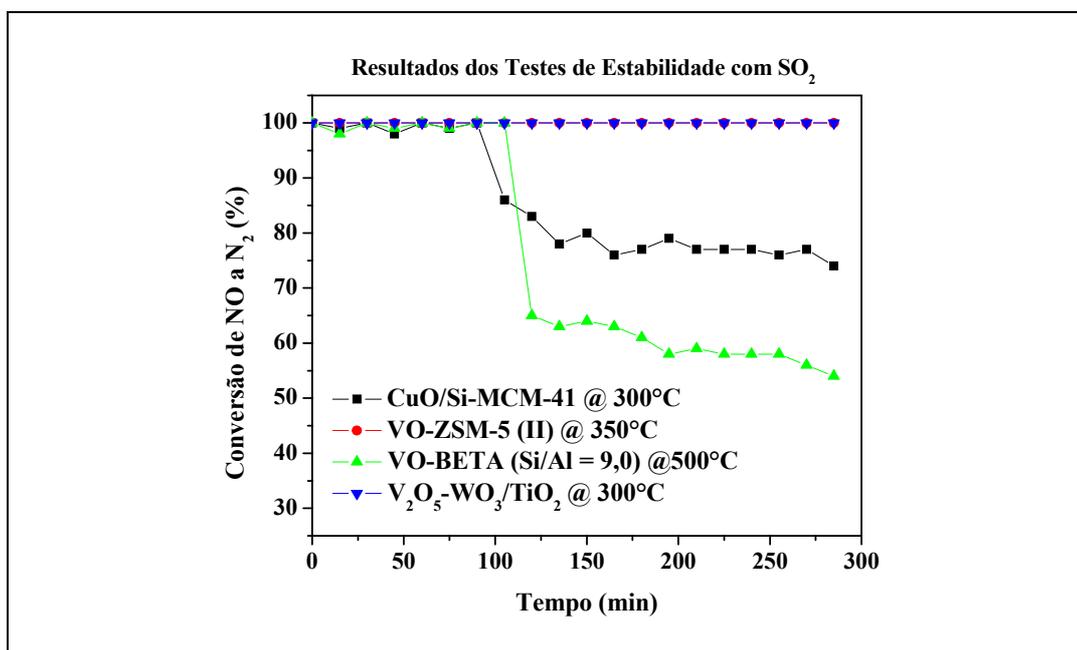


Figura 4.37. Desempenho catalítico dos sólidos CuO/Si-MCM-41, VO-ZSM-5 (II), VO-BETA (Si/Al = 9,0) e $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ na RCS-NH₃ do NO, em presença de dióxido de enxofre. Cada material foi testado na menor temperatura em que atingiu a conversão máxima, de acordo com os resultados apresentados na Seção 4.2. Os tempos de abertura e de fechamento da alimentação de SO_2 foram, respectivamente: 105 min e 180 min, para a CuO/Si-MCM-41; 90 min e 180 min, para a VO-ZSM-5 (II); 120 min e 210 min, para a VO-BETA; 120 min e 225 min, para o $V_2O_5-WO_3/TiO_2$. Vide as demais condições operacionais no Capítulo 3.

Conclusões

O $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ exibiu o melhor desempenho catalítico na faixa de 300°C a 500°C, ao passo que o CuO/Si-MCM-41 foi o que apresentou as maiores conversões na faixa de 200°C a 300°C – sendo equivalente ao $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ na faixa de 300°C a 350°C. Por outro lado, o CuO/Si-MCM-41 não se destacou nos testes de estabilidade realizados – conclusão que é reforçada ao constatar-se a temperatura relativamente baixa (300°C) em que o referido material foi submetido naqueles testes.

O comportamento global dos catalisadores CuO/Si-MCM-41 e $Fe_2O_3/Si-MCM-41$ frente à RCS-NH₃ do NO – atingindo uma conversão de 100% e, em seguida, mostrando um decaimento na conversão em temperaturas mais elevadas – foi atribuído a uma diminuição da capacidade da Si-MCM-41 em adsorver amônia na medida em que aumenta a quantidade de água formada no meio reacional. O catalisador $V_2O_5/Si-MCM-41$ não exibiu essa característica (de atingir um máximo na conversão em uma temperatura intermediária) porque não exibiu altas conversões e, por conseguinte, não produziu uma quantidade de água suficientemente elevada no meio reacional na faixa de temperaturas pesquisada a ponto de deixar em evidência a referida limitação do suporte.

Entre os seis sólidos contendo o íon vanadila que foram estudados, apenas a VO-BETA de Si/Al igual a 12,5 e as duas peneiras moleculares VO-Si-Al-MCM-41 oxidaram a amônia (com produção de NO e NO₂) – ainda que em temperaturas acima de 550°C e 500°C, respectivamente. Em relação aos demais catalisadores, somente o CuO/Si-MCM-41 apresentou a característica de não

oxidar a amônia no domínio de temperaturas investigado. Aliando essa constatação com o fato de a VO-ZSM-5 (II) ter apresentado um desempenho catalítico equivalente ao do V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 na faixa dos 350°C aos 500°C e ter demonstrado o melhor comportamento durante os testes de estabilidade, pode-se concluir que a aplicação do íon VO^{2+} como espécie ativa na RCS- NH_3 do NO demonstra boas perspectivas. Para reforçar essa idéia, pode-se assinalar a razoável atividade específica do vanádio na VO-BETA de razão Si/Al igual a 12,5 na faixa de 400°C a 500°C e do VO-Si-Al-MCM-41 de Si/Al igual a 40 nessa mesma faixa de temperaturas.

Analisando os resultados obtidos com as duas zeólitas VO-BETA, pode-se inferir que a razão Si/Al é um parâmetro importante na preparação de zeólitas contendo VO^{2+} que apresentem bons desempenhos na RCS- NH_3 do NO. O teor de átomos de alumínio está relacionado com a quantidade de sítios possíveis de troca iônica, influenciando na incorporação de VO^{2+} pelo sólido. Os testes catalíticos demonstraram que a zeólita VO-BETA de Si/Al igual a 9,0 (com maior teor de vanádio) teve um desempenho superior ao da VO-BETA de Si/Al igual a 12,5. Em linhas gerais, essa mesma inferência pode ser tirada dos resultados com os materiais VO-Si-Al-MCM-41. Uma menor razão Si/Al (consequentemente, um maior teor de alumínio) tende a levar a melhores desempenhos frente à RCS- NH_3 do NO porque os sítios de troca iônica gerados no entorno dos átomos de alumínio favorecem a incorporação da espécie ativa VO^{2+} na estrutura do material.

A influência do suporte no desempenho dos catalisadores para a RCS- NH_3 do NO fica evidente quando se compara os resultados para VO-ZSM-5, VO-BETA e VO-Si-Al-MCM-41 (ou comparando-se o V_2O_5 / TiO_2 com o V_2O_5 /Si-MCM-41). Essencialmente, o mesmo procedimento foi utilizado para prepará-los e todos eles contêm a mesma fase ativa (ainda que em teores diferentes). Contudo, as atividades específicas do vanádio variaram apreciavelmente de sólido para sólido (vide Tabela 4.6 e Figura 4.34). Tais diferenças de atividade específica podem ser imputadas, principalmente, às diferenças na interação fase ativa-

suporte e às diferenças entre as capacidades dos suportes para adsorver a amônia apropriadamente.

A investigação com as zeólitas VO-ZSM-5 (I) e VO-ZSM-5 (II) demonstrou que o cátion original a ser trocado também pode influenciar no desempenho do catalisador final. Os sólidos VO-ZSM-5 (I) e VO-ZSM-5 (II) foram preparados a partir de zeólitas de mesma razão Si/Al e seguindo o mesmo procedimento experimental – a única diferença significativa entre eles ficou por conta do cátion a ser trocado pela vanadila (Na^+ , no caso da VO-ZSM-5 (I); H^+ , no caso da VO-ZSM-5 (II)) –, porém apresentaram desempenhos diferentes frente à reação em foco.

Apesar de o desempenho da zeólita VO-BETA de Si/Al igual a 9,0 nos testes de estabilidade ter se mostrado, a priori, inferior ao de outros sólidos, ainda não se pode tirar uma conclusão definitiva porque aquela zeólita foi submetida, durante os referidos ensaios, a uma temperatura maior do que a dos outros materiais (maior em 150°C , pelo menos).

Os resultados obtidos neste trabalho também mostraram que, apesar de os sólidos à base de peneiras moleculares terem apresentado atividades catalíticas de metal de transição inferiores às dos catalisadores à base de vanádia-titânia em um amplo domínio de temperaturas, eles podem compensar este fato através da incorporação e distribuição de uma maior quantidade de espécies ativas ao longo de suas elevadas áreas superficiais.

No que tange a aspectos de interesse ambiental, a incorporação do íon vanadila aos sólidos porosos que foram pesquisados neste estudo não requereu o emprego concomitante de metais pesados como molibdênio ou tungstênio. Catalisadores comerciais $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ têm as suas atividades catalíticas consideravelmente diminuídas pela remoção do Mo ou W.

Finalmente, de acordo com o conjunto de testes realizados nesta investigação e sem levar em conta o desempenho por atividade do metal de transição, ressalta-se que a zeólita VO-ZSM-5 (II) destacou-se como o melhor catalisador para a redução catalítica seletiva do NO com amônia, na faixa 350°C – 500°C, superando, nas condições dos testes, o V₂O₅-WO₃/TiO₂ que foi preparado (semelhante a um tipo comercial).

Sugestões para Futuros Trabalhos

Como sugestões para futuros trabalhos, pode-se citar:

- realizar testes de estabilidade (térmica, hidrotérmica e na presença de enxofre) de longa duração (envolvendo vários dias) com a zeólita VO-ZSM-5 (II) e com catalisadores comerciais $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ou $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$, a fim de avaliar as características de estabilidade da VO-ZSM-5 (II) de uma forma mais aprofundada;
- melhorar as condições de preparação dos materiais VO-Si-Al-MCM-41 e VO-BETA, buscando incorporar uma quantidade maior de vanádio com o objetivo de melhorar o desempenho deles frente à RCS-NH₃ do NO;
- avaliar a acidez dos catalisadores através da técnica da espectrometria no infravermelho da piridina adsorvida e correlacioná-la com o desempenho catalítico na RCS-NH₃ do NO;
- introduzir íons vanadila em outras estruturas zeolíticas e testar os catalisadores preparados na reação em foco (incluindo ensaios de estabilidade);
- introduzir íons vanadila em argilas pilarizadas e avaliar os materiais resultantes na reação em foco (incluindo ensaios de estabilidade);
- estudar a influência da concentração de oxigênio na atividade catalítica dos materiais na RCS-NH₃ do NO.

Referências Bibliográficas

1. PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, P. Catalytic removal of NO. *Catalysis Today*, v. 46, p. 233-316, 1998.
2. FORZATTI, P. Present status and perspective in de-NO_x SCR catalysis. *Applied Catalysis A: General*, v. 222, p. 221-236, 2001.
3. LIETTI, L.; NOVA, I.; FORZATTI, P. Selective catalytic reduction (SCR) of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-WO₃ and V₂O₅-MoO₃ catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 11-12, p. 111-122, 2000.
4. ARMOR, J. N. Environmental catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 1, p. 221-256, 1992.
5. BOSCH, H.; JANSSEN, F. Catalytic reduction of nitrogen oxides – A review on the fundamentals and technology. *Catal. Today*, v. 2, p. 369-521, 1988.
6. JANSSEN, F.; MEIJER, R. Quality control of DENO_x catalysts: performance testing, surface analysis and characterization of DENO_x catalysts. *Catalysis Today*, v. 16, p. 157-185, 1993.
7. BAIK, J. H. et al. Control of NO_x emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea. *Topics in Catalysis*, v. 30-31, p. 37-41, 2004.
8. BAUERLE, G. L.; WU, S. C.; NOBE, K. Parametric and durability studies of NO_x reduction with NH₃ on V₂O₅ catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 17, n. 2, p. 117-122, 1978.

9. SHIKADA, T. et al. Reduction of nitric oxide with ammonia on vanadium oxide catalysts supported on homogeneously precipitated silica-titania. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 20, p. 91-95, 1981.
10. PEARSON, I. M. et al. "Chemical mixed" catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, v. 22, p. 381-382, 1983.
11. MURAKAMI, Y. et al. **Preparation of catalysts III: scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts (studies in surface science and catalysis.** Amsterdam: Elsevier Science Publishing Company, 1983. 854p.
12. AMIRIDIS, M. D. et al. Reactivity of V_2O_5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 : influence of vanadia loading, H_2O and SO_2 . *Journal of Catalysis*, v. 161, p. 247-253, 1996.
13. LIETTI, L.; FORZATTI, P. Temperature programmed desorption/reaction of ammonia over V_2O_5/TiO_2 De- NO_x ing catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 147, p. 241-249, 1994.
14. WACHS, I. E. et al. Selective catalytic reduction of NO with NH_3 over supported vanadia catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 161, p. 211-221, 1996.
15. KASAOKA, S.; SASAOKA, E.; IWASAKI, H. Vanadium oxides (V_2O_x) catalysts for dry-type and simultaneous removal of sulfur oxides and nitrogen oxides with ammonia at low temperature. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 62, n. 4, p. 1226-1232, 1989.
16. WACHS, I. E. et al. The selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 over titania supported rhenium oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 160, p. 322-325, 1996.
17. DUFFI, B. L. et al. Isotopic labeling studies of the effects of temperature, water, and vanadia loading on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over vanadia-titania catalysts. *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 7153-7161, 1994.

18. OZKAN, U. S.; CAI, Y.; KUMTHEKAR, M. W. Investigation of the reaction pathways in selective catalytic reduction of NO with NH₃ over V₂O₅ catalysts: isotopic labeling studies using ¹⁸O₂, ¹⁵NH₃, and ¹⁵N¹⁸O. *Journal of Catalysis*, v. 149, p. 390-403, 1994.

19. SCHNEIDER, H. et al. In situ diffuse reflectance FTIR study of the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadia-titania aerogels. *Journal of Catalysis*, v. 147, p. 5-14, 1994.

20. DUMESIC, J. A. et al. Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania. *Journal of Catalysis*, v. 163, p. 409-417, 1996.

21. KOMATSU, T. et al. Kinetics studies of reduction of nitric oxide with ammonia on Cu²⁺-exchanged zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 148, p. 427-437, 1994.

22. IWAMOTO, M. et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem.*, v.95, n. 9, p. 3727-3730, 1991.

23. WANG, W.; HWANG, S.-J. Effects of the pretreatment of Cu-Y zeolite catalysts on the reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl. Catal. B*, v. 5, p. 187-197, 1995.

24. WARK, M. et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadium-containing zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 48-61, 1998.

25. LIU, C.-C.; TENG, H. Cu/MCM-41 for selective catalytic NO reduction with NH₃ — comparison of different Cu-loading methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, p. 69-77, 2005.

26. SCHACHT, P. et al. Characterization of hydrothermally treated MCM-41 and Ti-MCM-41 molecular sieves. *Catalysis Today*, v. 98, p. 115-121, 2004.

27. KHOLDEEVA, O. A. et al. A new mesoporous titanium-silicate Ti-MMM-2: a highly active and hydrothermally stable catalyst for H₂O₂-based selective oxidations. *Catalysis Today*, v. 91-92, p. 205-209, 2004.

28. LEE, D.-K.; KIM, S.-C. Selective catalytic reduction of NO with ammonia on titania pillared clays. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, p. 2973-2980, 2004.
29. CHMIELARZ, L. et al. Selective reduction of NO with NH₃ over pillared clays modified with transition metals. *Catalysis Today*, v. 90, p. 43-49, 2004.
30. SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous catalysis in industrial practice**. 2.ed. Malabar: Krieger Publishing Company, 1996. 554p.
31. CHENG, C.-F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 93, p. 193-197, 1997.
32. THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and practice of heterogeneous catalysis**. 1.ed. New York: VCH, 1997. 669p.
33. WALLIN, M. et al. Selective catalytic reduction of NO_x over H-ZSM-5 under lean conditions using transient NH₃ supply. *Topics in Catalysis*, v. 30-31, p. 107-113, 2004.
34. SCHWIDDER, M. et al. The role of Brønsted acidity in the SCR of NO over Fe-MFI catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, p. 124-133, 2008.
35. WU, Z.; JIANG, B.; LIU, Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 79, p. 347-355, 2008.
36. LIU, Z. et al. A comparative study of the role of the support on the behaviour of iron based ammonia SCR catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 104, p. 159-170, 2007.
37. ANSTROM, M.; DUMESIC, J. A.; TOPSØE, N.-Y. Theoretical insight into the nature of ammonia adsorption on vanadia-based catalysts for SCR reaction. *Catalysis Letters*, v. 78, n. 1-4, p. 281-289, 2002.

38. LONG, R. Q.; YANG, R. T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Fe³⁺-exchanged TiO₂-pillared clay catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 186, p. 254-268, 1999.
39. GARCÍA-BORDEJÉ, E. et al. Vanadium supported on carbon-coated monoliths for the SCR of NO at low temperatura: effect of pore structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 50 p. 235-242, 2004.
40. VAN BEKKUM, H. et al. **Introduction to zeolite science and practice**. 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 2001. 1062p. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137).
41. CHEN, X. et al. Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials *Catalysis Letters*, v. 44, n. 1-2, p. 123-128, 1997.
42. ATES, A. Characteristics of Fe-exchanged natural zeolites for the decomposition of N₂O and its selective catalytic reduction with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 76, p. 282-290, 2007.
43. GIAKOUMELOU, I. et al. Molecular structure and catalytic activity of V₂O₅/TiO₂ catalysts for the SCR of NO by NH₃: in situ Raman spectra in the presence of O₂, NH₃, NO, H₂, H₂O, and SO₂. *Journal of Catalysis*, v. 239, p. 1-12, 2006.
44. KUŚTROWSKI, P. et al. VO_x supported SBA-15 catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in the presence of N₂O. *Catalysis Today*, v. 114, p. 307-313, 2006.
45. BASTON, E. P. **Catalisadores à base de Mo, NiMo e CoMo suportados sobre γ -alumina ou Al-MCM-41: avaliação na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno**. 2007. 129p. Dissertação (Mestrado em reatores químicos heterogêneos e catálise) – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 2007.
46. POLUENTES. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp>. Acesso em: 16 set. 2009.

47.FUNCIONAMENTO DO BLUE TEC. Disponível em: <[http://www.mercedes-benz.pt/content/portugal/mpc/mpc_portugal_website/ptng/home_mpc/truck/home/new_trucks/showroom_by_model/atego/Blue Tec/Technology.0003.html](http://www.mercedes-benz.pt/content/portugal/mpc/mpc_portugal_website/ptng/home_mpc/truck/home/new_trucks/showroom_by_model/atego/Blue%20Tec/Technology.0003.html)>.

Acesso em: 17 set. 2009.

Cálculos Relativos à Preparação dos Materiais

Catalisador V₂O₅-WO₃/TiO₂

CÁLCULO DAS MASSAS DE PRECURSORES A SEREM IMPREGNADAS AO SUPORTE

Foi tomada uma massa do suporte igual a 3,00 g. Assim,

V₂O₅-WO₃/TiO₂

$$\frac{m_{WO_3}}{m_{WO_3} + m_{V_2O_5} + 3} = \frac{9}{100} \quad (I)$$

$$\frac{m_{V_2O_5}}{m_{V_2O_5} + m_{WO_3} + 3} = \frac{0,8}{100} \quad (II)$$

$$m_{WO_3} + m_{V_2O_5} + 3 \equiv X \quad (III)$$

Substituindo (III) em (I), resulta

$$\frac{m_{WO_3}}{X} = \frac{9}{100} \Rightarrow X = \frac{100}{9} m_{WO_3} \quad (IV)$$

Substituindo (IV) em (II),

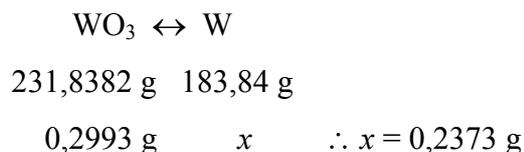
$$\frac{m_{V_2O_5}}{\left(\frac{100}{9}\right)m_{WO_3}} = \frac{0,8}{100} \Rightarrow m_{V_2O_5} = \frac{0,8}{9} m_{WO_3}$$

Substituindo a última igualdade em (II), vem que

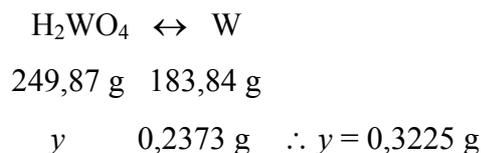
$$\frac{\frac{0,8}{9}m_{WO_3}}{\frac{0,8}{9}m_{WO_3} + m_{WO_3} + 3} = \frac{0,8}{100} \Rightarrow \frac{0,8m_{WO_3}}{0,8m_{WO_3} + 9m_{WO_3} + 27} = \frac{0,8}{100} \Rightarrow \frac{100m_{WO_3}}{9,8m_{WO_3} + 27} = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 90,2m_{WO_3} = 27 \Rightarrow m_{WO_3} = 0,2993 \text{ g de } WO_3.$$

Massa de tungstênio:



Massa do reagente disponível (H_2WO_4):

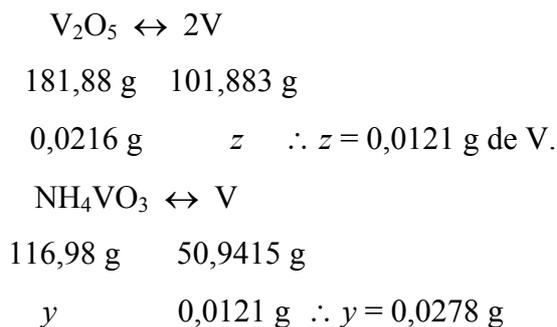


Cálculo da massa de metavanadato de amônio a ser pesada:

$$m_{WO_3/TiO_2} = m; \quad m_{V_2O_5} = x \quad \%V_2O_5 = 0,8\% \text{ m/m}$$

$$\frac{0,8}{100} = \frac{x}{m+x} \Rightarrow x = 0,8\%m + 0,8\%x \Rightarrow x = \frac{0,8}{99,2}m$$

$m = 2,6776 \text{ g}$ (massa real obtida de WO_3/TiO_2 após a calcinação, transferências etc.); logo, $x = 0,0216 \text{ g}$ de V_2O_5 . Continuando o cálculo,



Catalisador V₂O₅/TiO₂

CÁLCULO DAS MASSAS DE PRECURSORES A SEREM IMPREGNADAS AO SUPORTE

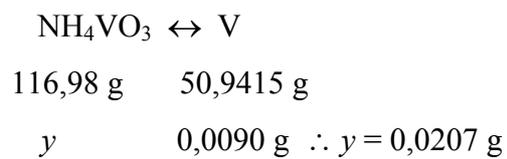
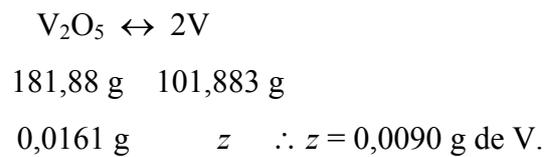
Foi tomada uma massa do suporte igual a 2,00 g. Assim,

V₂O₅/TiO₂

$$\frac{m_{V_2O_5}}{m_{V_2O_5} + 2} = \frac{0,8}{100}$$

$$\therefore m_{V_2O_5} = \frac{1,6}{99,2} = 0,0161\text{g}$$

Massa de vanádio:

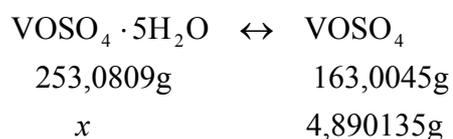


Catalisadores VO-ZSM-5, VO-BETA e VO-Si-Al-MCM-41

PREPARAÇÃO DE SOLUÇÃO ESTOQUE DE SULFATO DE VANADILA

Para o preparo de 1L de Solução Aquosa 0,03 mol/L de VOSO_4 , pode-se escrever (dispondo-se de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow 0,03\text{mol} = \frac{m}{163,0045\text{g/mol}} \Rightarrow m_{\text{VOSO}_4} = 4,890135\text{g}$$



$$\therefore x = 7,5924272\text{g}$$

Para 1L de solução $\Rightarrow m_{\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 7,5924\text{ g}$ (massa a ser pesada).

Assim, cada 100 mL de solução estoque deverá conter 0,7592 g de sulfato de vanadila pentaidratado dissolvido em água desmineralizada.

Catalisadores $V_2O_5/Si-MCM-41$, $Fe_2O_3/Si-MCM-41$ e $CuO/Si-MCM-41$

IMPREGNAÇÃO DA MCM-41 COM ÓXIDOS METÁLICOS

Foram utilizados cerca de 3 g do suporte e o método de impregnação utilizado foi o da impregnação a umidade incipiente.

A meta foi a de preparar catalisadores que apresentassem teor de metal em torno de 2% em peso.

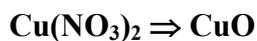
Quando se empregou metavanadato de amônio, ele foi dissolvido em uma solução de ácido oxálico para obter-se uma solução aquosa de impregnação.

Volume de poros da Si-MCM-41 = 0,362 cm³/g

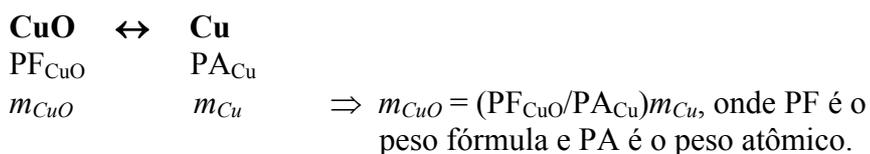
Volume de poros em 3g da Si-MCM-41: $V_T = 3 \times 0,362 = 1,086 \text{ cm}^3$

$V_T \approx 1,09 \text{ cm}^3$ (estimativa do volume das soluções de impregnação a ser gasto)

CÁLCULO DAS QUANTIDADES DE SAIS PRECURSORES QUE DEVEM SER PESADAS (SEM LEVAR EM CONTA A ÁGUA DE HIDRATAÇÃO)



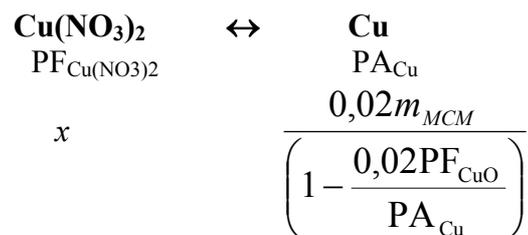
$$2\% = \frac{m_{Cu}}{m_{CuO} + m_{MCM}} \times 100 \quad (I)$$



Substituindo-se esta última igualdade em (I) e desenvolvendo o algebrismo, obtém-se:

$$m_{Cu} = \frac{0,02m_{MCM}}{\left(1 - \frac{0,02PF_{CuO}}{PA_{Cu}}\right)}$$

Logo, a massa do precursor a ser pesada pode ser calculada da seguinte maneira:

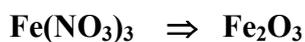


$$\therefore x = m_{Cu(NO_3)_2} = \frac{0,02m_{MCM}}{\left(1 - \frac{0,02PF_{CuO}}{PA_{Cu}}\right)} \times \frac{PF_{Cu(NO_3)_2}}{PA_{Cu}}$$

Assim, para os valores:

$$\begin{aligned} m_{MCM} &= 3 \text{ g} \\ PF_{Cu(NO_3)_2} &= 187,546 \text{ g/mol} \\ PF_{CuO} &= 79,546 \text{ g/mol} \\ PA_{Cu} &= 63,546 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Obtém-se $m_{Cu(NO_3)_2} = 0,1816 \text{ g}$.



$$2\% = \frac{m_{Fe}}{m_{Fe_2O_3} + m_{MCM}} \times 100 \quad (\text{II})$$

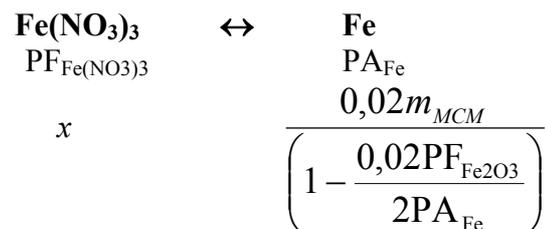


$$m_{Fe_2O_3} \quad m_{Fe} \quad \Rightarrow \quad m_{Fe_2O_3} = \frac{PF_{Fe_2O_3}}{2PA_{Fe}} \times m_{Fe}$$

Logo, substituindo-se esta última igualdade em (II), pode-se estabelecer:

$$m_{Fe} = \frac{0,02m_{MCM}}{\left(1 - \frac{0,02PF_{Fe_2O_3}}{2PA_{Fe}}\right)}$$

E a massa do precursor a ser pesada será de

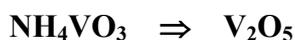


$$\therefore x = m_{Fe(NO_3)_3} = \frac{0,02m_{MCM}}{\left(1 - \frac{0,02PF_{Fe_2O_3}}{2PA_{Fe}}\right)} \times \frac{PF_{Fe(NO_3)_3}}{PA_{Fe}}$$

Assim, para os valores:

$$\begin{aligned} m_{MCM} &= 3 \text{ g} \\ PF_{Fe(NO_3)_3} &= 241,845 \text{ g/mol} \\ PF_{Fe_2O_3} &= 159,69 \text{ g/mol} \\ PA_{Fe} &= 55,845 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Obtém-se $m_{Fe(NO_3)_3} = 0,2675 \text{ g}$.



$$2\% = \frac{m_V}{m_{V_2O_5} + m_{MCM}} \times 100 \text{ (III)}$$

De modo análogo ao ferro, pode-se escrever:

$$m_{NH_4VO_3} = \frac{0,02m_{MCM}}{\left(1 - \frac{0,02PF_{V_2O_5}}{2PA_V}\right)} \times \frac{PF_{NH_4VO_3}}{PA_V}$$

Assim, para os valores:

$$m_{MCM} = 3 \text{ g}$$

$$PF_{\text{NH}_4\text{VO}_3} = 116,9415 \text{ g/mol}$$

$$PF_{\text{V}_2\text{O}_5} = 181,883 \text{ g/mol}$$

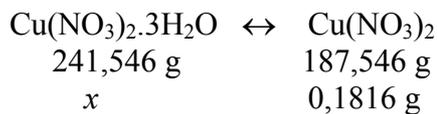
$$PA_V = 50,9415 \text{ g/mol}$$

$$\text{Obtém-se } m_{\text{NH}_4\text{VO}_3} = 0,1428 \text{ g.}$$

CORREÇÃO DAS MASSAS DOS SAIS PRECURSORES PARA INCLUIR A ÁGUA DE HIDRATAÇÃO

$$\text{Cu(NO}_3)_2 = 0,1816 \text{ g (massa calculada anteriormente)}$$

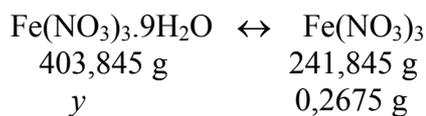
$$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = x$$



$m_{\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 0,2339 \text{ g}$
--

$$\text{Fe(NO}_3)_3 = 0,2675 \text{ g (massa calculada anteriormente)}$$

$$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = y$$



$m_{\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,4467 \text{ g}$
--

Conceitos de Conversão de NO

O conceito de conversão pode variar de uma referência bibliográfica para outra, de sorte que é desejável definir claramente como tal conceito é entendido neste trabalho. Isto é feito a seguir.

CONVERSÃO DE NO (χ)

$$\chi = \frac{(\text{Mols de NO que Entram no Reator} - \text{Mols de NO que Saem do Reator}) \times 100}{\text{Mols de NO que Entram no Reator}} \quad (\text{I})$$

Na equação acima, χ é dada em percentagem (%), ao passo que os números de mols de NO são medidos por unidade de tempo.

A grandeza χ mede quanto do NO que entrou no reator sofreu alguma transformação química. Na verdade, como o cromatógrafo utilizado neste estudo não separa o NO do NO₂ (e sim mede a quantidade total de NO + NO₂), o conceito de conversão utilizado aqui se refere aos números de mols de NO e de NO₂ que entram e que saem do reator.

O NO quando sai do cilindro que o contém e mistura-se ao gás contendo oxigênio, reage facilmente com este último e produz NO₂ na temperatura ambiente [1]. Forma-se, assim, uma mistura NO + NO₂ que é enviada para o reator. Tanto o NO quanto o NO₂ pode reagir com a amônia para formar N₂ e H₂O – ou pode envolver-se em reações que produzem N₂O [1], além de um poder converter-se no outro na presença de oxigênio. Neste trabalho, não foi detectada a

presença de N₂O em nenhuma condição reacional investigada, de modo que a mistura de NO e NO₂ que entrava no reator decaía na quantidade total de mols em razão da sua conversão parcial ou total em N₂.

Uma vez que cada mol de NO₂ é formado por um mol de NO que sai do cilindro e que se combina com oxigênio, pode-se compreender que a conversão da mistura NO + NO₂ em N₂ representa, em última análise, a conversão global em N₂ do NO que sai do cilindro (NO alimentado ao sistema).

Desta forma, pode-se estabelecer as seguintes definições:

CONVERSÃO TOTAL DE NO (χ_T)

$$\chi_T = \frac{(\text{Mols de NO que Saem do Cilindro} - \text{Mols de NO que Saem do Reator}) \times 100}{\text{Mols de NO que Saem do Cilindro}} \quad (\text{II})$$

CONVERSÃO DE NO A N₂ (χ_N)

$$\chi_N = \frac{(\text{Mols de NO} + \text{NO}_2 \text{ que Entram no Reator} - \text{Mols de NO} + \text{NO}_2 \text{ que Saem do Reator}) \times 100}{\text{Mols de NO} + \text{NO}_2 \text{ que Entram no Reator}} \quad (\text{III})$$

χ_T e χ_N estão dadas em percentagem (%). Como já foi dito, o cromatógrafo utilizado não separa o NO do NO₂, medindo a quantidade total de NO + NO₂. Assim sendo, neste trabalho, não foi possível mensurar χ_T , enquanto que a equação apresentada acima para o cálculo de χ_N mostrou-se adequada para o uso com os dados das análises cromatográficas que foram realizadas e permitiu o cálculo daquela grandeza.

**APÊNDICE
C**

Resultados do Segundo Grupo de Testes

Data do Teste: 20/08/2007

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de $V_2O_5-WO_3/TiO_2$

OBSERVAÇÃO: A amostra apresentou uma leve mudança de cor após o teste.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1387770	1208	0
	0	1386570	0	0
	0	1387311	0	0
250	0	1376625	0	0
	0	1375771	0	0
	0	1376996	0	0
300	0	1372249	1663	0
	0	1372789	1732	0
	0	1374065	1338	0
350	0	1357040	13950	0
	0	1356546	14697	0
	0	1357037	15010	0
400	0	1339644	37743	0
	0	1339974	39268	0
	0	1340802	37752	0
450	0	1293374	67096	0
	0	1292580	67296	0
	0	1293861	69195	0
500	0	1264880	76583	0
	0	1264118	76517	0
	0	1264567	78290	0
550	0	1260412	72581	0
	0	1260182	71528	0
	0	1261355	72130	0
600	0	1261888	75722	0
	0	1261952	74981	0
	0	1263227	75572	0
650	0	1262880	80239	1322
	0	1264663	79714	2122
	0	1264405	79117	2332
39	0	1369193	0	0

Data do Teste: 26/02/2008

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de V₂O₅/TiO₂

OBSERVAÇÃO: A amostra praticamente não mudou de cor após os testes.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	762801	9000	0
	0	763615	10374	0
	0	944600	11782	0
	0	1220963	11523	0
250	0	1225345	8321	0
	0	1227872	7309	0
	0	1228218	10254	0
300	0	1230452	9029	0
	0	1231608	10032	0
	0	1228796	11208	0
350	0	1229863	11410	0
	0	1231579	10254	0
	0	1235879	13844	0
400	0	1235366	14982	0
	0	1227158	14782	0
	0	1203380	27638	0
450	0	1196624	28073	0
	0	1195208	27458	0
	0	1158367	59244	0
500	0	1155612	60115	0
	0	1160403	62038	0
	0	1125405	95441	0
550	0	1129671	96217	0
	0	1133390	97592	0
	0	1121918	107932	0
600	0	1122549	106336	0
	0	1120935	106038	0
	0	1101011	96899	4353
650	0	1100337	92906	5066
	0	1102507	91782	4946
	0	1241047	6500	0
90				

Data do Teste: 21/08/2007

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de VO-ZSM5 (Obtida da Troca em Três Estágios Entre HZSM5 e VOSO₄)

OBSERVAÇÃO: A amostra mudou de cor após o teste, passando de azulada para branca.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1405549	1197	0
	0	1410363	0	0
	0	1412890	0	0
250	0	1471069	3317	0
	0	1512715	2387	0
	0	1532004	1361	0
300	0	1663552	22551	0
	0	1731714	21535	0
	0	1762799	20696	0
350	0	1823738	74261	0
	0	1897581	53830	0
	0	1901755	51327	0
400	0	1990712	81884	0
	0	2095688	57298	0
	0	2120400	48979	0
450	0	2193067	65413	0
	0	2282682	44268	0
	0	2261348	43339	0
500	0	2303530	44168	0
	0	2357388	39132	0
	0	2346900	39578	0
550	0	2405391	38837	0
	0	2478483	34405	0
	0	2471800	37240	0
600	0	2517140	30859	0
	0	2588395	27505	0
	0	2579937	27090	0
650	0	2616469	26338	0
	0	2674162	24891	0
	0	2710276	25746	0
60	0	1382913	0	0

Data do Teste: 19/08/2007

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de VO-BETA (Si/Al = 9,0)

OBSERVAÇÃO: A amostra mudou de cor após o teste, passando de esverdeada para branca.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1366465	1014	0
	0	1366039	0	0
	0	1362060	0	0
250	0	1343399	1314	0
	0	1350367	1063	0
	0	1354087	1139	0
300	0	1335807	2129	0
	0	1348229	1803	0
	0	1351158	1319	0
350	0	1332843	7807	0
	0	1347036	2132	0
	0	1351668	10182	0
400	0	1334210	10733	0
	0	1344069	9651	0
	0	1351322	2542	0
450	0	1337282	11068	0
	0	1347454	9111	0
	0	1350956	10552	0
500	0	1335341	18160	0
	0	1343999	17943	0
	0	1347966	16591	0
550	0	1311012	35050	0
	0	1326218	33613	0
	0	1331950	33591	0
600	0	1309435	49688	0
	0	1317152	48887	0
	0	1320690	47202	0
650	0	1289865	71467	0
	0	1288518	71756	0
	0	1288379	73205	0
50	0	1387287	0	0

Data do Teste: 19/08/2007

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de VO-BETA (Si/Al = 12,5)

OBSERVAÇÃO: A amostra mudou de cor após o teste, passando de esverdeada para branca.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1380117	1081	0
	0	1373895	0	0
	0	1375009	0	0
250	0	1362941	0	0
	0	1370352	0	0
	0	1373756	0	0
300	0	1360324	1129	0
	0	1370146	0	0
	0	1375247	0	0
350	0	1359390	2418	0
	0	1370907	2020	0
	0	1372640	2061	0
400	0	1346813	6719	0
	0	1356101	5490	0
	0	1362910	4429	0
450	0	1332389	21681	0
	0	1351397	21050	0
	0	1360712	22461	0
500	0	1312754	49571	0
	0	1324769	48709	0
	0	1327118	47127	0
550	0	1265187	81657	0
	0	1280287	79582	0
	0	1287922	78622	0
600	0	1255114	93914	2226
	0	1277332	90786	1373
	0	1290472	88201	1521
650	0	1285077	87937	4371
	0	1290597	86967	4150
	0	1290901	86454	4588
54	0	1405857	0	0

Data do Teste: 18/08/2007

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de V_2O_5 /MCM-41

OBSERVAÇÃO: A amostra mudou de cor após o teste, passando de amarelada para branca.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1369021	8674	0
	0	1360153	1253	0
	0	1360010	0	0
250	0	1357279	0	0
	0	1358539	0	0
	0	1358432	0	0
300	0	1344975	11220	0
	0	1346262	11704	0
	0	1347926	9079	0
350	0	1331030	24962	0
	0	1334277	23650	0
	0	1335620	21835	0
400	0	1287857	56858	0
	0	1295665	51789	0
	0	1301107	49362	0
450	0	1255038	79977	0
	0	1275108	69909	0
	0	1286051	63050	0
500	0	1261964	82536	0
	0	1278721	70767	0
	0	1286172	67156	0
550	0	1256040	89176	0
	0	1259422	88307	0
	0	1260594	87624	0
600	0	1245541	84587	5248
	0	1246242	84476	5326
	0	1246700	84071	7460
650	0	1239353	81324	8957
	0	1237906	79087	9366
	0	1237220	79423	9891
80	0	1374614	0	0

Data do Teste: 17/08/2007

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de Fe_2O_3 /MCM-41

OBSERVAÇÃO: A amostra não mudou de cor após o teste.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1343234	0	0
	0	1350454	0	0
	0	1343993	0	0
250	0	1342304	0	0
	0	1344348	0	0
	0	1345445	0	0
300	0	1344314	0	0
	0	1345482	0	0
	0	1346417	0	0
350	0	1339080	3067	0
	0	1340934	10488	0
	0	1340964	10930	0
400	0	1331148	23368	0
	0	1332029	25489	0
	0	1334166	24653	0
450	0	1286483	57177	0
	0	1288349	57785	0
	0	1288611	58112	0
500	0	1241028	89309	0
	0	1243003	90110	0
	0	1244422	89083	0
550	0	1221948	78735	8702
	0	1222149	78772	9497
	0	1224483	79044	9355
600	0	1208105	73976	11651
	0	1210551	73631	12276
	0	1212570	73608	11697
650	0	1202732	69813	14942
	0	1206006	69535	13628
	0	1208585	71168	13443
81	0	1365662	0	0

Data do Teste: 18/08/2007

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de CuO/MCM-41

OBSERVAÇÃO: A amostra quase não mudou de cor após o teste.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1375160	1352	0
	0	1369924	1009	0
	0	1367278	0	0
250	0	1360955	1481	0
	0	1362222	8794	0
	0	1362489	1448	0
300	0	1342289	20032	0
	0	1342337	20426	0
	0	1343186	22916	0
350	0	1284240	74276	0
	0	1291815	71585	0
	0	1295750	69256	0
400	0	1328211	81095	0
	0	1337363	81471	0
	0	1272566	82582	0
450	0	1308522	79249	0
	0	1308221	80935	0
	0	1312973	81157	0
500	0	1421540	75335	0
	0	1449118	73759	0
	0	1459068	74746	0
550	0	1552998	72501	0
	0	1548637	72972	0
	0	1533580	74659	0
600	0	1617365	74932	0
	0	1516618	76162	0
	0	1445357	81184	0
650	0	1519698	79564	0
	0	1530283	79968	0
	0	1523197	79148	0
60	0	1364767	0	0

Data do Teste: 27/02/2008

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de VO-ZSM5 (Obtida da Troca em Três Estágios Entre NaZSM5 e VOSO₄)

OBSERVAÇÃO: A amostra ficou mais clara após os testes.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1298482	15124	0
	0	1284049	12011	0
	0	1282154	10745	0
250	0	1251365	12634	0
	0	1255441	11854	0
	0	1259143	11355	0
300	0	1211039	17297	0
	0	1259881	14277	0
	0	1252567	13464	0
350	0	1224365	33793	0
	0	1237636	35065	0
	0	1238903	36077	0
400	0	1194145	63821	0
	0	1192452	69934	0
	0	1190787	73189	0
450	0	1153242	94631	0
	0	1166209	91654	0
	0	1167213	90125	0
500	0	1157151	98232	0
	0	1162135	94935	0
	0	1165365	93284	0
550	0	1153877	101676	0
	0	1153228	98922	0
	0	1156537	98990	0
600	0	1143055	106419	0
	0	1142749	106679	0
	0	1141134	107061	0
650	0	1136712	106049	0
	0	1136469	107223	0
	0	1135431	106634	0
53	0	1232272	1078	0

Data do Teste: 26/02/2008

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de VO-(Al,Si)-MCM-41 (Si/Al =20)

OBSERVAÇÃO: A amostra apresentou mudança de cor após o teste, ficando esbranquiçada.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1228519	9223	0
	0	1228459	6748	0
	0	1227108	6448	0
	0	1219455	8647	0
250	0	1221692	7137	0
	0	1223026	1930	0
	0	1218124	9919	0
300	0	1220729	1894	0
	0	1219761	7167	0
	0	1216000	9483	0
350	0	1218425	2213	0
	0	1217989	2135	0
	0	1208054	9765	0
400	0	1212547	10772	0
	0	1213319	10885	0
	0	1211911	15451	0
450	0	1209823	18160	0
	0	1207543	20939	0
	0	1163922	54268	0
500	0	1120148	86734	0
	0	1109257	95640	0
	0	1077087	94337	4801
550	0	1075514	88141	6746
	0	1074029	86761	7278
	0	1054558	78489	12392
600	0	1053628	78170	12443
	0	1053743	77956	12059
	0	1048107	75218	12799
650	0	1048688	75910	12982
	0	1051738	77887	12948
	0	1217327	1256	0
52				

Data do Teste: 27/02/2008

Cromatógrafo a Gás GC-17A Shimadzu com as Colunas de Peneira Molecular 13X e de Porapak N em Série, Nesta Ordem

Temperatura das Colunas Cromatográficas: 50°C

Amostra: 100 mg de VO-(Al,Si)-MCM-41 (Si/Al =40)

OBSERVAÇÃO: A amostra ficou mais clara após os testes.

T (°C)	N ₂ O	O ₂	N ₂	NO/NO ₂
	Tempo de Retenção = 6,0 min	Tempo de Retenção = 9,5 min	Tempo de Retenção = 10,5 min	Tempo de Retenção = 12,5 min
	Área do Pico no Cromatograma			
200	0	1422189	11375	0
	0	1426252	8294	0
	0	1430829	8800	0
250	0	1428827	6955	0
	0	1430451	8728	0
	0	1431628	8180	0
300	0	1428490	8941	0
	0	1426273	12240	0
	0	1425637	1177	0
350	0	1421178	10129	0
	0	1421451	12738	0
	0	1419837	1910	0
400	0	1416742	14729	0
	0	1409635	18890	0
	0	1400327	24156	0
450	0	1342969	61265	0
	0	1344260	62411	0
	0	1342218	64832	0
500	0	1307318	79941	0
	0	1304884	80118	0
	0	1301805	80445	0
550	0	1278039	76774	5204
	0	1275416	76670	5607
	0	1273129	75325	5136
600	0	1257081	74708	9469
	0	1254864	73343	8680
	0	1251644	72428	9949
650	0	1237474	70371	12503
	0	1237509	73180	12395
	0	1237147	77518	11345
52				

ANEXO A

Padrão de Difração de Raios X do CuO

Pattern : 48-1548		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Cu O Tenorite, syn / Copper Oxide		2θ	I	h	k	l
		32.509	13	1	1	0
		35.418	37	0	0	2
		35.544	100	1	1	-1
		38.709	99	1	1	1
		38.903	21	2	0	0
		46.260	3	1	1	-2
		48.717	30	2	0	-2
		51.344	1	1	1	2
		53.487	7	0	2	0
		56.743	1	0	2	1
		58.265	10	2	0	2
		61.526	20	1	1	-3
		65.813	10	0	2	2
		66.222	15	3	1	-1
		66.449	1	3	1	0
		67.905	6	1	1	3
		68.125	14	2	2	0
		68.907	1	2	2	-1
		71.683	1	3	1	-2
		72.373	5	3	1	1
		72.944	1	2	2	1
		74.978	6	0	0	4
		75.245	5	2	2	-2
		79.733	1	0	2	3
		80.157	2	2	0	-4
		80.241	1	1	1	-4
		82.362	4	3	1	-3
		83.065	2	2	2	2
		83.568	2	3	1	2
		*83.568	2	4	0	0
		86.533	1	4	0	-2
		86.775	1	2	2	-3
		87.968	1	1	1	4
		88.054	1	1	3	0
		89.790	3	1	3	-1
		91.729	1	1	3	1
		95.565	1	2	0	4
		98.391	1	2	2	3
		*98.391	1	0	2	4
		99.684	2	3	1	3
		101.935	1	4	0	2
		103.357	2	1	1	-5
		103.565	2	2	2	-4
		107.049	2	4	2	0
		109.519	1	1	3	-3
		110.170	3	4	2	-2
		111.191	1	4	0	-4
		113.489	2	1	1	5
		114.060	1	4	2	1
		*114.060	1	3	3	-1
		115.744	1	1	3	3
		116.838	1	5	1	-1
		120.221	1	2	2	4
		120.509	3	3	3	1
		*120.509	3	3	1	-5
Lattice : Monoclinic S.G. : C2/c (15) a = 4.68830 b = 3.42290 c = 5.13190 a/b = 1.36969 c/b = 1.49928		Mol. weight = 79.55 Volume [CD] = 81.22 Dx = 6.505 Beta = 99.51 Z = 4		SAMPLE PREPARATION : Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ was thermally decomposed to form CuO. This was annealed at 1000 C in air for 5 hours. ADDITIONAL PATTERN : To replace 5-661. DATA COLLECTION FLAG: Ambient.		
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30= 66(0.0148,31)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Diffractometer External standard : BaF2		*J. Appl. Crystallogr., volume 24, page 149, (1991) primary reference : Langford, J., Louer, D.		