



UnB - Universidade de Brasília
Instituto de Química - Laboratório de Catálise



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES MESOPOROSOS MODIFICADOS DO TIPO MCM-41

Júnia Chaves Marinho e Silva

Orientadora: Prof. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

**Brasília
Fevereiro - 2009**

UnB - Universidade de Brasília
Instituto de Química - Laboratório de Catálise



JÚNIA CHAVES MARINHO E SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES MESOPOROSOS MODIFICADOS DO TIPO MCM-41

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de mestre em
Química.

Orientadora: Prof. Dr^a. Sílvia Cláudia Loureiro Dias

Brasília
Fevereiro - 2009



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **Júnia Chaves Marinho e Silva**, intitulada “**Preparação e Caracterização de Catalisadores Mesoporosos Modificados do Tipo MCM-41**” apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 09 de fevereiro de 2009.

Prof.^a Dr.^a Silvia Claudia Loureiro Dias
Presidente (IQ/UnB)

Prof.^a Dr.^a Claudia Jorge do Nascimento
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo
Membro Titular (IQ/UnB)

Brasília, 09 de fevereiro de 2009.

“A persistência realiza o
impossível”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pela vida. Agradeço a minha família pelo amor, pela compreensão e por me motivarem a sempre querer mais quando eu penso que não posso. Obrigada mãe pelo amor incondicional, obrigada irmã pela amizade, obrigada pai por sempre acreditar que eu consigo passar nas provas da vida.

Agradeço ao Fillipe pelo amor, por me motivar, apoiar e acompanhar em todos os momentos.

Agradeço a professora Sílvia e ao professor Zeca pelo apoio, conselhos científicos e sugestões feitas no decorrer do trabalho.

Agradeço a toda família LabCat, pelas discussões científicas, momentos de diversão e pelas viagens inesquecíveis.

Agradeço a Capes pela bolsa de mestrado.

RESUMO

A peneira molecular do tipo MCM-41 possui uma estrutura ordenada com mesoporos num retículo hexagonal. Devido a sua elevada área superficial e características morfológicas, a inserção de óxidos metálicos neste tipo de material possibilita a preparação de catalisadores inovadores. O presente trabalho envolve o estudo de métodos de remoção do direcionador da Si-MCM-41, bem como, a preparação e caracterização dos catalisadores CuO/Nb₂O₅/MCM-41 e Ce-MCM-41. A Si-MCM-41 previamente sintetizada foi utilizada para o estudo comparativo de quatro métodos de remoção do direcionador: calcinação direta, em etapas, extração direta com etanol e em série. Os materiais foram caracterizados antes e após o tratamento por DRX, TG/DTG/DTA, FTIR, FT-Raman, MAS RMN de ²⁹Si no estado sólido e área superficial (HR-TG). Os resultados experimentais permitiram concluir que a calcinação em etapas a 300°C/3h e 550°C/3h, produz materiais com maior ordenamento de longo alcance, grupos Si-OH mais estáveis termicamente, maior grau de condensação e área superficial. Os sistemas CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com razão 1:1 (CuO:Nb₂O₅) em massa foram preparados através de impregnação simultânea nos teores 2, 5, 10, 15 e 25% de cada óxido. O direcionador orgânico da MCM-41 foi removido através de calcinação em etapas. Os sólidos resultantes foram caracterizados e aplicados na oxidação de particulados de diesel. A caracterização dos materiais suportados foi realizada através de DRX, FRX, FTIR, FT-Raman, MAS RMN de ²⁹Si no estado sólido, MEV, TG/DTG/DTA e área superficial (HR-TG). Os resultados indicaram que a incorporação de CuO e Nb₂O₅ leva à formação de pequenos cristalitos bem dispersos e uma fase amorfa, respectivamente, para as amostras com baixo teor dos óxidos. Esses cristais aumentam de tamanho conduzindo à formação de fases mistas de CuO-Nb₂O₅ para as amostras com maior teor dos óxidos. Todos os materiais preparados apresentaram considerável atividade para oxidação de particulados de diesel, deslocando o valor da temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) de 622°C para valores mais baixos (514 °C-523 °C). O catalisador mais promissor foi o CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com 25% massa de cada óxido, o qual apresentou uma temperatura inicial de oxidação em 388° C e atividade apreciável em temperaturas tão baixas quanto 450°C. Materiais do tipo Ce-MCM-41 foram preparados através da inserção de Ce(IV) por precipitação e troca iônica do direcionador, nas razões Si/Ce = 25 e 50. Os sólidos resultantes foram caracterizados por DRX, FTIR, isoterma de adsorção de N₂, área superficial específica (BET), MAS RMN de ²⁹Si no estado sólido, análise elementar (CHN) e MEV. Os resultados indicaram que o estado de oxidação do cério incorporado nos materiais mesoporos é (IV). O método de precipitação produziu um material mesoporoso com maior ordenamento de longo alcance, área superficial, porcentagem molar de grupos Si-OH e menor grau de condensação dos grupos silanóis do que os materiais preparados por troca iônica do direcionador. A diminuição da razão Si/Ce de 50 para 25 influencia na homogeneidade do tamanho dos poros dos materiais preparados por troca iônica. O método de troca iônica do direcionador pode ser utilizado como método alternativo para preparação de materiais do tipo Ce-MCM-41.

ABSTRACT

MCM-41 molecular sieves have an ordered mesoporous structure with hexagonal array. Due to their large surface area and morphological characteristics, the insertion of metal oxides in these materials allows the preparation of innovative catalysts. This work deals with the study of template removal methods from Si-MCM-41, as well as, the preparation and characterization of CuO/Nb₂O₅/MCM-41 and Ce-MCM-41 catalysts. Parent Si-MCM-41 was prepared to compare four template removal methods: direct calcination, step calcination, direct and sequential ethanol extractions. These materials were characterized before and after the treatment using XRD, TG/DTG/DTA, FTIR, FT-Raman, solid state ²⁹Si MAS NMR and surface area (HR-TG). The characterization results showed that step calcinations at 300°C/3h and 550°C/3h, generate materials with higher long range order, condensation degree, surface area and the Si-OH groups are more thermally stable. CuO/Nb₂O₅/MCM-41 systems with 1:1 (CuO:Nb₂O₅) mass ratio were prepared by simultaneous impregnation with 2, 5, 10, 15 and 25 mass% loadings of each oxide. The organic template was removed by step calcination. The remaining solids were characterized and applied on the oxidation of diesel particulates. The characterization of the supported materials was carried out by XRD, XRF, FTIR, FT-Raman, solid state ²⁹Si MAS NMR, SEM, TG/DTG/DTA and surface area (HR-TG). The incorporation of CuO and Nb₂O₅ leads to the formation of well-dispersed small crystallites and an amorphous phase, respectively, for the samples with lower oxide loadings. The samples with higher oxide loadings present crystallites with increased sizes, leading to the formation of copper-niobium mixed oxide phases and agglomerates. All the prepared materials presented considerable activity towards the oxidation of diesel particulates, shifting the maximum oxidation temperature (T_{ox}) to lower values (514 °C-523 °C). The most promising catalyst was CuO/Nb₂O₅/MCM-41 with 25 mass% of each oxide, which presented an onset temperature of 388 °C and appreciable activity at temperatures as low as 450 °C. Ce-MCM-41 materials were prepared by the insertion of Ce(IV) through precipitation and ion exchange, with Si/Ce = 25 and 50 ratios. The remaining solids were characterized using XRD, FTIR, adsorption isotherm of nitrogen, specific surface area (BET), solid state ²⁹Si MAS NMR, elemental analysis (CHN) and MEV. The results indicated that the oxidation state of incorporated cerium is (IV). The precipitation method produced mesoporous materials with higher long range order, surface area, molar percentage of Si-OH groups and lower condensation degree than the materials prepared by ion exchange. A decrease on Si/Ce ratio from 50 to 25 affects the pore size homogeneity of the materials prepared by ionic exchange. The ion exchange procedure can be used as alternative method for the preparation of Ce-MCM-41 materials.

Índice

Folha de rosto	i
Folha de aprovação	ii
Folha de citação	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Índice	vii
Lista de abreviatura e acrônimos	x
Lista de tabelas	xi
Lista de figuras	xii

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. Introdução e motivação	2
1.1. Peneiras moleculares mesoporosas do tipo Si-MCM-41	
1.1.1. Origem e características	3
1.1.2. Mecanismos de síntese da Si-MCM-41	4
1.1.3. Retirada do direcionador	7
1.1.4. Métodos de modificação da Si-MCM-41	8
1.1.4.1. Método direto de modificação da Si-MCM-41	9
1.1.4.2. Troca iônica do direcionador	10
1.1.4.3. Impregnação	11
1.2. Particulados de diesel e as estratégias para reduzir e controlar a sua emissão	12
1.3. Catalisadores baseados em Nb ₂ O ₅	16
1.4. Catalisadores baseados em CuO	17
1.5. Catalisadores baseados em CeO ₂	18
1.6. Objetivos e justificativas	19

CAPÍTULO 2 - EXPERIMENTAL

2.1.	Materiais	22
2.2.	Identificação das amostras reagentes	22
2.3.	Síntese e caracterização da Si-MCM-41 preparada por precipitação a temperatura ambiente	23
2.4.	Síntese e caracterização dos catalisadores contendo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	24
2.5.	Síntese e caracterização dos catalisadores Ce-MCM-41 preparados por precipitação a temperatura ambiente	25
2.6.	Síntese e caracterização dos catalisadores Ce-MCM-41 preparados por troca iônica do direcionador	26
2.7.	Técnicas de caracterização das amostras	
2.7.1.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	26
2.7.2.	Difração de raios X (DRX)	27
2.7.3.	Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman)	27
2.7.4.	Ressonância magnética nuclear (MAS RMN de ²⁹ Si)	27
2.7.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	27
2.7.6.	Análises de adsorção/dessorção de N ₂	28
2.7.7.	Fluorescência de Raios X (FRX)	28
2.7.8.	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	28
2.7.9.	Análises térmicas (TG/DTG/DTA)	28
2.7.10.	Medidas da área superficial (HR-TG)	29
2.7.11.	Teste catalítico para oxidação de particulados de diesel	30

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo do efeito do método de remoção do direcionador nas características da Si-MCM-41	32
3.1.1 Difração de raios X	32
3.1.2 Análises Térmicas (TG/DTG)	33
3.1.3 Espectroscopia FT-Raman	36
3.1.4 Espectroscopia FTIR	37
3.1.5 Ressonância Magnética Nuclear MAS RMN de ²⁹ Si	38
3.1.6 Medida da área superficial	41
3.1.7 Efeito do método de remoção do direcionador nas características da Si-MCM-41	42
3.2 Caracterização e aplicação dos catalisadores contendo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	
3.2.1 Fluorescência de raios X	44
3.2.2 Difração de raios X	44
3.2.3 Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)	47
3.2.4 Espectroscopia FTIR	50
3.2.5 Medida da área superficial	52
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura	53
3.2.7 Oxidação catalítica de particulados de diesel	55
3.3 Caracterização dos catalisadores Ce-MCM-41	
3.3.1 Difração de raios X	60
3.3.2 Espectroscopia FTIR	62
3.3.3 Ressonância Magnética Nuclear MAS RMN de ²⁹ Si	64
3.3.4 Análises de adsorção/dessorção de N ₂	66
3.3.5 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	68
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura	70

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

Conclusões	72
Referências bibliográficas	75
Anexos	79

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

BET – Brunauer Emmet Teller
C₁₂TMA – Cloreto de Doceciltrimetilamônio
C₁₆TMA – Cloreto de Cetiltrimetilamônio
CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DRX – Difração de raios X
TG – Termogravimetria
DTA – Análise térmica diferencial
DTG – Termogravimetria derivada
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
FT-Raman – Espectroscopia Raman com transformada de Fourier
FRX – Fluorescência de raios X
HR-TG – High Resolution thermogravimetry
IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction
MAS – Rotação no ângulo mágico (magic angle spinning)
MCM-41 – Mobil Composition of Matter número 41
MCM-48 – Mobil Composition of Matter número 48
MCM-50 – Mobil Composition of Matter número 50
Si-MCM-41 – Mobil Composition of Matter de silício número 41
TEOS – Ortossilicato de etila
Ce-MCM-41 – Mobil Composition of Matter modificada pela inserção de Cério
Nb-MCM-41 – Mobil Composition os Matter modificada pela inserção de Nióbio
ppm – Parte por milhão
PDF – Powder diffraction files
RMN de ²⁹Si – Ressonância magnética nuclear de silício
MEV – Microscopia eletrônica de varredura

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Faixa de diâmetro de poro conforme classificação da IUPAC e exemplos de materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos. ¹⁻⁵	3
Tabela 3.1. Análise quantitativa das curvas de TG-DTG da Si-MCM-41 após vários tratamentos de remoção do direcionador. Os valores foram normalizados para 1g de massa do sólido anidro.	36
Tabela 3.2. Resultados obtidos após a deconvolução dos espectros de RMN-MAS de ²⁹ Si das Si-MCM-41.	41
Tabela 3.3. Valores de área superficial após os diversos tratamentos para remoção do direcionador.	43
Tabela 3.4. Análise elementar dos materiais CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 calcinados.	45
Tabela 3.5. Medidas da área superficial do CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 calcinado a 300°C por 6 horas.	54
Tabela 3.6. Parâmetros térmicos do CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 calcinado a 300°C por 6 horas quando misturado com Printex [®] U.	59
Tabela 3.7. Valor do diâmetro de poro (d ₁₀₀) e parâmetro de cela (a ₀) dos mesoporos Ce-MCM-41 calculados a partir dos difratogramas de raios X.	62
Tabela 3.8. Proporção relativa das áreas do picos de RMN de ²⁹ Si referentes aos diferentes ambientes de Si nas amostras, depois de calcinadas.	67
Tabela 3.9. Valores da área superficial, volume e diâmetro de poro dos diversos materiais Ce-MCM-41.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Sólido mesoporoso MCM-41 com os poros preenchidos com o agente direcionador $C_{16}H_{33}(CH_3)N^+$. ⁶	4
Figura 1.2. Cetiltrimetilamônio, surfactante comumente utilizado na síntese da MCM-41. ⁸	5
Figura 1.3. Representação da formação de micelas em forma de bastões em meio aquoso. ⁹	5
Figura 1.4. Mecanismo proposto iniciado pela fase cristalina para a formação da MCM-41. ¹	6
Figura 1.5. Outro mecanismo proposto para a síntese da MCM-41. ¹⁰	6
Figura 1.6. Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA ⁺ (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição. ¹⁷	10
Figura 1.7. Esquema simplificado mostrando a aparência da estrutura fractal de um material particulado. ²⁸	13
Figura 1.8. Conversor catalítico para particulados. Vista frontal e detalhe da secção transversal. ²⁸	15
Figura 1.9. estrutura do tipo fluorita do CeO_2 . Os átomos vermelhos representam o cério e os átomos azuis o oxigênio. ⁵³	18
Figura 2.1. Sistema montado para a síntese da Si-MCM-41.	25
Figura 3.1. Difrátogramas de raios X da Si-MCM-41: sem calcinar (a), calcinada a 550°C/5h (b) e em etapas (c).	34
Figura 3.2. Curvas de DTG da Si-MCM-41: sem calcinar (a), após extração com etanol/4h (b), após extração em série (c), calcinada a 550°C/6h (d) e calcinada em etapas(e).	35
Figura 3.3. Espectro Raman da Si-MCM-41: sem calcinar (a), após extração com etanol/4h (b) após extração em série (c), após calcinação a 550°C/6h (d) após calcinação e em etapas(e).	37
Figura 3.4. Espectros FTIR da Si-MCM-41: sem calcinar (a); após extração com etanol/4h (b) após extração em série (c); calcinada a 550°C/6h (d) e calcinada em etapas (e).	39
Figura 3.5. Espectros de MAS RMN de ^{29}Si da Si-MCM-41: Sem calcinar (a), calcinada a 550°C/6h (b) calcinada em etapas (c), após 4h de extração com etanol (d) e após extração em série com etanol (e). As linhas verdes representam os picos deconvoluídos dos diversos ambientes de silício.	40
Figura 3.6. Difrátogramas de raios X do $CuO/Nb_2O_5/MCM-41$ com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25 %(e) dos óxidos, antes da calcinação.	46
Figura 3.7. Difrátogramas de Raios X do $CuO/Nb_2O_5/MCM-41$ com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25 %(e) dos óxidos, após calcinação.	47
Figura 3.8. Curvas de DTG do $CuO/Nb_2O_5/MCM-41$ com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25 %(e) dos óxidos, antes da calcinação.	49
Figura 3.9. Curvas de DTG do $CuO/Nb_2O_5/MCM-41$ com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25 %(e) dos óxidos, calcinado a 300 °C por 6 horas.	50

Figura 3.10. Curvas de DTA do CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25 %(e) dos óxidos, calcinado a 300 °C por 6 horas.	51
Figura 3.11. Espectros de FTIR do CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25 %(e) dos óxidos, antes da calcinação.	52
Figura 3.12. Espectros de FTIR do CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25 %(e) dos óxidos, depois da calcinação a 300°C por 6 horas.	53
Figura 3.13. Imagens de MEV da Si-MCM-41 (calcinação em etapas) (a), e dos catalisadores suportados com: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25 %(f) dos óxidos, depois da calcinação a 300°C por 6 horas.	55
Figura 3.14. Curvas de DTG do Printex® U (a) e das misturas 1:20 do Printex® U e: Si-MCM-41 (b), Nb ₂ O ₅ (c) e CuO (d). Os máximos de temperatura (T _{ox}) estão listados para cada material	57
Figura 3.15. Curvas de DTG das misturas 1:20 do Printex® U e de cada catalisador CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25%(e) dos óxidos. Os máximos de temperatura (T _{ox}) estão listados para cada material.	59
Figura 3.16. Difratograma de Raios X da (a)Si-MCM-41 (b) Ce-MCM-41-TI-50 (c) Ce-MCM-41-P-50 (d) Ce-MCM-41-TI-25 (e) Ce-MCM-41-P-25, depois de calcinadas.	62
Figura 3.17. Espectros de FTIR de: (a) Si-MCM-41, (b) Ce-MCM-41-P-50, (c) Ce-MCM-41-P-25, (d) Ce-MCM-41-TI-50, (e) Ce-MCM-41-TI-25, antes da calcinação.	65
Figura 3.18. Espectros de FTIR de: (a) Si-MCM-41 (b) Ce-MCM-41-P-50 (c) Ce-MCM-41-P-25 após calcinação.	65
Figura 3.19. Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si da (a) Si-MCM-41 (b) Ce-MCM-41-P-50 (c) Ce-MCM-41-P-25 (d) Ce-MCM-41-TI-50 (e) Ce-MCM-41-TI-25, depois da calcinação. As linhas verdes representam os picos deconvoluídos dos diversos ambientes de silício.	66
Figura 3.20. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da Ce-MCM-41-P-50 (a), Ce-MCM-41-P-25 (b), Ce-MCM-41-TI-50 (c), Ce-MCM-41-TI-25(d).	69
Figura 3.21. Gráfico demonstrando quantidade de direcionador nos materiais antes da calcinação. Si-MCM-41 tratada refere-se ao material submetido ao aquecimento de 80°C durante 20h em água.	72
Figura 3.22. Imagens de MEV da: Si-MCM-41 (a) Ce-MCM-41-P-50 (b) Ce-MCM-41-P-25 (c) Ce-MCM-41-TI-50 (d) Ce-MCM-41-TI-25, após calcinação.	74

Introdução

1. Introdução e motivação

Tendo em vista a necessidade de um desenvolvimento sustentável, a química deve contribuir no desenvolvimento de produtos e processos mais limpos, os quais reduzam ou eliminem o uso ou a geração de substâncias nocivas.

Os gases de exaustão dos carros e máquinas movidos a diesel liberam compostos nocivos à saúde humana, dentre os quais, os particulados de diesel. A cada dia aumenta a conscientização da população, principalmente dos países desenvolvidos, quanto aos malefícios causados nos animais e no meio ambiente por esse tipo de material. Dessa forma, regulamentações cada vez mais restritivas quanto à eliminação de poluentes, ocasiona uma busca crescente por métodos que propiciem a redução da emissão de material particulado e outros poluentes. A utilização de catalisadores de oxidação para tratamento dos compostos de exaustão é considerada uma das melhores estratégias para este fim.^{1,2}

Atualmente, a preparação de catalisadores com características inovadoras, que possibilitem maior produção de produtos com alto valor agregado e menor produção de produtos secundários ou até mesmo a rápida degradação de produtos não desejáveis, é uma constante.

A catálise pode contribuir tanto na questão econômica quanto na ecológica, e porque não dizer, nas duas concomitantes. Desta forma, a preparação e o estudo das características de novos catalisadores é uma necessidade do mercado.

A Si-MCM-41 é um material mesoporoso que possui grande área superficial. O método utilizado para sintetizá-la tem influência direta nas suas características. A inserção de heteroelementos na Si-MCM-41 ou a impregnação de fases ativas pode ser feita de diversas maneiras e possibilita a preparação de catalisadores com novas propriedades e atividades catalíticas em diversas reações.

1.1. Peneiras moleculares mesoporosas do tipo Si-MCM-41

1.1.1 Origem e características

A MCM-41 (**M**obil **C**omposition of **M**atter) pertence a uma família de peneiras mesoporosas chamada de M41S.³ Esses materiais foram desenvolvidos por pesquisadores da *Mobil Oil Research and Development*, a fim de solucionar problemas de difusão presentes em zeólitas devido aos seus microporos que limitam o uso de moléculas grandes para conversões catalíticas. Enquanto os materiais microporosos possuem poros menores que 2 nm, os materiais mesoporosos possuem poros entre 2 e 50 nm.^{3,4} A tabela 1. 1 apresenta faixa de diâmetro de poros para diversos materiais.

Tabela 1.1. Faixa de diâmetro de poro conforme classificação da IUPAC e exemplos de materiais microporosos, mesoporosos e macroporosos.³⁻⁵

Materiais	Diâmetros de poro
Microporosos Zéolitas Y, β	< 2 nm
Mesoporosos MCM-41, MCM-48, MCM-50	2-50 nm
Macroporosos MCM-9	> 50nm

A família M41S é constituída por materiais mesoporosos com diferentes arranjos. As peneiras MCM-41, MCM-48 e MCM-50 possuem arranjo hexagonal, cúbico e lamelar, respectivamente. A MCM-41 é o membro mais importante desta família e tem sido bastante estudada desde sua criação em 1992.⁴

A peneira molecular MCM-41 (figura 1.1) exhibe uma estrutura ordenada com mesoporos de tamanho ajustável, arranjados num retículo hexagonal, possuindo uma área superficial maior que 700 m²g⁻¹, dependendo

do método e tempo de síntese.^{3,4} Apresenta assim, características promissoras como suporte para catalisadores heterogêneos.⁴

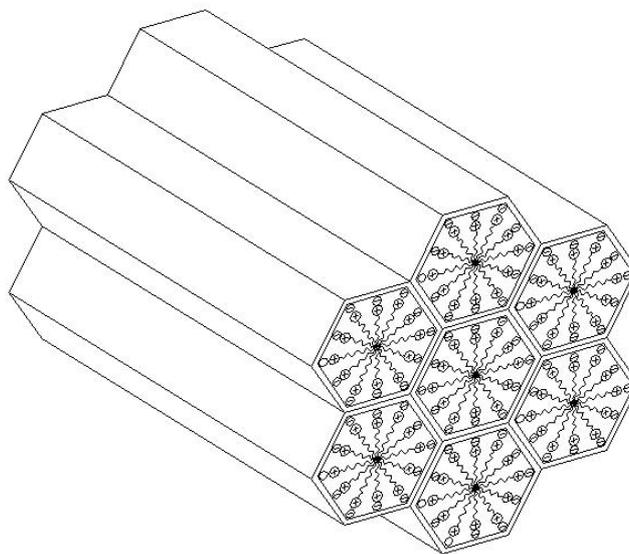


Figura 1.1. Sólido mesoporoso MCM-41 com os poros preenchidos com o agente direcionador $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$.⁶

1.1.2 Mecanismos de Síntese da Si-MCM-41

Atualmente existe uma variedade de procedimentos que podem ser utilizados na síntese da peneira molecular MCM-41 e dois mecanismos principais propõem como esta síntese ocorre. No entanto, nessa ampla variedade de procedimentos existe um aspecto comum, que é a utilização de uma fonte de sílica, um agente mineralizante e de um agente direcionador.⁷ De fato, diferentes fontes de sílica, surfactantes, agentes mineralizantes, razões (silício:metal), tempo e faixa de temperatura podem ser utilizadas dependendo das características esperadas do material a ser preparado.

Como agente direcionador na síntese da MCM-41 comumente são utilizados íons quaternários de amônio com pelo menos uma cadeia alquila longa, geralmente um grupo hexadecila (Figura 1.2).

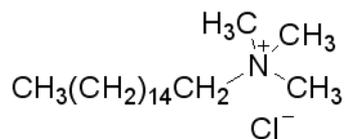


Figura 1.2. Cetiltrimetilamônio, agente direcionador comumente utilizado na síntese da MCM-41.⁸

Neste caso, o surfactante é conhecido como agente direcionador ou agente modelador e funciona como molde da estrutura da MCM-41. Em uma das propostas de mecanismo da síntese da MCM-41, numa primeira etapa, a adição do surfactante à água, em temperatura ambiente, provoca a formação de micelas em forma de esferas. Com o aumento da concentração do surfactante ocorre a formação de micelas em forma de bastões (Figura 1.3). Surfactantes com cadeias alquilas pequenas, como por exemplo cloreto de dodeciltrimetilamônio C₁₂TMAC não formam micelas em forma de bastões estáveis em nenhuma concentração devido a sua maior solubilidade em relação ao cloreto de cetiltrimetilamônio C₁₆TMAC.^{4,9}

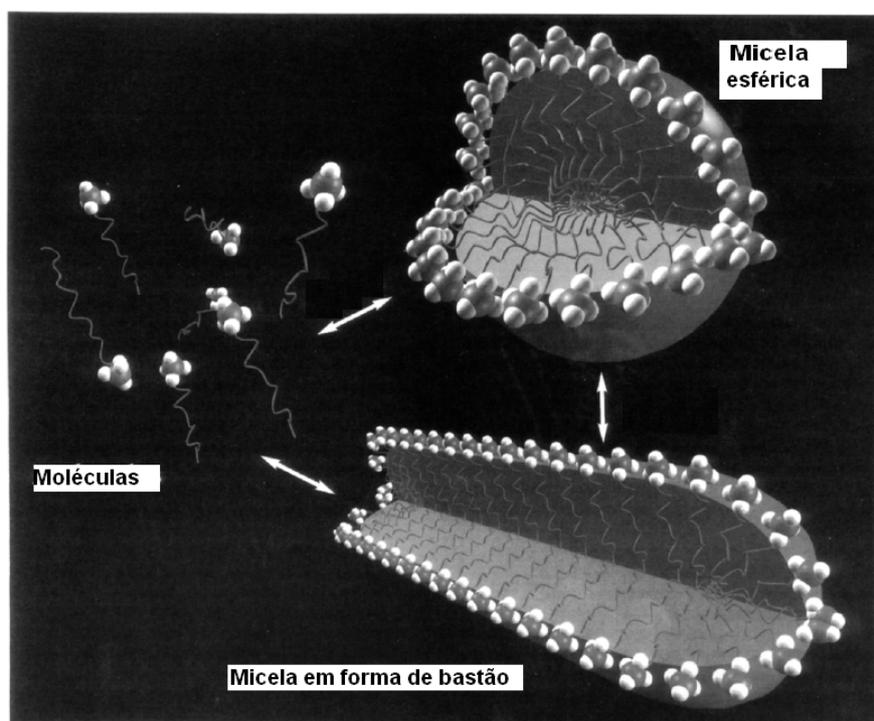


Figura 1.3. Representação da formação de micelas em forma esférica e de bastões em meio aquoso.⁹

Numa segunda etapa desta primeira proposta de mecanismo, ocorre o ordenamento hexagonal dos bastões, produzindo uma estrutura cristalina líquida de forma hexagonal. A etapa posterior é seguida pela incorporação de uma fonte de sílica em volta da estrutura formada pelo surfactante em solução (Figura 1.4).

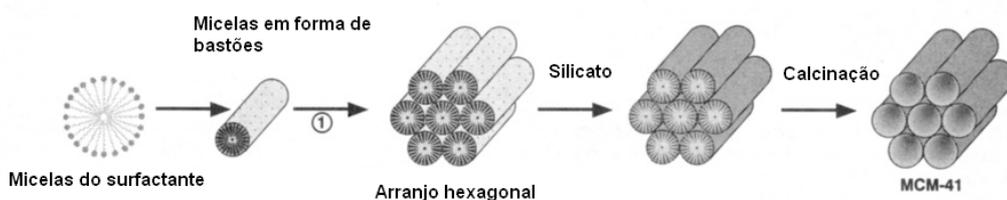


Figura 1.4. Mecanismo proposto iniciado pela fase cristalina para a formação da MCM-41.³

Outro mecanismo provável na formação da MCM-41, não considera a formação da estrutura hexagonal cristalina na primeira etapa, pois após estudos essa estrutura não foi observada inicialmente nos géis de síntese e mesmo assim ocorreu a formação da MCM-41.^{10,11} Segundo essa proposta, a formação da estrutura cristalina líquida seria energeticamente desfavorável devido a repulsões eletrostáticas. Essas repulsões diminuiriam após a formação de uma monocamada de sílica em torno das micelas em forma de bastões, o que permitiria assim, em uma fase posterior à condensação dos íons silanóis e a agregação em estruturas de empacotamento hexagonal como demonstrado na Figura 1.5.¹⁰

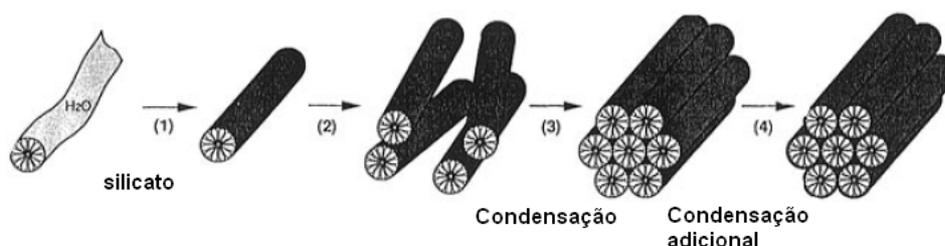


Figura 1.5. Outro mecanismo proposto para a síntese da MCM-41.¹⁰

O segundo mecanismo proposto, no qual ocorre primeiramente a formação de uma monocamada de sílica em torno das micelas é mais coerente por levar em consideração a energia de desestabilização da formação de uma estrutura cristalina líquida hexagonal.

Além da rota de síntese criada em função da natureza eletrostática da interação entre a fase orgânica e a inorgânica, na qual o surfactante é catiônico e a espécie inorgânica aniônica, outras rotas de síntese foram desenvolvidas. Uma das rotas de síntese, considera a condensação entre um surfactante aniônico e uma espécie inorgânica catiônica, e em outra forma o surfactante e a fase inorgânica possuem carga igual, mas são separadas uma da outra por íons pequenos como Na^+ ou K^+ .¹¹

Segundo alguns estudos, o tempo de síntese tem relação direta com a estabilidade do material, ou seja, em tempos de síntese curtos o material obtido não seria estável como consequência de um pequeno número de espécies silicato condensadas. Tempos de síntese longos e altas temperaturas aumentam a proporção de grupos silanóis condensados.⁴

1.1.3 Retirada do direcionador

Depois que a Si-MCM-41 é sintetizada, seus mesoporos estão preenchidos com o agente direcionador, o qual constitui aproximadamente 50% em massa do material.¹² As propriedades superficiais e porosas da Si-MCM-41 são muito importantes na catálise, sendo que a separação entre o agente direcionador e a estrutura de silício é uma etapa necessária para se adquirir a estrutura porosa. O direcionador pode ser removido por repetidas lavagens com solvente orgânico e/ou água ou mesmo através da calcinação do material.

O método de remoção do direcionador escolhido tem influência em várias características morfológicas da Si-MCM-41, tais como, área superficial, porcentagem de grupos silanóis e ordenamento de longo alcance.¹³⁻¹⁵ A remoção do direcionador é feita comumente através da calcinação do material a uma temperatura de 550°C, pois a uma temperatura maior, ocorre grande formação de grupos siloxanos devido a desidroxilação da superfície

da Si-MCM-41.¹⁴ Esse método pode ocasionar o colapso da estrutura em materiais com baixa estabilidade térmica e diminuição da área superficial devido à sinterização das partículas do material.^{12,14}

Outro método de remoção do direcionador é a extração por solventes utilizada para evitar os efeitos danosos que podem ser ocasionados na remoção por calcinação. Como alternativa aos solventes, Gomes et al. utilizaram metanol modificado pela adição de CO₂ supercrítico e obtiveram a remoção do direcionador em menor tempo devido às propriedades apresentadas pelo fluido supercrítico, como baixa viscosidade e alta difusão.¹² A remoção também pode ser feita através da utilização de um reator de microondas, o qual permite uma rápida remoção do agente direcionador.¹⁵

Do ponto de vista da preparação de catalisadores é necessário ter em mente todas as características esperadas do material mesoporoso a ser preparado, de tal maneira que seja feita uma escolha criteriosa do método adequado de remoção do direcionador, aumentando assim as chances de sucesso na preparação do material.

1.1.4 Métodos de Modificação da Si-MCM-41

A aplicação da MCM-41 de silício como suporte, adsorvente ou como catalisador é limitada devido ao fato deste material possuir uma estrutura neutra.¹¹ A fim de aperfeiçoar o potencial catalítico da Si-MCM-41 e produzir novos catalisadores, muitos pesquisadores têm modificado esta peneira mesoporosa de sílica através da inserção de heteroelementos, comumente íons de metais de transição trivalentes ou tetravalentes na estrutura e/ou na superfície dos poros do material, dependendo do método de síntese empregado.

As modificações dos materiais mesoporosos podem ser efetuadas por diversos métodos, dentre os quais, os métodos indiretos (também conhecidos como pós-síntese), tais como, impregnação aquosa e troca iônica do direcionador, e os métodos diretos que podem ser hidrotérmicos ou não hidrotérmicos. Tendo em vista que o método de inserção dos

heteroelementos influencia nas propriedades catalíticas e físico-químicas dos catalisadores obtidos,¹⁶ o estudo das características destes materiais tem sido objeto de interesse de muitos pesquisadores.

1.1.4.1 Método direto de modificação da Si-MCM-41

Em uma preparação direta do mesoporo de sílica modificado, o precursor de silício e o precursor do íon metálico a ser inserido, são adicionados lentamente no meio reacional, ao mesmo tempo ou em sequência, de modo que estes se condensam em torno das micelas. Esse método permite que os íons metálicos sejam incorporados tanto nas paredes externas como na estrutura interna dos mesoporos, sendo que no último caso, ocorre a substituição isomórfica do Si^{4+} pelo cátion metálico. É importante ressaltar que os cátions metálicos localizados na estrutura interna das paredes dos poros podem participar apenas indiretamente do processo catalítico.¹⁷

Quando cátions tetravalentes como Ti^{4+} , V^{4+} ou Zr^{4+} substituem o Si^{4+} , a eletroneutralidade da Si-MCM-41 é mantida. No entanto, quando cátions trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} substituem o Si^{4+} nas paredes internas dos mesoporos, a estrutura passa a possuir carga negativa e essas deficiências de carga podem ser compensadas por prótons. Desta forma, criam-se sítios ácidos, nos quais a força e o número dependem da quantidade e da natureza do íon metálico inserido.^{11,18} Por isso, estes catalisadores são usados principalmente em reações ácidas.

O grau de incorporação e a estabilidade do produto dependem não somente da natureza do elemento incorporado, mas também fortemente das condições de síntese. O método de modificação direto pode ser hidrotérmico ou não hidrotérmico. Os métodos hidrotérmicos envolvem aquecimento dos reagentes a altas temperaturas e necessitam de maior tempo para a obtenção do material, além de serem mais caros. Desta forma, muitas pesquisas tentam desenvolver métodos não hidrotérmicos para síntese rápida dos materiais modificados. Khalil modificou a Si-MCM-41 pela inserção de Ce^{4+} através de um método direto e não hidrotérmico, ou seja, à

temperatura ambiente, esse método se mostrou adequado para preparações rápidas, além de proporcionar um material com partículas esféricas, alta área superficial e elevada distribuição de poro.¹⁹

A incorporação por síntese direta de cátions dos metais Ti, V, Cr, Mn, Fe e Co individualmente na Si-MCM-41 foi reportada primeiramente em 1997.²⁰ Recentemente, foram reportados materiais contendo mais de um íon metálico preparados através da co-precipitação juntamente com o precursor de silício. Zheng et al. sintetizaram a Fe-Ce-MCM-41 e obtiveram um material altamente estável termicamente e com área superficial de aproximadamente de 507 m²/g.²¹

1.1.4.2 Troca iônica do direcionador

Durante a síntese da Si-MCM-41 com um surfactante catiônico, a parte hidrofílica do direcionador, que possui carga positiva, interage com a superfície do poro do material mesoporoso de sílica através de forças coulômbicas. Durante o processo de troca iônica essa interação é quebrada e o surfactante catiônico é substituído por um cátion metálico (figura 1.6).²² Desta forma, esse método de modificação consiste em uma modificação pós-síntese, também referidos como métodos indiretos.

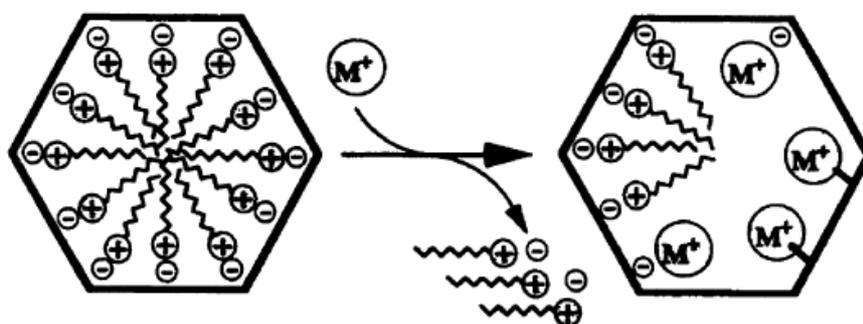


Figura 1.6. Processo de troca iônica entre a cabeça hidrofílica do surfactante CTMA⁺ (cetiltrimetilamônio) e o complexo do metal de transição.¹⁷

No método de troca iônica do direcionador, a Si-MCM-41 com direcionador é colocada em uma solução aquosa ou alcoólica contendo o

precursor metálico, sendo então, aquecida e submetida à agitação durante aproximadamente 20 h.^{7,23} Esse método permite a introdução de vários cátions metálicos na superfície da MCM-41 de silício. Zhang et al. introduziram vanádio na Si-MCM-41, através da troca das moléculas do surfactante pelo íon VO^{2+} em solução aquosa e mesmo com grandes quantidades de vanádio a estrutura mesoporosa do material foi mantida.²³

Diferentemente do método de modificação direto, as espécies metálicas introduzidas através de um tratamento pós-síntese não modificam a composição interna das paredes dos poros e estão localizadas principalmente na superfície.

1.1.4.3 Impregnação

Por ser um método simples e rápido, a impregnação é um dos métodos mais utilizados na preparação de catalisadores heterogêneos, porém menos explorado na preparação da MCM-41 modificada. Existem duas maneiras principais de impregnação, a impregnação incipiente e a impregnação por evaporação. Na impregnação incipiente, o volume de solvente adicionado ao suporte é igual ao seu volume de poro, de modo que após a adição da solução, o suporte parece estar apenas úmido. Já na impregnação por evaporação, a quantidade de solvente adicionado excede o volume de poro do suporte.²⁴

Na impregnação por evaporação, a Si-MCM-41 é colocada em um balão contendo a solução do precursor metálico a ser impregnado e esta solução é então submetida a agitação e aquecida a temperatura constante até que o solvente seja totalmente evaporado.²⁵ Finalmente, o material obtido é calcinado para que ocorra a decomposição do precursor e a deposição do catalisador na superfície interna e externa do suporte.

Apesar de bastante utilizado na preparação de catalisadores heterogêneos, no caso da Si-MCM-41, esse método não assegura a introdução das espécies metálicas nos mesoporos, podendo possibilitar a contração ou até mesmo o bloqueio dos mesmos e promovendo a diminuição do ordenamento de longo alcance do material.²³

1.2 Particulados de diesel e as estratégias para reduzir e controlar a sua emissão

A partir da Revolução Industrial ocorreu um grande aumento na quantidade de poluentes eliminados na atmosfera, principalmente devido ao uso de máquinas movidas a diesel. Esse combustível é proveniente do refinamento do petróleo, constituído por hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos e aromáticos) com cadeias carbônicas de 9 a 28 átomos, apresentando também enxofre e nitrogênio. Sua composição varia conforme a origem do petróleo e o processo de refino utilizado. Os motores movidos a diesel são utilizados principalmente em aplicações que necessitam de elevada potência.²⁶

Os motores movidos a diesel emitem vários compostos que causam danos à saúde, tais como, monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e material particulado.²⁷

Os compostos poluentes eliminados na combustão do diesel de um modo geral afetam o funcionamento do metabolismo celular dos animais, causando desordens no sistema respiratório e circulatório. Dentre os vários compostos danosos, os particulados de diesel têm atraído atenção mundial no sentido de reduzir sua emissão, pois este é formado por pequenas partículas que podem penetrar no sistema respiratório e depositar-se na região pulmonar, causando graves danos à saúde.^{28,29}

O material particulado forma-se em altas temperaturas e as etapas de formação deste material podem ser divididas em: pirólise, nucleação, crescimento, coagulação e agregação. Na pirólise, as moléculas do combustível em fase gasosa formam as moléculas precursoras do particulado. Essas moléculas crescem em pequenos núcleos na etapa de nucleação, que por sua vez aumentam para diâmetros em torno de 10 a 30 nm na etapa de crescimento. Nas etapas de agregação e coagulação ocorre a formação de cadeias que possibilitam a formação de estruturas do tipo fractais. A massa do material particulado final ainda é aumentada devido à adsorção de hidrocarbonetos de baixa pressão de vapor, sulfatos, ácido

sulfúrico, água, como também de óleo lubrificante e combustível não queimado.²⁸

O material particulado é formado por núcleos carbônicos e sob esse núcleo adsorvem-se ou condensam-se hidrocarbonetos resultantes da combustão incompleta do óleo diesel. Segundo Neeft et al., o material particulado é constituído, basicamente, de aglomerados de núcleos de carbono, hidrocarbonetos, SO₃ ou ácido sulfúrico e água, que podem estar adsorvidos ou condensados sobre os núcleos carbônicos (figura 1.7).²⁹ Essa composição pode variar dependendo da constituição do diesel, performance do motor e modo de operação da máquina.

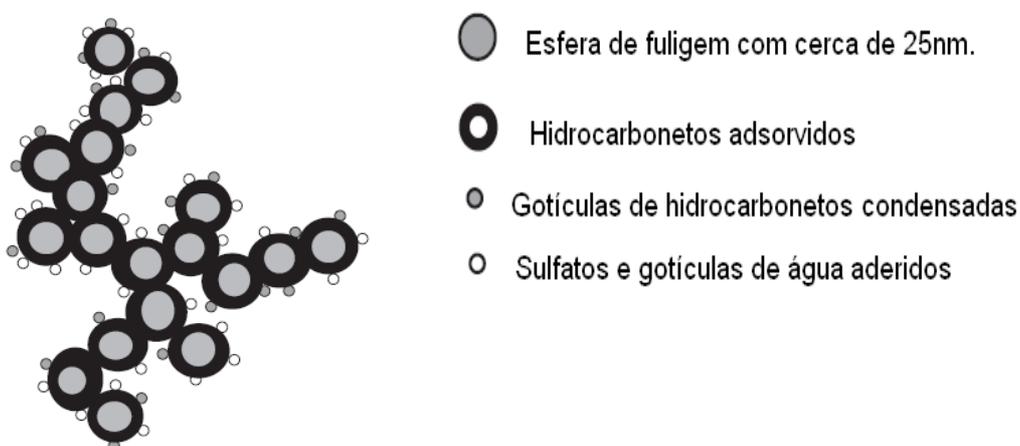


Figura 1.7. Esquema simplificado mostrando a aparência da estrutura fractal de um material particulado.²⁸

Por volta de 1960 foi introduzida nos EUA a regulamentação com relação aos níveis de material particulado emitidos por motores a diesel.^{28,29} Atualmente, vários países industrializados possuem regulamentação específica para este tipo de material, sendo que os limites estão cada dia mais restritos. A diminuição da quantidade de material particulado, emitido principalmente pelos veículos de carga pesada, é um grande desafio. No Brasil, muitos veículos são antigos e existem dificuldades na realização de vistorias consistentes que permitam a retirada de circulação dos veículos que desobedecem as regulamentações.

Com objetivo de diminuir a quantidade de material particulado emitido, muitos estudos têm sido desenvolvidos, principalmente pelos fabricantes de

veículos movidos a diesel, a fim de desenvolver novas tecnologias que permitam respeitar as regulamentações. Várias estratégias têm surtido resultados positivos, as quais estão baseadas ou em modificações no combustível e nos motores, diminuindo assim a quantidade de particulado formado ou na utilização de filtros, catalisadores de oxidação e conversores catalíticos que auxiliam na remoção do particulado após formado e antes que sejam liberados para a atmosfera.²⁸

Otimizações no processo de combustão podem ser feitas através de modificações nos motores. Dentre as modificações podemos citar o desenvolvimento de máquinas que prolongam o tempo de combustão e a diminuição da quantidade de material particulado formado. Pode ser citado ainda o processo de injeção do diesel a alta pressão que proporciona a criação de gotas menores de combustível, as quais queimam completamente e possibilitam a diminuição da quantidade de material particulado formado. No entanto, esses processos apresentam limitações, pois tendem a aumentar a produção de NO_x que é nocivo a saúde, demonstrando que as modificações nos motores não são suficientes na eliminação dos poluentes produzidos no processo.^{28,29}

Pode-se relacionar diretamente propriedades do diesel com a quantidade de determinado poluente eliminado. Segundo Braun et al., quanto maior a densidade, o ponto de ebulição e o conteúdo de aromáticos do diesel, maior será a quantidade de material particulado emitido,²⁸ ou seja, existe uma relação entre a qualidade do diesel e a composição das emissões. A qualidade do diesel pode ser melhorada também pela adição de substâncias, que possibilitam reduzir cataliticamente a formação de material particulado.²⁹

Historicamente, os filtros foram primeiramente utilizados com o objetivo de apenas reter as partículas sólidas liberadas no processo de combustão. Posteriormente, passaram a ser utilizados junto aos catalisadores de oxidação, no qual o filtro funcionava como suporte para os catalisadores, que foram denominados conversores catalíticos.

Os conversores catalíticos para particulados são formados por um filtro de fluxo contínuo que possui uma cobertura de catalisador para combustão de particulado. Ele combina funções de filtração e catálise, pois permite

aprisionar o material particulado, que retido no conversor entra em contato com a cobertura catalítica, sofre combustão e é decomposto a CO_2 na faixa da temperatura de exaustão.²⁸⁻²⁹ A utilização de conversores catalíticos (figura 1.8) tem sido considerada como a tecnologia mais viável para a redução da emissão de particulados.^{30,31}

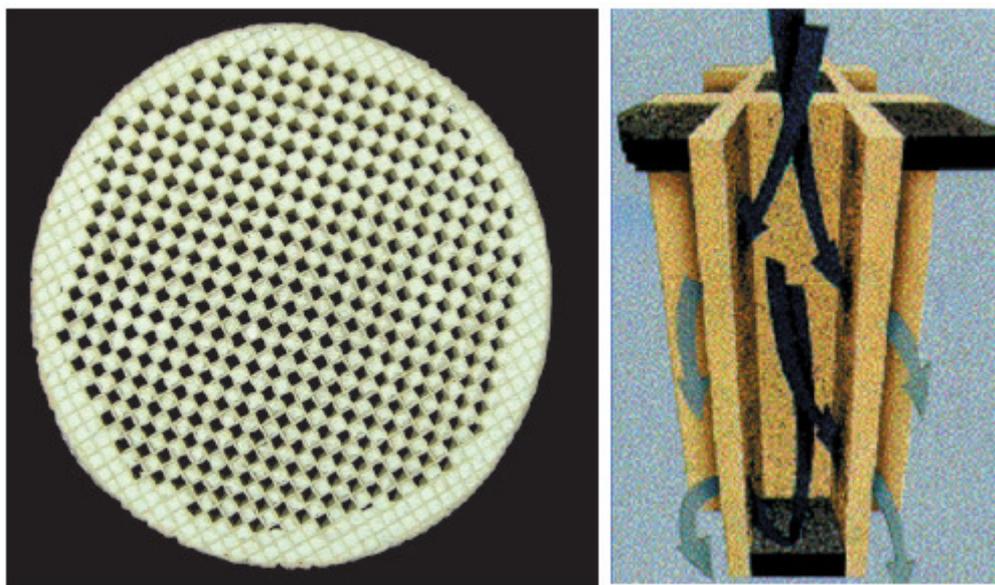


Figura 1.8. Conversor catalítico para particulados. Vista frontal e detalhe da seção transversal.²⁸

Nas últimas duas décadas, muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de preparar catalisadores ativos na oxidação de particulados de diesel, dentre eles, vários óxidos metálicos, óxidos mistos e catalisadores suportados que apresentam atividade considerável neste tipo de reação. Os catalisadores mais ativos reportados na literatura, incluem diferentes óxidos de diversos metais, dentre os quais: CuO , MnO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 , WO_3 , MoO_3 e CeO_2 .^{32,33} O óxido de cério, CeO_2 , é um dos mais estudados por demonstrar elevada performance neste tipo de reação e um dos fatores de sua alta atividade está relacionada a sua propriedade redox.³⁴ Wu et al. prepararam o óxido misto Cu-Ce-Al, o qual além de diminuir a temperatura de oxidação do particulado, aumentou simultaneamente a redução do NO_x .³⁵ Braga et al. sintetizaram o catalisador suportado $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, o qual se

mostrou promissor pois abaixou a temperatura de oxidação do particulado modelo (Printex-U[®]) de 622°C para 518°C.³⁶

1.3 Catalisadores baseados em Nb₂O₅

O nióbio apresenta todos os estados de oxidação na faixa de +5 a -1, sendo que o estado de oxidação mais estável é o +5. Desta forma, dentre os óxidos metálicos formados pelo nióbio, o óxido de nióbio (V), Nb₂O₅, é a forma mais estável. Este óxido é branco, estável ao ar e insolúvel em água.³⁷

O Nb₂O₅ possui uma estrutura extremamente complicada e apresenta vários polimorfismos. Dependendo da temperatura à qual é submetido, esse óxido metálico que inicialmente é amorfo passa a ser cristalino, apresentando três principais modificações cristalinas. Essas três formas são conhecidas como (T= γ, M = α, e H = β) e começam a ser formadas em aproximadamente 500, 830 e 1000°C, respectivamente.³⁸

O Nb₂O₅ é aplicado como catalisador em vários tipos de reações, podendo ser utilizado como promotor ou fase ativa, suporte, catalisador sólido ácido ou material redox, sendo este último a área em que este material é mais utilizado.³⁸ Catalisadores baseados nesse óxido apresentam atividade em vários tipos de reações, dentre as quais, esterificação³⁹, desidrogenação⁴⁰, alquilação⁴¹ e na degradação do corante índigo de carmina por fotocatalise.⁴²

O Nb₂O₅ suportado pode apresentar propriedades físicas e químicas diferentes do Nb₂O₅ mássico. Suportes com grandes áreas superficiais, como por exemplo, Si-MCM-41 ou zeólita -Y podem possibilitar uma boa dispersão das partículas do óxido metálico, propiciando maior atividade e seletividade do catalisador.^{38,43}

O silício da Si-MCM-41 tem sido trocado isomorficamente por íons de nióbio e esse material apresenta elevada atividade principalmente em diferentes reações de oxidação.³⁸ Ziolk et al. inseriram nióbio na MCM-41 através de uma preparação por co-precipitação e o material se mostrou menos estável mecanicamente que a MCM-41 pura de silício, mas apresentou maior seletividade na síntese de tióis na hidrossulfuração do

metanol do que a MCM-41 com alumínio na estrutura.³⁸ A Nb-MCM-41 apresentou atividade também na reação oxidação do metanol.⁴⁴

Apesar de catalisadores contendo pentóxido de nióbio apresentarem propriedades redox e alta atividade em várias reações de oxidação, esse tipo de material tem sido pouco explorado na reação de oxidação de particulados de diesel.

1.4 Catalisadores baseados em CuO

Os estados de oxidação mais comuns do cobre são +2 e +1, sendo o primeiro mais estável. São conhecidos dois tipos de óxido de cobre, Cu_2O (amarelo ou vermelho) e CuO (preto). O CuO também denominado óxido cúprico é amplamente utilizado na preparação de catalisadores heterogêneos, é insolúvel em água, fracamente básico e apresenta estrutura monoclinica.³⁷

O óxido de cobre (II) tem sido suportado em diferentes tipos de matrizes e na preparação de óxidos mistos. O óxido misto CuO-CeO_2 apresentou atividade na oxidação completa do benzeno⁴⁵ e maior atividade na oxidação seletiva do CO do que o catalisador comercial $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$.⁴⁶

A deposição do CuO sob matrizes com alta área superficial permite maior dispersão do óxido metálico e aumenta a capacidade de adsorção e performance catalítica do material. Neste sentido, materiais mesoporosos contendo CuO têm despertado bastante interesse. Karvan et. al depositaram o CuO através do método de impregnação no material mesoporoso SBA-15 e esse material apresentou alta capacidade de remover H_2S de gases produzidos nos processo de gaseificação.⁴⁷ O material Cu/ZSM-5 demonstrou elevada atividade na decomposição direta de NO para N_2 e O_2 .⁴⁸

Catalisadores baseados em CuO têm apresentado significativa atividade na oxidação de particulados de diesel. Os óxidos mistos CuO-CeO_2 e $\text{CuO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e os catalisadores suportados CuO/SiO_2 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CuO/SiO}_2$ abaixam a faixa da temperatura de oxidação do material particulado.^{49,50}

1.5 Catalisadores baseados em CeO₂

O cério é o mais abundante das terras raras, possui baixo potencial de ionização e é muito eletropositivo, sendo que suas interações são predominantemente iônicas. O estado de oxidação mais estável para esse elemento é (+3). No entanto, é facilmente oxidado ao estado (+4), que também possui alta estabilidade devido à configuração eletrônica semelhante a um gás nobre.⁵¹

Os compostos de cério possuem alta mobilidade de oxigênio na rede cristalina e alta afinidade por compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre. Dentre os compostos de Ce⁴⁺, o dióxido de cério CeO₂ é o mais estável. Esse composto possui estrutura do tipo fluorita e pode ser obtido a partir de sais precursores por calcinação em ar ou em meio que contém oxigênio.⁵¹ Nos óxidos do tipo fluorita, o íon metálico está cercado por oito ânions O²⁻ que formam os vértices de um cubo, possuindo uma estrutura cúbica de face centrada (figura 1.9).⁵²

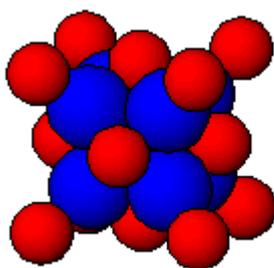


Figura 1.9. Estrutura do tipo fluorita do CeO₂: Os átomos vermelhos representam o cério e os átomos azuis o oxigênio.⁵³

O óxido de cério tem sido aplicado em uma ampla gama de reações catalíticas, em especial áreas envolvendo catálise ambiental e, particularmente para a redução de espécies de óxido de nitrogênio (e.g., NO, NO₂ e N₂O).⁵⁴ Materiais contendo cério têm despertando bastante interesse, especialmente MCM-41 contendo cério, por apresentar atividade em diversas reações, dentre as quais, acilação e alquilação seletiva,⁵⁵ a oxidação em fase

líquida do ciclohexano,⁵⁶ desidratação do ciclohexanol na fase-gasosa, hidroxilação do 1-naftol com peróxido de hidrogênio e terc-butil peróxido.⁵⁷

Catalisadores baseados em CeO_2 , tais como, $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentam propriedades interessantes e elevada atividade na oxidação de particulados de diesel.^{58,59} Isto está relacionado à disponibilidade de oxigênio na superfície e habilidade de transferir oxigênio da estrutura para a fase gasosa em uma larga faixa de temperatura.⁶⁰

1.6 Objetivos e justificativa

Materiais mesoporosos do tipo MCM-41 têm atraído considerável interesse em química, engenharia química e ciências físicas e materiais,⁶¹ pois apresentam inúmeras vantagens. São cristalinos, com alta área superficial, compostos de mesoporos com arranjo hexagonal e de elevada estabilidade térmica. O Si da MCM-41 tem sido isomorficamente substituído por diversos íons para aumentar o potencial catalítico em diversas reações orgânicas. Pode-se citar a substituição por íons de Ti, Zr, V e Nb⁶². Tendo em vista as vantagens apresentadas pela MCM-41 de silício, outros materiais com estrutura mesoporosa têm sido desenvolvidos, dentre os quais, o mesoporo de cério. Este material apresenta aplicação industrial em áreas como cerâmicas de alta temperatura, células de combustíveis e catálise, principalmente na oxidação de particulados de diesel e redução do óxido de nitrogênio.⁶³

Pequenas quantidades de óxidos suportados em matrizes com alta área superficial específica produzem novas espécies superficiais com aspecto estrutural que controlam a atividade e seletividade desses novos materiais. A combinação de dois ou mais óxidos metálicos sobre a superfície produz um sistema complexo com as múltiplas funções de cada óxido, e frequentemente, novas propriedades são originadas. Como resultado, estes estudos têm se tornado uma importante área de pesquisa em catálise.⁶⁴

O trabalho apresentado nesta dissertação envolve a preparação e o estudo de diferentes catalisadores mesoporosos. Primeiramente teve-se como objetivo a preparação do material mesoporoso Si-MCM-41 e o estudo

da remoção do direcionador através de dois diferentes métodos, um térmico e outro de extração por solvente. Devido a importância das características estruturais do catalisador, foram feitas análises com relação a área superficial, porcentagem de grupos silanóis e ordenamento de longo alcance. O Teve-se como objetivo também a preparação de catalisadores baseados em CuO e Nb₂O₅ suportados na Si-MCM-41, para isso o material com melhores propriedades morfológicas foi utilizado como suporte para preparação do catalisador CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com teores dos óxidos de cobre e nióbio de 2, 5, 10, 15 e 25% em massa, que foram caracterizados e aplicados na oxidação de particulado de diesel, a fim de identificar o catalisador mais ativo neste tipo de reação.

Em adição, este trabalho teve também como objetivo a modificação da Si-MCM-41 através da inserção do cério por dois métodos, síntese direta através de precipitação a temperatura ambiente e troca iônica do direcionador nas razões Si/Ce = 25 e 50. Nestes materiais foram analisadas as mudanças nas características com o aumento da quantidade de cério inserido e a possibilidade de utilização do método de troca iônica como alternativa ao método de síntese direta para a preparação do material mesoporoso Ce-MCM-41.

Experimental

2 Metodologia

2.1 Materiais

- Hidróxido de amônio, $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$, solução 30%, Vetec;
- Cloreto de cetiltrimetilamônio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, solução 25%, Sigma-Aldrich;
- Ortossilicato de etila, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, pureza $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich;
- Nitrato de prata, AgNO_3 , pureza $\geq 99,5\%$, Fluka;
- Água quartex;
- Oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 95\%$, CBMM;
- Nitrato de cobre trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 95\%$, Vetec;
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pureza $\geq 99,8\%$, Vetec; seco em peneira molecular 3A por 24 h, Aldrich;
- Cloreto de cério heptahidratado, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 95\%$;

2.2 Identificação das amostras e reagentes

- TEOS - Ortossilicato de etila;
- CTAM - Cloreto de cetiltrimetilamônio;
- Si-MCM-41 – Sintetizada por precipitação a temperatura ambiente sem ser submetida a nenhum tipo de modificação.
- $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ – Material preparado através da impregnação por evaporação com razão em massa 1:1 ($\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$) na Si-MCM-41
- Ce-MCM-41-P-25 - Sintetizada por precipitação a temperatura ambiente com razão Si/Ce = 25;
- Ce-MCM-41-P-50 - Sintetizada por precipitação a temperatura ambiente com razão Si/Ce = 50;

- Ce-MCM-41-TI-25 - Sintetizada por troca iônica do direcionador, com razão Si/Ce = 25;
- Ce-MCM-41-TI-25 – Sintetizada por troca iônica do direcionador, com razão Si/Ce = 50;

2.3 Síntese e caracterização da Si-MCM-41 preparada por precipitação a temperatura ambiente

A Si-MCM-41 foi sintetizada utilizando um método modificado de precipitação a temperatura ambiente⁷, baseado no trabalho de Cai et al..⁶⁵ Em um balão de fundo redondo de 3 L contendo 510 mL de solução de NH₄OH concentrado, foram adicionados 675 mL de água quartex e agitou-se. Foram adicionados então, 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAM) e aqueceu-se brandamente a 30-35 °C sob agitação. Após a solução ficar homogênea, foi adicionado, lentamente através de uma bureta, 25 mL de ortossilicato de etila (TEOS), conforme demonstrado na figura 2.1. Após 4 h de reação, o sólido resultante foi filtrado e lavado com água quartex até estar livre de íons cloreto. Esse teste foi feito usando-se uma solução de 0,2 mol L⁻¹ de AgNO₃, na água de lavagem. A amostra foi então seca a 100 °C/24 h em um forno a vácuo (National Appliance Company), com velocidade de aquecimento de aproximadamente 5 °C min⁻¹, antes da remoção do direcionador.

A remoção do direcionador foi feita utilizando dois métodos diferentes, um térmico e outro de extração com solvente. O método térmico consiste na calcinação da amostra em um forno mufla (Thermolyne) com velocidade de aquecimento de 14 °C min⁻¹, utilizando ou um platô de 550 °C/6h ou dois platôs. Neste caso, primeiro o material é aquecido a 300 °C/3 h, seguido pelo aquecimento até 550 °C e mantido em equilíbrio por mais 3 h (calcinação em etapas). A amostra tratada pelo método de extração foi misturada com 50 mL de etanol e colocada em um sistema de refluxo durante 4 h, filtrada e lavada com 50 mL de peróxido de hidrogênio, a fim de oxidar qualquer direcionador remanescente. Após secagem da amostra 100 °C/24 h em forno a vácuo (National appliance company), ela foi então, submetida ao método de

extração com solvente por mais uma vez durante 4 h. Sendo que esta última extração será referida posteriormente como extração em série.

O material Si-MCM-41 foi caracterizado antes e depois da remoção do direcionador utilizando DRX, FTIR, FT-Raman, MAS RMN de ^{29}Si , TG/DTG/DTA e medida da área superficial (HR-TG).

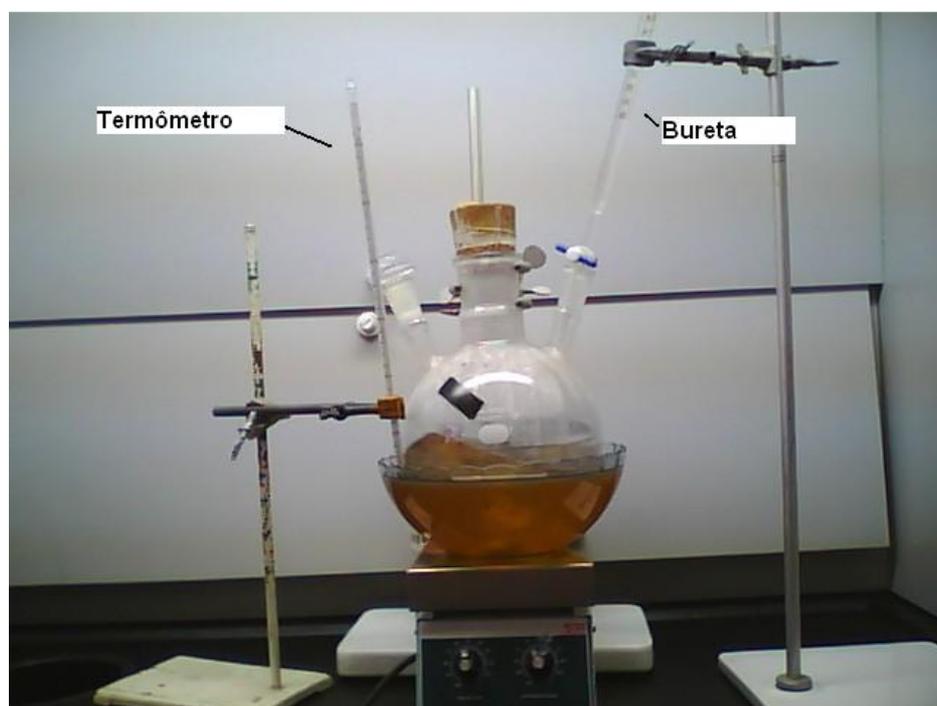


Figura 2.1. Sistema montado para a síntese da Si-MCM-41.

2.4 Síntese e caracterização dos catalisadores contendo CuO/Nb₂O₅/MCM-41

Os catalisadores suportados foram preparados pelo método de impregnação por evaporação com razão 1:1 em massa (CuO:Nb₂O₅). Os precursores sólidos dos metais, Cu(NO₃)₂•3H₂O (VETEC) e NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂]•nH₂O (CBMM), foram adicionados a Si-MCM-41 calcinada em etapas (300°C/3 h e 550°C/3 h) e etanol de modo a obter uma razão 1:10 (massa:volume) do sólido para o solvente. Os teores dos óxidos de cobre e nióbio foram 2, 5, 10, 15 e 25 % em massa, de modo a explorar o efeito de suas concentrações nas propriedades morfológicas e catalíticas.

Os precursores, o suporte e o etanol foram adicionados a um balão de fundo redondo e mantidos a 80 °C sobre agitação ultra-sônica (Modelo Branson 1210) até que todo etanol estivesse evaporado. O sólido foi seco num forno a vácuo à 120 °C/24 h e depois calcinado em um forno mufla (Thermolyne) com velocidade de aquecimento de 10 °C/min em um platô à 300 °C/6 h.

Os catalisadores CuO/Nb₂O₅/MCM-41 foram caracterizados antes e depois da calcinação utilizando DRX, FRX, FTIR, TG/DTG/DTA, MEV e medida da área superficial (HR-TG). A atividade desses catalisadores foi testada na reação de oxidação de particulados de diesel.

2.5 Síntese e caracterização dos catalisadores Ce-MCM-41 preparados por precipitação a temperatura ambiente

Esse procedimento foi baseado em alguns trabalhos da literatura.^{66,67,7} Preparou-se 25 mL de solução de CeCl₃•7H₂O contendo a quantidade necessária do sólido para sintetizar amostras com razão Si/Ce = 25 ou 50. Em um balão de fundo redondo de 3 L contendo 510 mL de solução de NH₄OH concentrado, adicionou-se 675 mL de água quartex e agitou-se. Adicionou-se então 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAM) e aqueceu-se brandamente a 30-35 °C sob agitação. Após a solução ficar homogênea, foram adicionados lentamente 25 mL de ortossilicato de etila (TEOS) e 25 mL da solução de CeCl₃•7H₂O. Após 4 h de reação, o sólido resultante foi filtrado e lavado com água quartex até estar livre de íons cloreto. Esse teste foi feito usando-se uma solução de 0,2 mol L⁻¹ de AgNO₃ na água de lavagem. A amostra foi então seca a 100 °C/24 h em um forno a vácuo e depois calcinada em um forno mufla (Thermolyne) com velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e dois platôs: o primeiro à 300 °C/3 h e o segundo degrau à 550 °C/3 h. Os catalisadores preparados por esse método foram denominados como Ce-MCM-41-P-(razão Si/Ce).

Os catalisadores Ce-MCM-41-P foram caracterizados antes e depois da calcinação utilizando DRX, FTIR,MEV, área superficial específica (BET), MAS RMN de Si²⁹ e análise elementar (CHN).

2.6 Síntese e caracterização dos catalisadores Ce-MCM-41 preparados por troca iônica do direcionador

Esse procedimento foi baseado em um trabalho que utilizava o complexo de vanádio.²³ Colocou-se 8 g da Si-MCM-41 com direcionador em um balão de fundo redondo. Adicionou-se a quantidade necessária de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para sintetizar amostras com razão (Si/Ce = 25 ou 50). Acrescentou-se 180 mL de água quartex e agitou-se vigorosamente à temperatura ambiente por 1 h. Logo após, elevou-se a temperatura para 80°C. Após 20 h de reação, o produto resultante foi filtrado com água quartex e seco à 100°C/24 h em um forno à vácuo e depois calcinado utilizando o mesmo método térmico utilizado nos materiais preparados por precipitação. Os catalisadores preparados por esse método foram denominados como Ce-MCM-41-TI-(razão Si/Ce).

Os catalisadores Ce-MCM-41-TI foram caracterizados antes e depois da calcinação utilizando DRX, FTIR, MEV, área superficial específica (BET), MAS RMN de Si^{29} e análise elementar (CHN).

2.7 Técnicas de caracterização das amostras

2.7.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras na região estrutural foram obtidos em condição ambiente com 128 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Foram preparadas pastilhas de KBr contendo 1% em massa das amostras e foi utilizado um espectrômetro BOMEM MB-100 (HARTMAN & Braun).

2.7.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios X (modelo D/Max-2A/C) da Rigaku com radiação $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ e varredura de 2° min^{-1} .

2.7.3 Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman)

Experimentos de FT-Raman das amostras foram realizados sob condições ambientes, com 256 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} , comprimento de onda e potência do laser (Nd-YAG) de 1064 nm e 126 mW, respectivamente, em um espectrômetro Equinox 55 da Bruker.

2.7.4 Ressonância magnética nuclear (MAS RMN de ^{29}Si)

Os espectros de ressonância magnética nuclear na rotação do ângulo mágico foram obtidos em um espectrômetro Mercury Plus de 7,05 T da Varian equipado com uma sonda para sólidos de 7 mm. As amostras foram empacotadas em um rotor de zircônia, o qual foi mantido a 3 kHz de velocidade, duração do pulso de $5,5 \mu\text{s}$ com intervalo de 20 s e 500 varreduras. O espectro foi referenciado com relação ao TMS (tetrametilsilano). Os espectros foram deconvoluídos utilizando o programa Origin 5.0 para ajustar funções Gaussianas e calcular as áreas de cada ambiente de silício.

2.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microscopias eletrônica de varredura foram obtidas em um equipamento modelo LEO 1430 (ZEISS), com uma corrente de radiação de 10 Kv e 90 Ma. As amostras foram metalizadas e suportadas em fita de carbono, sendo as microscopias obtidas em condição de vácuo.

2.7.6 Análises de adsorção/dessorção de N₂

A partir dos dados de adsorção/dessorção de nitrogênio foi possível avaliar a área superficial e o volume de poro dos catalisadores do tipo mesoporoso. As curvas foram obtidas a uma temperatura de 77 K (-196 °C) utilizando um analisador modelo NOVA 1200 (QUANTACHROME), onde este se baseia nas isotermas de BET (Brunauer – Emmett – Teller) e BJH (Barrett – Joyner – Halenda).

2.7.7 Fluorescência de raios X

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando um instrumento EDX 700 (Shimadzu) com um tubo de ródio (40 kV) como fonte raios X. As curvas analíticas para análise elementar de cobre e nióbio foram construídas utilizando CuSO₄ diluído em H₃BO₃ e solução padrão de absorção atômica de nióbio (Aldrich).

2.7.8 Análise elementar (CHN)

Análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio foram feitas utilizando um analisador CHN/S da Perkin Elmer, série II modelo 2400. O equipamento foi ajustado para análise simultânea de carbono, hidrogênio e nitrogênio utilizando a acetanilida como padrão. As amostras foram pesadas em cadinhos de estanho antes da análise.

2.7.9 Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de TG-DTA foram obtidas sob atmosfera de ar sintético, em um termoanalisador simultâneo modelo SDT 2960 da TA instruments. A rampa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente (≈ 25 °C) até 700 °C e fluxo de gás de 100 cm³ mi⁻¹.

2.7.10 Medidas da área superficial (HR-TG)

As medidas de área superficial foram feitas utilizando a dessorção de uma molécula prova. Neste método, a amostra é aquecida em um aparelho de análise térmica da temperatura ambiente até 300 °C à 5 °C min⁻¹, em atmosfera de hélio. Após o resfriamento do forno até 30°C, foram adicionadas duas gotas de n-butanol, seguido do fechamento do forno durante 10 min a fim de equilibrar a amostra com o álcool. A seguir, o forno foi aberto novamente para análise da amostra quanto à umidade. Se a amostra estivesse seca, outra gota de n-butanol era adicionada e o forno era novamente fechado. Finalmente uma segunda curva de TG/DTG foi feita nas mesmas condições anteriores.

Este método é relativamente novo e já foi validado em materiais mesoporosos modificados.^{68,69} O método tem algumas vantagens em relação ao método clássico BET, tais como rápida análise e baixo custo operacional. Os resultados obtidos a partir da segunda curva TG/DTG proporcionam informações para cálculo do volume de poro e área superficial, através das equações 1 e 2 descritas abaixo,^{68,69} os quais são similares com os obtidos através do método BET.

Equação 1

$$V_P = \left(\frac{V}{M}\right) \left(\frac{M_P}{M_R}\right)$$

V_P - Volume de poro

V - Volume molar do n-butanol (98,7 mL mol⁻¹)

M – Massa molar do n-butanol

M_P - 1ª perda de massa

M_R - massa do resíduo

Equação 2

$$S = \left(\frac{M_a N_a W}{M m_r} \right)$$

S- área superficial

M_A - 2ª perda de massa

N_A - Número de Avogrado

W- seção transversal do n-butanol

M- Massa molar do n-butanol

M_r -Massa do resíduo

2.7.11 Teste catalítico para oxidação de particulados de Diesel

As atividades catalíticas dos materiais CuO/Nb₂O₅/MCM-41 foram avaliadas na reação de oxidação de um padrão de particulado produzido na queima de combustível (Printex U[®] - Degussa). O Printex U[®] foi misturado com o catalisador na razão 1:20 em massa, respectivamente. O processo de mistura foi feito em almofariz de ágata de modo a promover um contato íntimo entre os componentes. A mistura (≈ 15 mg) foi submetida a uma rampa de temperatura, a partir da temperatura ambiente (≈ 25°C) até 800 °C sob fluxo de ar (110 mL min⁻¹) e velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹. As curvas (TG/DTG/DTA) foram obtidas em um termoanalisador simultâneo modelo SDT 2960 da TA instruments.

Resultados e Discussão

CONCLUSÕES

3 CONCLUSÕES

A MCM-41 de silício foi preparada pelo método de precipitação e o produto obtido utilizado para o estudo comparativo de quatro métodos de remoção do direcionador: calcinação direta, em etapas, extração direta com etanol e em série. Os resultados experimentais permitiram concluir que os métodos térmicos produzem materiais com maior ordenamento de longo alcance, área superficial e grupos Si-OH mais estáveis termicamente e menor grau de condensação em relação ao método da extração com etanol. Tendo em vista que o objetivo deste estudo foi obter um suporte com melhores características morfológicas, a análise dos resultados experimentais indicou que dentre os vários métodos, a decomposição térmica através da calcinação em etapas 300 °C/3 h e 550 °C/3 h é o mais adequado. Este método produziu o material mesoporoso com maior área superficial, ordenamento de longo alcance e grupos silanóis estáveis termicamente do que a calcinação direta.

O catalisador CuO/Nb₂O₅/MCM-41 foi preparado em uma larga faixa de concentração dos óxidos (2-25% em massa) e aplicado na oxidação de particulados de diesel. A caracterização do material suportado demonstrou que a incorporação do CuO e Nb₂O₅ compromete o ordenamento de longo alcance e o acesso aos poros hexagonais cobrindo-os, o que depende da concentração dos óxidos. Além disso, pode ser observado que nas amostras com baixa proporção dos óxidos as espécies de cobre e nióbio formaram pequenos cristalitos e estão bem dispersas, já nas amostras com altas proporções dos óxidos foram formados grandes cristalitos de CuO e partículas de pentóxido de nióbio.

Todos os materiais CuO/Nb₂O₅/MCM-41 preparados apresentaram considerável atividade na oxidação de particulados de diesel, deslocando o valor da temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) do particulado para valores mais baixos. O catalisador mais promissor foi o CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com 25% em massa de cada óxido, o qual apresentou uma temperatura inicial de oxidação em 388 °C e atividade apreciável em temperaturas tão baixas quanto 450 °C sem a adição de nenhum promotor químico.

A peneira molecular mesoporosa do tipo Ce-MCM-41 foi preparada com sucesso por dois diferentes métodos: precipitação e troca iônica do direcionador. Os materiais foram sintetizados nas razões Si/Ce = 25 e 50. Os dados de FTIR e de análise elementar (CHN) das amostras, antes e depois de calcinadas, comprovaram que o método de calcinação utilizado foi eficiente na remoção do direcionador.

Os resultados de RMN de ^{29}Si indicaram que o cério incorporado nos materiais mesoporosos possui estado de oxidação IV. O DRX e as isotermas de adsorção de nitrogênio comprovaram a estrutura mesoporosa e as microscopias mostraram que as partículas dos mesoporos do tipo Ce-MCM-41 preparados possuem morfologia esférica.

Nas amostras Ce-MCM-41 preparadas por precipitação a presença do cério proporcionou deslocamentos significativos em algumas bandas do espectro de FTIR em relação a Si-MCM-41, indicando que ocorreu a substituição isomórfica do Si^{4+} pelo Ce^{4+} . O método de precipitação produziu um material mesoporoso com maior ordenamento de longo alcance, área superficial, porcentagem molar de grupos Si-OH e grau de condensação dos grupos silanóis do que os materiais preparados por troca iônica do direcionador.

O DRX e as isotermas de adsorção de nitrogênio demonstraram que a diminuição da razão Si/Ce de 50 para 25 influenciou na homogeneidade do tamanho dos poros dos materiais preparados por troca iônica. O material Ce-MCM-41 preparado por troca iônica do direcionador ainda não foi reportado na literatura, desta forma segundo os dados de caracterização esse método pode ser alternativamente utilizado para preparação de materiais mesoporosos do tipo Ce-MCM-41.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shimokawa, H; Kusaba, H.; Einaga, H.; Teraoka, Y.; *Catal. Today* **2008**, *139*, 8.
2. López-Suaréz, F. E.; Bueno-López, A.; Illán-Gómez; Adamski, A.; Ura, B.; Trawczynski; *Environ. Scien. Technol.* **2008**, *42*, 7670.
3. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresgue, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schelenkert, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10835.
4. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
5. Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10835.
6. Martins, L.; Cardoso, D.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 358.
7. Paulo, M.; *Dissertação de mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
8. <http://www.sigmaaldrich.com>, acessado em novembro 2008.
9. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, I. T. E.; Sieger, P.; Firouzi, S. A.; Chmelka B. F.; Schuth, I. F.; Stucky, J. G. D.; *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176.
10. Chen, C-Y; Burkett, S. L.; Li, H-X; Davis, M. E.; *Microporous Mater.* **1993**, *17*, 2.
11. Tuel A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 151.
12. Jr. Gomes, W. A.; Cardoso, L. A. M.; Gonzaga, A. R. E.; Aguiar, L. G.; Andrade, H. M. C.; *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *93*, 133.
13. Hitz, S.; Prins, R; *J. Catal.* **1997**, *168*, 194.
14. Ryczkowski, J.; Goworek, J.; Gac, W.; Pasieczna, S.; Borowiecki, T.; *Thermochim. Acta* **2005**, *434*, 2.
15. Tian, B.; Liu, X.; Yu, C.; Gao, F.; Luo, Q.; Xie, S.; Tu, B.; Zhao, D.; *Chem. Commun.* **2002**, 1186.
16. Kumar, N.; Mäki-arvela, P.; Hajek, J.; Salmi, T.; Murzin, D. Y.; Heikkilä, T.; Laine, E.; Laukkanen, P.; Väyrynen, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 173.
17. On, D. T.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine S.; *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 299.
18. Ziolk, M.; Nowak, I., *Catal. Lett.* **1997**, *45*, 259.
19. Khalil, K. M. S.; *Colloid and Interface Science*, **2007**, *315*, 562.
20. Carvalho, W. A.; Varaldo P. B.; Wallau M.; Schuchardt, U.; Zeolites, **1997**, *18*, 408.
21. Zheng Y.; Li, Z.; Shen, X.; Lin, L.; *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3221.
22. Lang, N.; Delichere, P.; Tuel, A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *56*, 203.
23. Zhang, Q.; Wang, Y.; Ohishi, Y.; Shishido, T.; Takehira, K., *J. Catal.*, **2001**, *202*, 308.
24. Ciola, R., *Fundamentos de Catálise*, 1st ed., Moderna: Brasil, 1981.
25. Garcia, F. A. C.; Braga, V. S.; Silva, J. C. M.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Davo, J. L. B.; *Catal. Lett.* **2007**, *119*, 101.

26. <http://www.br.com.br>, Acessado em novembro 2008.
27. Geus, J. W.; Dillen, A. J. V., Janssen, F. J. J. G.; Van Santen, R. A.; *Environmental Catalysis*, Imperial College Press, London: **2001**.
28. Braun, S.; Appel, L. G.; Schmal, M.; *Quim. Nova*, **2003**, *27*, 482.
29. Neeft, J. P. A.; Makke, M.; Moulijn, J. A.; *Fuel Process. Technol.*, **1996**, *47*, 1.
30. Lahaye, J.; Boehm, S.; Chambrion, Ph; Ehrburger, P.; *Combust. Flame* **1996**, *104*, 199.
31. Farrauto, R. J.; Voss, K. E.; *Appl. Catal. B* **1996**, *10*, 29.
32. Aneghi, E.; De Leintenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli A.; *Catal. Today* **2006**, *114*, 40.
33. Fino, D.; Russo, N.; Cauda, E.; Saracco, G.; Specchia, V.; *Catal. Today*, **1996**, *114*, 31.
34. Machida, M.; Murata, Y.; Kishikawa, K.; Zhang, D.; Ikeue, K.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4489.
35. Wu, X; Lin, F; Weng, D.; Li, J.; *Catal Commun.* **2008**, *9*, 2428.
36. Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Catal.*, **2007**, *247*, 68.
37. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Pergmon Press: Oxford, 1994.
38. Nowak, I.; Ziolk, M.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
39. Braga, V. S.; Barros, I. C. L.; Garcia, F. A. C.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Catal. Today*, **2008**, *133*, 106.
40. Cherian, M.; Rao, M. S.; Deo, G.; *Catal. Today*, **2003**, *78*, 397.
41. de la Cruz, M. H. C.; Abdel-Rehim, M. A.; Rocha, A. S.; Silva, J. F. C.; Faro, A. C.; Lachter, E. R.; *Catal. Comun.* **2007**, *8*, 1650.
42. Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, A. O.; Costa, L. L.; *Appl. Catal. B* **2008**, *82*, 219.
43. Barros, I. C. L.; *Tese de doutorado*, Universidade de Brasília, Brasil, **2007**.
44. Gao, X.; Wachs, I. E.; Wong, M. S.; Ying, J. Y.; *J. Catal.* **2001**, *18*, 24.
45. Hu, C.; Zhu, Q.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Wang, Y.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *113*, 427.
46. Mariño, F.; Schönbrod, B.; Moreno, M.; Jobbágy, M.; Baronetti, G.; Laborde, M.; *Catal. Today* **2008**, *133*, 735.
47. Karvan, O.; Atakül, H.; *Fuel Process. Technol.* **2008**, *89*, 908.
48. Cheung, T.; Bhargava, S. K.; Hobday, M.; Foger, K.; *J. Catal.* **1996**, *158*, 301.
49. Wu, X.; Liang, q.; weng, d.; Lu, Z.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 2110.
50. Liu, S.; Obuchi, A.; Uchisawa, J.; Nanba, T.; Kushiyama, S.; *Appl. Catal. B*, **2002**, *37*, 309.
51. Martins, T.; Hwer, T. L. R.; Freire, R. S.; *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 2001.
52. Cataluña, R.; Baibich, I. M.; Dallago, R. M.; Picinini, C.; Martinez-Arias, A.; Soria, J.; *Quim. Nova*, **2001**, *24*, 55.
53. <http://wikis.lib.ncsu.edu/index.php/Fluorite/Antifluorite>, acessado em janeiro de 2008.
54. Martins T. S., Hwer T. L. R., Freire R. S., *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 2001.
55. Kadgaonkar M. D., Laha S.C., Pandey R. K., Kumar P., Mirajkar S. P., Kumar R., *Catal. Today* **2004**, *97*, 225.

56. Yao W., Chen Y., Min L., Fang H., Yan Z., Wang H., Wang J., *J. Molec. Catal. A. Chem.* **2006**, *246*, 162.
57. Laha S. C., Mukherjee P., Sainkar S. R., Kumar R., *J. Catal.*, **2002**, *207*, 213.
58. Tikhomirov, K.; Kröcher, O.; Elsener, M.; Wokaun, A.; *Appl. Catal. B*, **2006**, *64*, 72.
59. Annegi, E.; Leintenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A.; *Catal. Today* **2006**, *114*, 40.
60. Machida, M.; Murata, Y.; Kishikawa, K.; Zhang, D.; Ikeue, K.; *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4489.
61. Jaroniec, M.; Matos, R. J.; Mercuri, P. L.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 190.
62. Weissermel, K.; Arpe, H. J.; *Industrial Organic Chemistry*, 3th ed., Wiley Company: New York, **1997**.
63. Lyons, D. M.; Ryan, K. M.; Morris, M. A.; *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1207.
64. Herrera J. E, Kwak J. H., Hu J. Z., Wang Y., Peden C. H. F., Macht J., Iglesia E., *J. Catal.* **2006**, *239*, 200.
65. Cai, Q.; Lin, W.; Xiao, F.; Chen, X.; Zou, B.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *32*, 1.
66. Laha, S. C.; Mukherjee, P.; Sainkar, S. R.; Kumar, R.; *J. Catal.*, **2002**, *207*, 213.
67. Mohamed, K.; Khalil, S.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2007**, *315*, 562.
68. Mercuri, P. L.; Matos, R. J.; Jaroniec, M.; *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *296*, 377.
69. Mercuri, P. L.; Matos, R. J.; Jaroniec, M.; *Thermochim. Acta* **2002**, *383*, 79.
70. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147.
71. Kresgue, C.T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S.; *Nature* **1992**, *359*, 710.
72. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A., *Principios de análise instrumental*, ed. Bookman: São Paulo, 2002.
73. Rives, V.; *Catal. Today* **2000**, *56*, 357.
74. Kleitz, F.; Schmidt, W.; Schüt, F.; *Microporous Mesoporous Mater.*, **1993**, *17*, 2.
75. Piquemal, J.; Briot, E.; Chottard, G.; Tougne, P.; Manoli, J.; Brégeault, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 279.
76. Geidel, E.; Lechert, H.; Döbler, J.; Jobic, H.; Calzaferri, G.; Bauer, F.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *65*, 31.
77. Zhu, R.; Zhu, L.; Xu, L.; *Colloid Surf. A* **2007**, *294*, 221.
78. Geus, J.W.; Dillen, A.J.V., In *Environmental Catalysis*; Janssen, F.J.J.G.; Van Santen, R.A.; Imperial College Press: London, 2001, ch 8.
79. Nassar, J. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro S. J. L.; *Quím. Nova* **2002**, *25*, 27.
80. Handke M.; Mozgawa W.; *Vib. Spectrosc.* **1993**, *5*, 75.
81. Braga, V. S.; Garcia, F. A.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Catal.* **2007**, *248*, 68.
82. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed., Wiley: New York, 1991.

83. Engelhardt, M.; *High-Resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, John Wiley & Sons: New York, **1987**.
84. Lin, H.; Yang, L.; Mou, C.; Liu, S.; Libee, H.; *New J. Chem.*, **2000**, *253*, 24.
85. Igarashi, N.; Koyano, K. A.; Tanaka, Y.; Nakata, S.; Hashimoto, K.; Tatsumi, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *59*, 43.
86. Braga, V. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Macedo, J.L.; *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 690.
87. Bennici, S.; Gervasini, A.; Ravasio, N.; Zaccheria, F.; *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 5168.
88. Giannetto, G.; *Zeolitas: Características, propiedades e aplicaciones industrials*, Inocación Tecnológica: Caracas, 1990.
89. Nassar, J. A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 27.
90. Handke, M.; Mozgawa, W.; *Vib. Spectrosc.* **1993**, *17*, 2.
91. Calabro, D. C.; Valyocsik, E. W.; Ryan, F. X.; *Microporous Mater.* **1996**, *7*, 243.
92. Corma, A.; Pérez-Parient, J.; *Appl. Catal.* **1990**, 3182.
93. Nakamoto, K.; *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2th ed., Wiley: New York, 1970.
94. Ristic, M.; Popovic, S.; Music, S.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 2658.
95. Wachs, I. E.; *Catal. Today* **2005**, *100*, 79.
96. Hong, J.; Chu, W.; Chen, M.; Wang, X.; Zhang, T.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 563.
97. Iwamoto, S.; Takahashi, R.; Inoue, M.; *Appl. Catal. B* **2007**, *70*, 146.
98. Feio, L. S. F.; Hori, C. E.; Damyanova, S.; Noronha, F. B.; Cassinelli, W. H.; Marques, C. M. P.; Bueno, J. M. C.; *Appl. Catal. A* **2007**, *316*, 107.
99. Neeft, J. P. A.; Van Pruissen, O. P.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; *Appl. Catal. B* **1997**, *12*, 21.
100. Tikhomirov, K.; Kröcher, O.; Elsener, M.; Wokaun, A.; *Appl. Catal. B* **2005**, *64*, 72.
101. Doorn, J. V.; Varloud, J.; Mériaudeau, P.; Perrichon, V.; Chevrier, M.; Gauthier, C.; *Appl. Catal. B* **1992**, *1*, 117.
102. Bellaloui, A.; Varloud, J.; Mériaudeau, P.; Perrichon, V.; Lox, E.; Chevrier, M.; Gauthier, C.; Mathis, F.; *Catal. Today* **1996**, *29*, 421.
103. Chien S. H., Kuo M. C., Chen C. L, *Journal of chinese chemical society* **2005**, *52* 733.
104. Reddy K. M., Moudraskovsky I., Sayari A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 1059.
105. Corma A., Fornés V., Navarro M. T., Perez-Pariente J., *J. Catal.* **1994** *148*, 569.
106. Nery J. G., Giotto M. V., Mascarenhas Y. P., Cardoso D., Zontin, F.M. Z., Aguiar E. F. S., *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *41*, 281.
107. Luan Z., He H., Zhou W., Cheng C. F., Klinowski J., *J. Chem. Soc.* **1995**, *91*, 2955.

ANEXOS

Júnia Chaves Marinho e Silva
Curriculum Vitae

Janeiro/2009

Júnia Chaves Marinho e Silva

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Júnia Chaves Marinho e Silva
Nascimento 12/02/1985 - Taguatinga Norte/DF - Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

- 2007-2009** Mestrado em Química inorgânica.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
Título: Preparação e caracterização de catalisadores mesoporosos modificados do tipo MCM-41
Orientador: Profª Drª Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2003 - 2006** Graduação em Química Bacharelado.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
- 2003 - 2007** Graduação em Química Licenciatura.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
Título: A abordagem do tema catálise em uma perspectiva ambiental no ensino médio
Orientador: Wildson Luiz Pereira dos Santos

Formação complementar

- 2008 - 2008** Algumas contribuições da catálise em biorefinaria. (Carga horária: 4h).
Sociedade Brasileira de Química, 31º RASBQ, Brasil.
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Tópicos de cristalografia estrutural.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
- 2007 - 2007** O estado da arte no uso de Análise Térmica. (Carga horária: 8h).
Universidade de Brasília, UnB, Brasil.
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Materiais luminescentes transformando energia.
29º Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 29º RASBQ, Brasil.

Atuação profissional

1. Universidade de Brasília - UnB

Vínculo institucional

- 2009** Vínculo: Universidade de Brasília; Enquadramento funcional: Funcionária pública; Cargo: Química; Carga horária: 40, Regime Dedicção Exclusiva
- 2007 - 2008** Vínculo: Universidade de Brasília , Enquadramento funcional: Bolsista CAPES , Carga horária: 40, Regime: Dedicção Exclusiva
- 2006 - 2007** Vínculo: Bolsista PIBIC , Enquadramento funcional: Bolsista Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial
- 2004 - 2006** Vínculo: Bolsista PET , Enquadramento funcional: Bolsista do Programa de educação Tutorial , Carga horária: 20, Regime: Dedicção Exclusiva

Atividades

- 08/2006 - Atual** Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
Linhas de Pesquisa:
Estudo de catalisadores contendo Nióbio para aplicação em processos oxidativos , Desenvolvimento de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 para aplicação em processos oxidativos
- 06/2006 - Atual** Projetos de pesquisa, Instituto de Química, Laboratório de Catálise
Participação em projetos:
Síntese de catalisadores heterogêneos para reduzir a emissão de particulados de diesel
- 02/2006 - 07/2006** Extensão Universitária, Instituto de Química
Especificação:
Monitor nas Olimpíadas de Química Do Distrito Federal
- 10/2005 - 10/2005** Extensão Universitária, Decanato de Extensão, Secretaria de Administração Acadêmica
Especificação:
Monitor V semana de extensão- Universidade e desenvolvimento sustentável
- 05/2004 - 11/2004** Extensão Universitária, Departamento de Teoria e Fundamentos, Diretoria de Administração Acadêmica
Especificação:
Monitor do curso, Revitalização do Ribeirão Santa Maria: Educação ambiental

Linhas de pesquisa

1. Desenvolvimento de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 para aplicação em processos oxidativos

Objetivos: Sintetizar e caracterizar catalisadores do tipo MCM-41 modificados, com alta área superficial para serem aplicados no abatimento de particulados de diesel

Projetos

2007 - Atual Síntese de catalisadores heterogêneos para reduzir a emissão de particulados de diesel
Descrição: O projeto visa desenvolver, caracterizar e testar novos catalisadores baseados em sistemas binários ou ternários de óxidos tais como CuO, Nb₂O₅, TiO₂, CeO₂ e ZrO₂ com e sem a presença de promotores para reações de oxidação de particulados de diesel. O estudo dos materiais preparados inclui: - as propriedades ácidas e sua relação com estrutura e morfologia dos catalisadores sintetizados; - o teste dos catalisadores mais promissores em reações modelo de oxidação de particulados de diesel e de compostos orgânicos correlatos de interesse; - a influência de promotores (e.g. óxidos de metais alcalinos) na atividade dos catalisadores mais promissores; - o número de ciclos que os catalisadores podem trabalhar sem perder significativamente sua atividade; - os fatores(venenos) que podem desativar os catalisadores; - as propriedades ácidas dos catalisadores regenerados (após reações modelo);
Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Alunos envolvidos: Graduação (3); Mestrado acadêmico (4); Doutorado (4);
Integrantes: Júnia Chaves Marinho e Silva; Fillipe Augusto da Costa Garcia; Valdeilson Souza Braga; José Alves Dias; Sílvia Cláudia Loureiro Dias (Responsável); Claudinei Fabiano de Oliveira; Daniel Ribeiro de Araújo; Grace Ferreira Ghesti; Ivoneide C.L. Barros; Joicy Santamalvina dos Santos; Julio Lemos de Macedo; Káyne Suzanne Pereira Alvim; Vicente Cavalcanti Ibiapina Parente
Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. GARCIA, F. A. C.; SILVA, J. C. M.; MACEDO, J. L.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; FILHO, G. N. R. Synthesis and characterization of CuO/Nb₂O₅/MCM-41 for the catalytic oxidation of diesel soot. *Microporous and Mesoporous Materials.* , v.113, p.562 - 574, 2008.

2. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., SILVA, J. C. M.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; DAVO, J. L. B. Acidic Characterization of Copper Oxide and Niobium Pentoxide Supported on Silica-Alumina. *Catalysis Letters.* , v.119, p.101 - 107, 2007.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. SILVA, J. C. M. ; GARCIA, F. A. C. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. . Síntese, caracterização e aplicação de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 na oxidação catalítica de particulados de diesel. In: XV Congresso Argentino de Catalis/4º Congresso de Catalis del Mercosur, 2007, La Plata. Anais do XV Congresso Argentino de Catalis/4º Congresso de Catalis del Mercosur, 2007.

2. GARCIA, F. A. C. ; SILVA, J. C. M. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. . Modificação e aplicação de catalisadores do tipo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ e CuO/Nb₂O₅/MCM-41 na oxidação de particulados de diesel. In: XV Congresso Argentino de Catalis/4º Congresso de Catalis del Mercosur, 2007, La Plata. Anais do XV Congresso Argentino de Catalis/4º Congresso de Catalis del Mercosur, 2007.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. SILVA, J. C. M. ; GARCIA, F. A. C. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. ; Filho G. N. R. . Síntese e caracterização de materiais do tipo Ce-MCM-41. In: VII Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2008, Salvador. VII Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise: Catálise para uma vida melhor, 2008.

2. GARCIA, F. A. C. ; ARAUJO, D. R. ; SILVA, J. C. M. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, J. A. ; DIAS, S. C. L. . Estudo da Cobertura de Monocamada na Zeólita CeO₂/USY. In: VII Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise, 2008, Salvador. VII Encontro Norte, Nordeste e Centro Oeste de Catálise: Catálise para uma vida melhor, 2008.

1. GARCIA, F. A. C.; MACEDO, J. L.; BRAGA, V. S.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. MCM-41 de silício: Síntese e estudo da remoção do direcionador In: 6º ENCAT/ESCOLA DE CATÁLISE CAJUCAT, 2006, Aracajú. 6º ENCAT/ESCOLA DE CATÁLISE CAJUCAT. , 2006.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. SOBRAL, P.R.S. ; SILVA, R.A. ; COSTA, A. A. ; SILVA, J. C. M. ; GARCIA, F. A. C. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. . Síntese, Caracterização e Comparação de Si-MCM-41 e Al-MCM-41 na Reação de Esterificação do Ácido Oléico com Etanol. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Do Petróleo a Biomassa, soluções para um mundo melhor, 2008.

2. GARCIA, F. A. C. ; ARAUJO, D. R. ; SILVA, J. C. M. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. . Síntese e Caracterização da Zeólita CuO/USY. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Do Petróleo a Biomassa, soluções para um mundo melhor?, 2008.

3. SILVA, J. C. M. ; GARCIA, F. A. C. ; DIAS, S. C. L. ; DIAS, J. A. ; Filho G. N. R. . Síntese e caracterização da Ce-MCM-41 via troca iônica do agente direcionador. In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Do Petróleo a Biomassa, soluções para um mundo melhor, 2008.

4. GARCIA, F. A. C. ; SILVA, J. C. M. ; MACEDO, J. L. ; DIAS, J. A. ; DIAS, S. C. L. ; Filho G. N. R. . Synthesis and characterization of CuO/Nb2O5/MCM-41 for the catalytic oxidation of diesel soot. In: 236th ACS Annual Meeting/Exposition, 2008, Filadélfia - PA. 236th ACS Meeting/Exposition, 2008.
5. Silva, J. C. M.; Garcia, F. A. C.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A. Síntese, caracterização e aplicação de CuO/Nb2O5/CeO2 na oxidação de particulados de diesel In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise - 2007. Editora da UFPE, 2007.
6. GARCIA, F. A. C., SILVA, J. C. M.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Síntese e aplicação de CuO/Nb2O5/SiO2-Al2O3 modificados por promotores químicos na oxidação catalítica de particulados de diesel In: II Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Taguatinga. II Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.
7. GARCIA, F. A. C., SILVA, J. C. M., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A. Síntese e aplicação de CuO/Nb2O5/SiO2-Al2O3 modificados por promotores químicos na oxidação catalítica de particulados diesel In: 30ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2007, Águas de Lindóia. 30ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. , 2007.
8. SILVA, J. C. M.; GARCIA, F. A. C., DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Síntese e Caracterização de CuO/Nb2O5/MCM-41 In: 30ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2007, Águas de Lindóia. 30ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. , 2007.
9. SILVA, J. C. M.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Síntese e Caracterização de CuO/Nb2O5/MCM-41 In: II Encontro regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Taguatinga. II Encontro regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.
10. Jacintho, G. V. M.; RUBIM, J. C.; Suarez, P. A. Z.; SILVA, J. C. M.; CORIO, P. Síntese e caracterização de fluidos magnéticos a base de M(II)Fe2O4 (M= Fe,Co) modificados com ácidos graxos In: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia. Química é Energia: Transforma a vida e preserva o ambiente. , 2006. p.65 - 65

Eventos

Participação em eventos

1. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese e caracterização da Ce-MCM-41 via troca iônica do agente direcionador. 2008. (Participações em eventos/Congresso).
2. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Síntese e aplicação de CuO/Nb2O5/SiO2-Al2O3 modificados por promotores químicos na oxidação catalítica de particulados de diesel.. 2007. (Participações em eventos/Congresso).
3. II Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química/ V Semana da Química da UCB. Síntese e aplicação de CuO/Nb2O5/SiO2-Al2O3 modificados por promotores químicos na oxidação catalítica de particulados de diesel.. 2007. (Participações em eventos/Congresso).
4. 14º Congresso Brasileiro de Catálise. Síntese, caracterização e aplicação de CuO/Nb2O5/CeO2 na oxidação de particulados de diesel. 2007. (Participações em eventos/Congresso).
5. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2006. (Participações em eventos/Congresso).
6. XII Congresso de Iniciação Científica da UnB/3º Congresso de Iniciação Científica do DF. Caracterização Ácida e Redox de Catalisadores de CuO/Nb2O5/SiO2-Al2O3.. 2006. (Participações em eventos/Congresso).
7. III Encontro das regiões Centro Oeste e Norte dos Grupo PET. 2005



Synthesis and characterization of CuO/Nb₂O₅/MCM-41 for the catalytic oxidation of diesel soot

Fillipe A.C. Garcia^a, Junia C.M. Silva^a, Julio L. de Macedo^a, José A. Dias^{a,*},
Sílvia C.L. Dias^{a,*}, Geraldo N.R. Filho^b

^a Universidade de Brasília,¹ Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Caixa Postal 4478, Brasília-DF 70904-970, Brazil

^b Universidade Federal do Pará, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Rua Augusto Correa 1, Belém-PA 66075-010, Brazil

Received 18 May 2007; received in revised form 10 December 2007; accepted 14 December 2007

Available online 7 February 2008

Abstract

This work deals with the preparation and application of new catalysts based on CuO, Nb₂O₅, and Si-MCM-41 for the abatement of diesel soot particulates. The properties of Si-MCM-41 mesoporous material were enhanced by studying the effect of the template removal method on specific surface area, terminal silanol groups, and long-range ordering. Template removal experiments indicated that thermal decomposition by double-step calcination at 300 °C for 3 h and 550 °C for 3 h produced a material with the best morphological characteristics. This material was used to prepare CuO/Nb₂O₅/MCM-41 catalysts with a 1:1 mass ratio (CuO:Nb₂O₅) and 2, 5, 10, 15, and 25 wt.% loadings. The incorporation of CuO and Nb₂O₅ leads to the formation of well-dispersed small crystallites and an amorphous phase, respectively, for the samples with lower oxide loadings. For the samples with higher oxide loadings, the crystallites increase in size, leading to the formation of copper–niobium mixed oxide phases and agglomerates. All the prepared materials presented considerable activity towards the oxidation of diesel soot particulates, shifting the maximum oxidation temperature (T_{ox}) to lower values. The most promising catalyst was CuO/Nb₂O₅/MCM-41 with 25 wt.% of each oxide, which presented an onset temperature of 388 °C and appreciable activity at temperatures as low as 450 °C without the addition of any chemical promoter.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: MCM-41; Diesel soot; Supported catalyst; Copper oxide; Niobium pentoxide

1. Introduction

Microporous materials are among the most used catalysts for industrial processes such as catalytic cracking and isomerization of crude oils [1–4]. Although possessing outstanding catalytic properties (e.g., high specific surface area, shape, and isomer selectivity), these materials have serious limitations regarding reactants with kinetic diameters higher than 0.75 nm [5]. Another limitation is related

to mass diffusion of reactants and products inside their pores.

Mobil Oil Company's Research and Development Laboratory created a new family of silicon and silicon–aluminum mesoporous molecular sieves in order to solve the problems presented by microporous materials. MCM-41 (Mobil Composition of Matter) belongs to this family and exhibits a hexagonal system of adjustable pores from 1.5 to 10 nm, specific surface areas higher than 700 m² g⁻¹ [6–8], and channels with variable depths depending on synthesis and template removal methods.

In order to improve the catalytic activity of MCM-41, silicon atoms have been isomorphically substituted by several transition metals, such as titanium [9–14], zirconium [15], and iron [16–18]. Another method to incorporate such

* Corresponding authors. Tel.: +55 61 3307 2162; fax: +55 61 3368 6901.

E-mail addresses: jdias@unb.br (J.A. Dias), scdias@unb.br (S.C.L. Dias), narciso@ufpa.br (G.N.R. Filho).

¹ <http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/labcatalse.htm>.

Acidic Characterization of Copper Oxide and Niobium Pentoxide Supported on Silica–Alumina

Fillipe A. C. Garcia · Valdeilson S. Braga ·
Júnia C. M. Silva · José A. Dias · Sílvia C. L. Dias ·
Jorge L. B. Davo

Received: 15 February 2007 / Accepted: 4 July 2007 / Published online: 25 July 2007
© Springer Science+Business Media, LLC 2007

Abstract Copper oxide and niobium pentoxide were supported on silica–alumina with 2, 5, 10, 15 and 25 mass% loadings and 1:1 mass ratio of CuO:Nb₂O₅. XRD and BET measurements confirmed that monolayer coverage is reached with loadings between 5–10 mass% (~308 m² g⁻¹). The DRIFTS spectra of pyridine adsorbed catalysts showed bands associated with Brønsted, Lewis and a combination of both acidic sites. Thermal analysis and liquid phase microcalorimetry provided the parameters for the best catalyst (10 mass%), which has the highest number of acidic sites (0.38 mmol g⁻¹) and enthalpies of interaction with pyridine for Brønsted and Lewis sites ($\Delta H_1 = -107.5$ and $\Delta H_2 = -64.4$ kJ mol⁻¹, respectively).

Keywords Copper oxide · Niobium pentoxide ·
Liquid phase microcalorimetry · Acidic characterization ·
Supported catalyst

F. A. C. Garcia · J. C. M. Silva · J. A. Dias (✉) ·
S. C. L. Dias (✉)
Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de
Brasília, caixa postal 4478, Brasília, DF 70904-970, Brazil
e-mail: jdias@unb.br
URL: <http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/labcatálise.htm>

V. S. Braga
Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável
(ICADS), Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua
Professor José Seabra S/N, Barreiras, BA 47805-100, Brazil

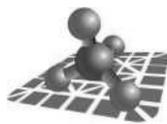
J. L. B. Davo
Technology Center CBMM-Companhia Brasileira de Metalurgia
e Mineração, Córrego da Mata, s/n, Araxá, MG 38183-903,
Brazil

1 Introduction

Copper has increasingly been used in the composition of a variety of catalysts, particularly in areas concerning applications in environmental processes [1–3]. Supported copper oxide is one of the most promising catalytic materials for different pollutant abatement reactions [4–6]. In order to achieve high activity and selectivity, it is very important to obtain well dispersed oxide particles over the support [7]. Many studies have pointed out that the most active CuO phases are obtained in acidic supports and the dispersion is driven by the precursor addition method [1, 4].

Supported niobium pentoxide is one of the most studied oxides [8–10], largely because of its high acidity, activity and selectivity, despite the hydrophilic character of Nb₂O₅, which generally deactivates most catalysts. This water tolerant property makes such catalysts as an option for reactions in which water is implicated [11]. There are several recent reviews that discuss various applications of these catalytic materials, as well as the different roles that niobium assumes in each case [9, 12, 13].

New catalytic materials containing copper oxide and niobium pentoxide supported on silica–alumina (CuO/Nb₂O₅/SiO₂–Al₂O₃) have recently been characterized under distinct preparation conditions, oxide loadings (including sub-monolayer, monolayer and above-monolayer coverage) and calcination temperatures [14]. A strong influence was observed for the CuO over Nb₂O₅ crystallites, according to preparation method [10, 14]. The most promising materials contained a 1:1 oxide ratio (CuO:Nb₂O₅), were prepared by simultaneous impregnation, and calcined at 300 °C. It was determined the surface species composition as isolated CuO_x and/or Nb₂O_x as well as polymerized Nb₂O_x at lower coverage (2–5 mass%); whereas at higher



XV CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS
4º CONGRESO DE CATÁLISIS DEL MERCOSUR

12 - 16 de Noviembre de 2007 - LA PLATA - ARGENTINA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CuO/Nb₂O₅/MCM-41 NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE PARTICULADOS DE DIESEL

Júnia C.M. e Silva*, Fillipe A.C. Garcia, Júlio L. de Macedo, Sílvia C.L. Dias, José A. Dias

Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Instituto Central de Ciências Sul(ICC), Instituto de Química, Laboratório de Catálise (BSS-141), CEP:70919-970, Brasília, Brasil. E-mail: juniachaves@gmail.com

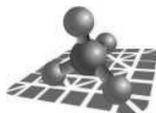
Palavras-Chaves: Óxido de cobre, pentóxido de nióbio, MCM-41, particulados de diesel.

Resumo

Os sistemas CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com razão 1:1 (CuO:Nb₂O₅) em massa foram preparados através da impregnação simultânea nos teores 2, 5, 10, 15 e 25% de cada óxido. O direcionador orgânico da MCM-41 foi removido através de uma calcinação em etapas a 300°C/3h e 550°C/3h antes da impregnação. Os sólidos resultantes foram caracterizados e aplicados na oxidação de particulados de diesel. A caracterização dos materiais suportados foi feita utilizando DRX, TG-DTG-DTA e da área superficial (HRTG) e mostrou que a incorporação de CuO e Nb₂O₅ leva a formação de pequenos cristallitos bem dispersos e uma fase amorfa, respectivamente, para as amostras com baixo teor dos óxidos. Esses cristais aumentam de tamanho conduzindo a formação de fases mistas de CuO-Nb₂O₅ para as amostras com maior teor dos óxidos. Todos os materiais preparados apresentaram considerável atividade para oxidação de particulados de diesel, deslocando o valor da temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) para valores mais baixos. O catalisador mais promissor foi o CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com 25% massa de cada óxido, o qual apresentou uma temperatura inicial de oxidação em 388° C e atividade apreciável em temperaturas tão baixas quanto 450°C sem a adição de nenhum promotor químico.

Abstract

CuO/Nb₂O₅/MCM-41 catalysts, with 1:1 mass ratio (CuO:Nb₂O₅), were prepared by simultaneous impregnation with 2, 5, 10, 15 and 25wt.% loadings of each oxide. The organic template of MCM-41 was removed by a double-step calcination at 300°C/3h and 550°C/3h before the impregnation. The resulting solids were characterized and applied in the oxidation of diesel soot particulates. The characterization of the materials was carried out using XRD, TG-DTA and specific surface area (HRTG). The incorporation of CuO and Nb₂O₅ leads to the formation of well dispersed small crystallites and an amorphous phase, respectively, for the samples with lower oxide loadings. These crystallites increase in size, leading to the formation of mixed CuO-Nb₂O₅ phases for samples with higher oxide loadings. All the prepared materials presented considerable activity towards the oxidation of diesel soot particulates, shifting the maximum oxidation temperature (T_{ox}) to lower values. The most promising catalyst was CuO/Nb₂O₅/MCM-41 with 25wt.% of each oxide, which presented an onset temperature of 388°C and appreciable activity in temperatures as low as 450°C without the addition of any chemical promoter.



XV CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS
4th CONGRESO DE CATÁLISIS DEL MERCOSUR

12 - 16 de Noviembre de 2007 - LA PLATA - ARGENTINA

MODIFICAÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES DO TIPO $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ E $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{Si-MCM-41}$ NA OXIDAÇÃO DE PARTICULADOS DE DIESEL.

Fillipe A.C. Garcia*, Júnia C.M. e Silva, Sílvia C.L. Dias, José A. Dias

Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Instituto Central de Ciências Sul(ICC), Instituto de Química, Laboratório de Catálise (BSS-141), CEP:70919-970, Brasília, Brasil. E-mail: Garcia.F@gmail.com

Palavras-Chaves: Sílica-alumina, MCM-41, particulados de diesel, promotores químicos.

Resumo

O sistema $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi modificado pela adição de K_2O , Cs_2O , KCl ou CsCl nos teores 2,5; 5 e 7,5 %. O sistema $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ foi modificado pela adição de K_2O e Cs_2O nos mesmos teores. Resultados de DRX identificaram os cloretos no teor de 7,5 % e o CuO em todas as amostras. Os resultados de TG/DTG de todos os materiais evidenciaram a oxidação dos cloretos e a volatilização dos óxidos, a exceção daqueles modificados com 2,5% K_2O ou 7,5 % Cs_2O nos materiais suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 2,5% K_2O e 2,5 % Cs_2O suportados em MCM-41. Estes materiais, apresentaram considerável atividade para oxidação do Printex-U, deslocando o valor da temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) e da temperatura inicial de oxidação para valores mais baixos. O catalisador mais promissor foi o $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ com 2,5% de óxido de potássio, pois este apresentou uma menor T_{ox} e maior taxa de oxidação em 445 °C em relação ao material com césio na mesma proporção. Este resultado está relacionado a uma maior mobilidade do óxido de potássio e ao aumento da área superficial que aumenta a superfície de contato entre o catalisador e o particulado.

Abstract

The $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system was modified by the addition of K_2O , Cs_2O , KCl or CsCl with 2.5; 5 and 7.5 wt% loadings. The $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ system was modified by the addition of K_2O and Cs_2O with the same loadings. XRD results identified the chloride species, only with 7.5 wt% loading, and the CuO species in all samples. TG/DTG results of all materials evidenced the chloride oxidation and the volatilization of the oxides, except those modified with 2.5 wt% of K_2O or 7.5 wt% of Cs_2O , for the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalysts, and 2.5 wt% of K_2O or 2.5 wt.% of Cs_2O , for the Si-MCM-41 supported catalysts. These catalysts exhibited considerable activity towards the oxidation of a model diesel soot particulate (Printex-U), shifting the maximum oxidation temperature (T_{ox}) and the onset temperature to lower values. The most promising catalyst was the $\text{K}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ material with 2.5 wt% since it presented a lower T_{ox} and higher oxidation rate at 450 °C in comparison to the cesium material with the same loading. This result is related to the higher potassium oxide mobility and the higher specific surface area of the support, which increases the surface contact area between the catalyst and the particulate.



Synthesis and Characterization of CuO/Nb₂O₅/MCM-41 for the Catalytic Oxidation of Diesel Soot

Fillipe A.C. Garcia, Júnia C.M. Silva, Julio L. de Macedo, José A. Dias, Sílvia C.L. Dias

Instituto de Química - Universidade de Brasília, Brazil.

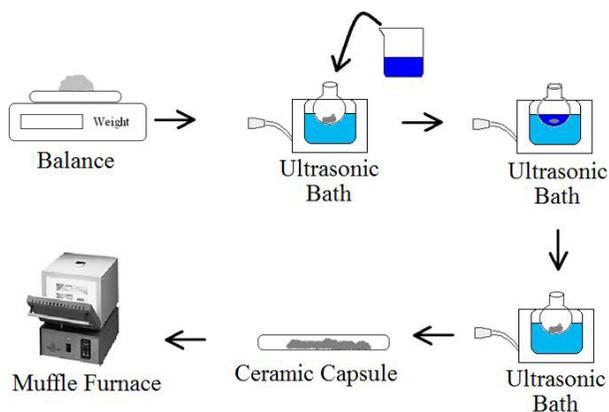


Abstract

The CuO/Nb₂O₅/Si-MCM-41 catalysts were synthesized by simultaneous impregnation with 2, 5, 10, 15 and 25 mass% oxide loadings, 1:1 (CuO:Nb₂O₅) mass ratio. The catalysts were characterized by XRF, XRD and SEM. In addition, their activity towards the oxidation of diesel soot particulates (Printex-U) was evaluated through TG-DTG-DTA. XRD results indicated the formation of CuO crystallites and an amorphous Nb₂O₅ phase, while XRF determined their accurate composition. SEM results exhibited small oxide species over a mixed-oxide monolayer, at 25 mass% loadings. All catalysts shifted the maximum oxidation temperature (T_{ox}) from 622 °C to lower temperatures proportionally to the oxide loadings. The catalyst with 25 mass% presented the best activity with an onset temperature of 388 °C, without chemical promoters.

Experimental

The catalysts were prepared using the wet impregnation method in ethanolic medium. Cu(NO₃)₂·3H₂O (VETEC) and NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂](H₂O)_n (CBMM) were added simultaneously to Si-MCM-41 with a 1:1 (CuO:Nb₂O₅) mass ratio and 2, 5, 10, 15 and 25 mass% oxide loadings.



Results

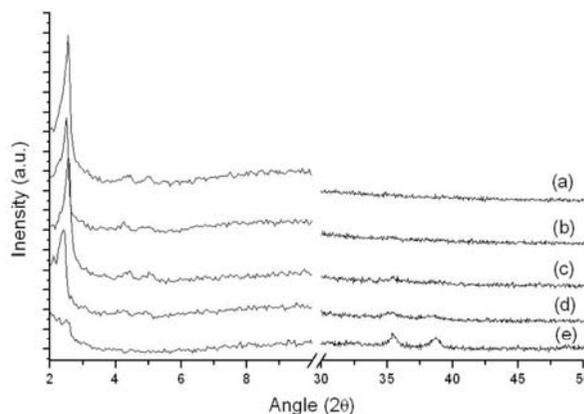


Figure1. XRD results of CuO/Nb₂O₅/Si-MCM-41, calcined at 300 °C for 6 h, with: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) and 25 wt.% of oxides (e).

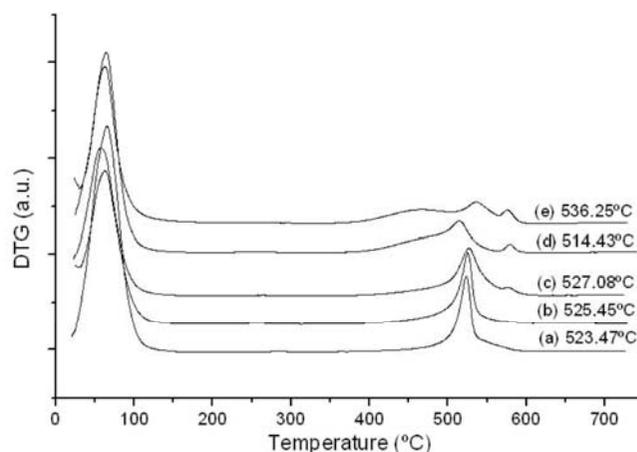


Figure3. DTG curves of 1:20 Printex-U:Catalyst mixtures (air at 110 mL min⁻¹ and rate of 10 °C min⁻¹) with: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) and 25 wt.% (e) of oxides. T_{ox} values are listed for each catalyst.

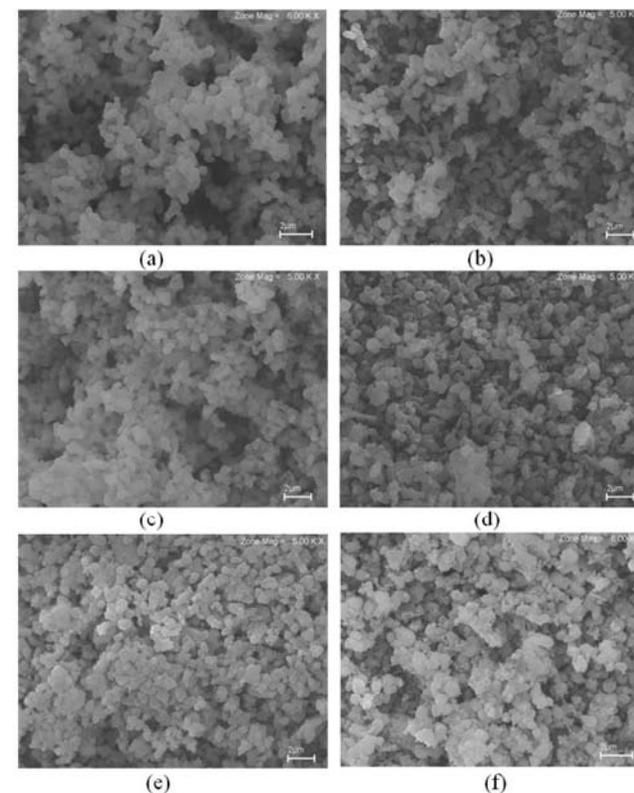


Figure2. SEM images of Si-MCM-41 (a) and the supported catalysts containing: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) and 25 wt.% of oxides (f), calcined at 300 °C for 6 h.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support given by FAPDF/SECT, CNPq, FINATEC, Finep-CTPetro, Finep-CTInfra and UnB/IQ/IG. We also thank Prof. Ivoneide C.L. Barros (UFAM) for the XRF measurements.



Síntese, caracterização e aplicação de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ na oxidação de particulados de diesel.

Júnia C. M. Silva*, Fillipe A. C. Garcia, Sílvia C. L. Dias*, José A. Dias.

Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Instituto Central de Ciências Sul (ICC), Instituto de Química, Laboratório de Catálise (BSS-141), CEP:70919-970, Brasília, Brasil. E-mail: juniachaves@gmail.com; scdias@unb.br.

Resumo - Abstract

Os sistemas $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ com razão 1:1 ($\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$) foram preparados através da impregnação simultânea nos teores 2, 5, 10, 15 e 25 % de cada óxido. A seguir, foram caracterizados utilizando TG-DTA, DRX e FT-Raman e aplicados na oxidação de particulados de diesel. As curvas de TG-DTA mostraram perdas de massa em $\cong 230, 270, 300$ °C associadas com a decomposição dos precursores metálicos. Os resultados de DRX e FT-Raman mostraram a formação de cristalitos de CuO e uma fase amorfa de Nb_2O_5 , assim como a cobertura gradual do suporte com o aumento do teor dos óxidos. Todos os materiais foram ativos na oxidação do particulado de diesel, sendo que o catalisador mais promissor foi o $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ com 25% de cada óxido, o qual apresentou uma temperatura inicial de oxidação em 345 °C e atividade apreciável em temperaturas tão baixas quanto 390 °C.

$\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ catalysts with 1:1 ($\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$) mass ratio were prepared by simultaneous impregnation with 2, 5, 10, 15 and 25 wt.% loadings of each oxide. Next, they were characterized using TG-DTA, XRD and FT-Raman and applied in the oxidation of diesel soot particulates. The TG-DTA curves showed weight losses at $\cong 230, 270$ and 300 °C related to the decomposition of metallic precursors. XRD and FT-Raman results exhibited the formation of CuO crystallites and an amorphous Nb_2O_5 phase, as well as the gradual coverage of the support with the increase in oxide loadings. All materials were active in the oxidation of diesel soot particulate. Among these, $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ with 25 wt.% loadings was the most promising catalyst, since it presented an onset temperature at 345 °C and appreciable activity in temperatures as low as 390 °C.

Palavras-Chave: Óxido de cobre, pentóxido de nióbio, óxido de cério, catalisadores suportados, oxidação catalítica, particulados de diesel.

Síntese e caracterização de materiais do tipo Ce-MCM-41

Júnia C.M. e Silva^{1*}, Fillipe A.C. Garcia¹, Sílvia C.L. Dias¹, José A. Dias¹, Geraldo N. R. Filho².

¹Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Instituto de Química, Laboratório de Catálise (A1-62/21), Brasília, Brasil. E-mail: juniachaves@gmail.com.

²Universidade Federal do Pará, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Rua Augusta Correa 1, Belém-PA, Brasil.

Palavras Chaves: Mesoporo, cério, Ce-MCM-41.

Introdução

A introdução de espécies ativas, óxidos metálicos e/ou íons metálicos, em materiais mesoporosos tipo MCM-41 oferece a possibilidade de preparação de catalisadores inovadores e tem se tornado uma importante área de pesquisa (1).

Este trabalho trata da modificação da MCM-41 de silício através da inserção do cério por dois métodos diferentes, síntese direta e troca iônica do direcionador nas razões Si/Ce = 25 e 50. Os materiais foram caracterizados utilizando DRX, FTIR, isoterma de adsorção de nitrogênio e área superficial específica (BET).

Experimental

Síntese da Ce-MCM-41 por precipitação: Em um balão com 510 mL de NH₄OH concentrado, adicionou-se sob agitação: 675 mL de água quartex, 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio e aqueceu-se a 30-35 °C. A seguir, adicionou-se lentamente 25 mL de ortossilicato de etila e 25 mL de uma solução de CeCl₃.7H₂O. Após 4 h, o sólido foi filtrado e lavado com água quartex até estar livre de íons cloreto. A amostra foi então calcinada em duas etapas: 300 °C/3 h e 550 °C/3 h. Estes materiais foram denominados Ce-MCM-41-P-(razão Si/Ce).

Síntese da Ce-MCM-41 por troca iônica: Em um balão colocou-se 8 g de Si-MCM-41, CeCl₃.7H₂O e 180 mL de água quartex e agitou-se por 1 h a 25 °C. A suspensão foi mantida a 80 °C/20 h e o produto filtrado. Finalmente, as amostras foram calcinadas em etapas: 300 °C/3 h e 550 °C/3 h. Estes materiais foram denominados Ce-MCM-41-T-(razão Si/Ce).

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro, Rigaku D/Max-2/C, com radiação CuK α = 1,5418 Å. O ângulo de Braag variou de 2 a 10° a 2°/min. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro BOMEM MB-100 (HARTMAN & Braun) com 128 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ usando pastilhas de 1% em KBr seco. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas a -196°C em um analisador Quantachrome NOVA 1200 através do método BET.

Resultados e Discussão

Os resultados de DRX das amostras antes e após calcinações (Figura 1) mostraram quatro picos associados à estrutura da Si-MCM-41 ($2\theta \cong 2,6; 4,4; 5,1$ e $6,7^\circ$) que correspondem às reflexões nos planos (100), (110), (200) e (210), respectivamente. As amostras calcinadas apresentaram uma diminuição na intensidade dos picos em relação a Si-MCM-41, proporcional ao aumento da incorporação de cério. Isto está relacionada à diminuição gradual do ordenamento de longo alcance e/ou ao colapso parcial da estrutura mesoporosa (2). A presença de picos associados ao CeO₂ não foi observada em nenhuma das amostras sugerindo a formação de espécies pequenas e bem dispersas de CeO₂.

Os espectros de FTIR das amostras não calcinadas (Figura 2) apresentaram bandas do direcionador em 2958, 2927, 2855, 1488 e 1479 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento do CH₃, CH₂ e CH₂+CH₃, deformação do CH₃ e CH₂ do grupo C-H, respectivamente (3). Os espectros de FTIR das amostras calcinadas não apresentaram as bandas citadas, indicando que o tratamento térmico foi eficiente na remoção do direcionador.

Estudo da Cobertura de Monocamada na Zeólita CeO₂/USY

Fillipe A. C. Garcia¹, Daniel R. Araújo¹, Júnia C. M. Silva¹, Júlio L. Macedo¹, Sílvia C. L. Dias¹, José A. Dias¹, Geraldo N. R. Filho².

1 - Universidade de Brasília - Instituto de Química - Laboratório de Catalise, Brasília-DF, Brasil. 2 - Universidade Federal do Pará - Centro de Ciências Exatas e Naturais, Rua Augusto Correa 1, Belém-PA, Brasil.

Palavras Chaves: Zeólita USY, MAS RMN de ²⁷Al, Monocamada.

Introdução

A zeólita USY é sintetizada a partir de processos de desaluminização (1,2) e é aplicada em reações de alto interesse industrial como o craqueamento de hidrocarbonetos (1). O objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de zeólitas do tipo CeO₂/USY com teores variando de 2-25% de CeO₂. Para tal, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX) e MAS RMN em estado sólido de ²⁷Al.

Experimental

As zeólitas CeO₂/USY com 2, 5, 10, 15 e 25% em massa foram preparadas utilizando o CeCl₃.7H₂O (Vetec) e a zeólita USY (CBV500, Zeolyst). Estes foram misturados com água na razão 1:10 (massa de sólido:volume de água) e mantidos sobre agitação magnética a 80 °C até a secura. Os sólidos foram calcinados a 550°C/8h em um forno mufla (Modelo EDG3P-S) com atmosfera estática de ar.

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku D/Max-2A/C com radiação Cu-K α de 1.5418 Å. O ângulo de Bragg variou de 2 a 90° a 2° min⁻¹. As amostras foram preparadas com 15% de Si elementar como padrão interno. A cristalinidade e a razão Si/Al destas foram calculadas utilizando os métodos descritos por Gianetto (2).

Os experimentos de MAS RMN foram feitos em um espectrômetro Varian Mercury Plus de 7,05 T com sonda de 7 mm e rotores de zircônia. Os espectros de ²⁷Al foram obtidos em rotação de 6 kHz, duração de pulso de 1,0 μ s com intervalo de pulso de 0,4 s, 2000 varreduras e referenciados ao Al(H₂O)₆⁺³ (0 ppm). Os dados de MAS RMN de ²⁷Al foram deconvoluídos utilizando um ajuste matemático de funções Gaussianas.

Resultados e Discussão

Os difratogramas das zeólitas CeO₂/USY exibiram somente as reflexões relacionadas à estrutura da zeólita USY e ao padrão interno de silício elementar ($2\theta = 28,45^\circ$), o que indica que as espécies de cério estão bem dispersas na superfície do suporte mesmo em altos teores como 25%. Os resultados de DRX evidenciaram uma diminuição gradual da cristalinidade com o aumento do teor de CeO₂ suportado e valores muito similares para as amostras com 10 e 15%, o que pode estar relacionado com a formação de uma monocamada de CeO₂ entre estes teores (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros de cristalinidade e razão Si/Al das zeólitas CeO₂/USY calcinadas a 550°C/8h.

Teor de CeO ₂ (%)	0	2	5	10	15	25
Cristalinidade (%)	100	73,1	59,7	27,7	28,0	19,9
Razão Si/Al	5,4	6,4	4,5	5,2	4,7	4,0

A razão Si/Al calculada mostrou que a zeólita HUSY apresenta uma razão Si/Al menor que a amostra calcinada com 2%. Este fato pode estar relacionado com a maior facilidade de remoção das espécies IFAL por pequenas quantidades de CeO₂. A amostra com 5%

Síntese, Caracterização e Comparação de Si-MCM-41 e Al-MCM-41 na Reação de Esterificação do Ácido Oléico com Etanol

Patricia R. S. e Sobral* (PG), Rebeca A. Silva (IC), Andréia A. Costa (PG), Júnia C. M. Silva (IC), Fillipe A. C. Garcia (IC), Júlio L. de Macedo (PQ), Sílvia C. L. Dias* (PQ), José A. Dias (PQ).

Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, caixa postal 4478, Brasília-DF, 70904-970, E-mail scdias@unb.br e sobral.patricia@gmail.com.

Palavras Chave: peneiras moleculares, esterificação, ácido oléico, etanol.

Introdução

A MCM-41 é uma peneira molecular que tem atraído atenção dos pesquisadores. Esta possui poros ordenados uniformes, arranjo hexagonal, área superficial elevada, altas estabilidade térmica e capacidade de adsorção.¹ Modificações em sua estrutura cristalina permitem que esse material se torne um promissor suporte para a catálise. A incorporação de Al na estrutura da MCM-41 visa aumentar as características ácidas do material.¹ Assim, o objetivo desse trabalho foi comparar o desempenho catalítico da Si-MCM-41 com a Al-MCM-41 na reação de esterificação do ácido oléico.

Resultados e Discussão

Si-MCM-41 foi sintetizada através do método da coprecipitação a temperatura ambiente com alterações.² A fonte de alumínio para a obtenção da Al-MCM-41 foi $[(CH_3)_2CHO]_3Al$, com razão Si/Al igual a 6. Os materiais foram calcinados em etapas (300°C/3h e 550°C/3h). A reação de esterificação foi feita com razão 1:6 (ácido oléico:etanol) e 100°C/4h com catalisador seco. O produto da reação foi filtrado, lavado com NaCl e a fase orgânica seca com $MgSO_4$. Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR, MAS-RMN de ^{27}Al e o produto de síntese foi analisado por FT-Raman.³

Os difratogramas de raios-X dos materiais estão mostrados na figura 1. Esta evidencia a manutenção da estrutura hexagonal dos poros com pequena perda no ordenamento de longo alcance, o qual sugere a substituição isomórfica na Si-MCM-41.^{2,4}

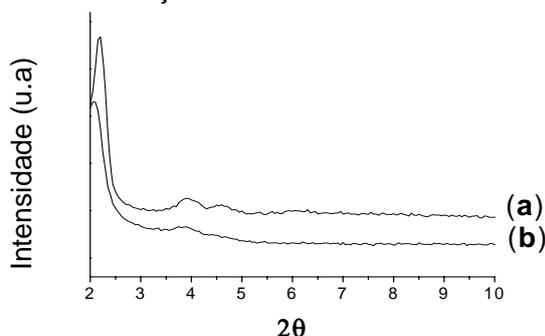


Figura 1. DRX das amostras calcinadas (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41.

Os espectros de FTIR mostraram uma diminuição na intensidade das bandas em torno de 800 e 544 cm^{-1} , os quais designam vibrações características da rede cristalina.¹

A análise por MAS-RMN de ^{27}Al evidencia que 39% do Al estão coordenados tetraedricamente e que 61% apresentam-se fora da rede. Esses valores indicam o surgimento de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, respectivamente, na estrutura da Si-MCM-41.¹

Os resultados da reação de esterificação (tabela 1) confirmaram o melhor desempenho catalítico com a Al-MCM-41, devido provavelmente ao aumento dos sítios ácidos.

Tabela 1. Valores das conversões obtidas na reação de esterificação e analisada por FT-Raman.³

Catalisadores	Esterificação (%)
MCM-41	1,64
Al-MCM-41	70,13

Conclusões

A inserção de Al na estrutura da Si-MCM-41 (razão Si/Al = 6) não ocasionou colapso no arranjo hexagonal do material, conforme confirmado por DRX e FTIR. A inserção do metal permitiu um aumento na acidez do sólido, o qual promoveu resultados significativos para a reação de esterificação do ácido oléico com etanol, mostrando que modificações estruturais foram capazes de maximizar as características ácidas no sólido.

Agradecimentos

CNPq, Capes, FINATEC, FINEP/CTPetro, IQ-UnB (FUNPE) e à Prof^ª Edi Mendes Guimarães (IG/UnB) pelas análises de DRX.

1. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
2. Souza, M.P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, **2005**.
3. Ghesti, G.F.; Macedo, J.L.; Parente, V.C.I.; Dias, J.A.; Dias, S.C.L.; *Mico. Meso. Mater.* **2007**, *100*, 27.
4. Jermy, B.R.; Pandurangan, A.; *Appl. Catal. A.* **2005**, *295*, 185.

Síntese e caracterização da Ce-MCM-41 via troca iônica do agente direcionador.

Júnia C. M. Silva¹ (IC)*, Fillipe A. C. Garcia¹ (IC), Sílvia C. L. Dias¹ (PQ), José A. Dias¹ (PQ), Geraldo N. R. Filho².

¹ Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, caixa postal 04478, Brasília-DF, 70904-970.

² Universidade Federal do Pará, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Rua Augusta Correa 1, Belém-PA, 66075-610.

E-mail: scdias@unb.br ou juniachaves@gmail.com.

Palavras Chave: Materiais mesoporos, MCM-41, Cério, Ce-MCM-41, troca iônica.

Introdução

A peneira molecular MCM-41 tem sido modificada através do ancoramento ou da incorporação de metais na sua superfície, para melhorar a atividade catalítica deste material¹. Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização do material Ce-MCM-41 via troca iônica do direcionador, nas razões Si/Ce=50 e 25, utilizando DRX, FTIR, MAS-RMN de ²⁹Si e isoterma de adsorção de nitrogênio.

Resultados e Discussão

A Si-MCM-41 foi sintetizada utilizando um método de precipitação à temperatura ambiente². A seguir, este material foi modificado via troca iônica do direcionador com solução de CeCl₃·7H₂O durante 20 horas. O material resultante foi filtrado e calcinado em etapas a 300°C/3h e 550°C/3h.

Os espectros de FTIR das amostras não calcinadas (Figura 1) apresentaram bandas do direcionador em 2958, 2927, 2855 e 1479 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento do CH₃, CH₂ e CH₂+CH₃, à deformação do CH₃ do grupo C-H, respectivamente.

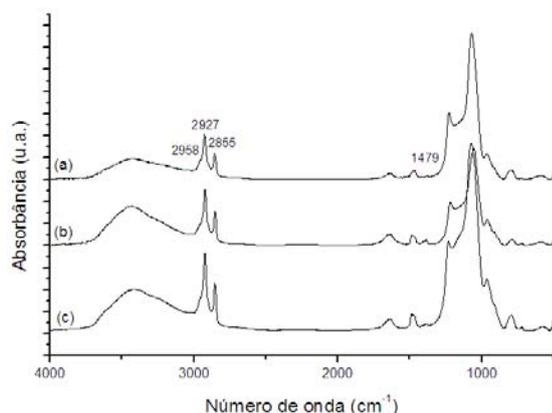


Figura 1. Espectro de FTIR da (a) Si-MCM-41 (b) Ce-MCM-41-50 (c) Ce-MCM-41-25, antes da calcinação.

Os espectros de FTIR das amostras calcinadas, não apresentaram bandas relacionadas ao direcionador indicando a remoção do mesmo.

Os resultados de DRX apresentaram uma diminuição da intensidade dos picos ($2\theta \cong 2.6, 4.4$ e $5,1^\circ$) associados a Si-MCM-41, proporcional ao aumento da concentração de cério, o que está relacionado à diminuição do ordenamento de longo alcance da MCM-41.

A obtenção dos espectros de RMN de ²⁹Si, das amostras calcinadas, evidencia indiretamente que o cério incorporado se encontra no estado de oxidação +4. Estes apresentaram picos em $\cong -108,1, -102$ e $-96,3$ relacionados aos ambientes químicos Q₄, Q₃ e Q₂.

As isotermas de adsorção de nitrogênio (Figura 2) dos materiais preparados do tipo Ce-MCM-41 calcinadas são do tipo IV, possuindo uma inflexão em torno de P/P₀= 0.4-0,55, característica dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41.

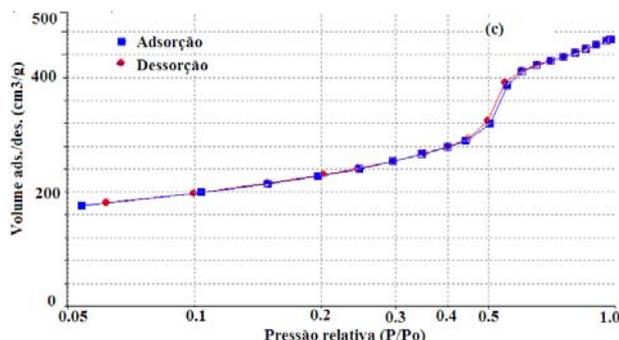


Figura 2. Isotherma de adsorção de nitrogênio da Ce-MCM-41-50.

Conclusões

A Ce-MCM-41 foi preparada satisfatoriamente via troca iônica do agente direcionador. Esse método não causou o colapso dos mesoporos. O aumento da incorporação de Ce⁴⁺ proporciona um material com menor ordenamento de longo alcance.

Agradecimentos

UnB/IQ, UnB/IG, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, CNPq, CBMM, FINEP/CTPetro

¹ Mohamed K., Khalil S., Journal of Colloid and Interfaces Sciences 315, 2007, 562.

² Paulo, M. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2005, 2.

Síntese e Caracterização da Zeólita CuO/USY

Fillipe A. C. Garcia(IC)^{*}, Daniel R. Araújo(IC), Júnia C.M. Silva(IC), Julio L. de Macedo(PQ), Sílvia C. L. Dias(PQ) e José A. Dias(PQ).

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília/DF, 70904-970: E-mail: Garcia.F@gmail.com ou jdias@unb.br.

Palavras Chave: Zeólita, USY, óxido de cobre (II), caracterização, cristalinidade, adsorção gasosa.

Introdução

Zeólitas são materiais microporosos que possuem várias aplicações industriais devido a sua alta área superficial e seletividade [1]. A modificação de zeólitas envolve a incorporação de íons metálicos para aumentar sua atividade [2]. O objetivo desse trabalho foi a síntese e caracterização da zeólita CuO/USY utilizando DRX, FTIR e adsorção gasosa de piridina.

Resultados e Discussão

Os catalisadores contendo CuO/USY foram preparados nos teores de 2, 5, 10, 15 e 25% em massa através da impregnação aquosa do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) na zeólita USY (Zeolyst). As soluções foram evaporadas a 80°C , e os sólidos calcinados a $550^\circ\text{C}/8\text{h}$. Os difratogramas de raios-x foram obtidos nas amostras com 15% de Si elementar como padrão interno. A adsorção gasosa de Py foi feita após secagem das amostras a 300°C por 1h.

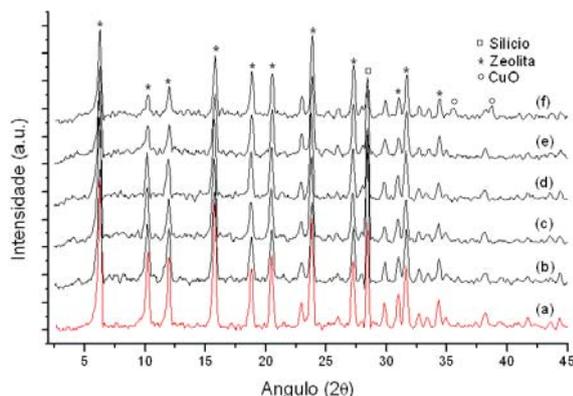


Figura 1. Difratogramas da USY (a) e CuO/USY com: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25 (f).

Os difratogramas da CuO/USY evidenciaram uma nítida diminuição na intensidade dos picos referentes ao suporte (Figura 1). Esta diminuição está relacionada a uma perda de cristalinidade dos materiais com a incorporação de CuO e à absorção da radiação pelas espécies de cobre devido ao seu alto coeficiente de absorção de raios-X [2]. Também foram observados dois picos em $2\theta \approx 35,5^\circ$ e $37,8^\circ$ característicos do CuO na amostra de 25%, o que indica uma boa dispersão das espécies de CuO em

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

todas as amostras, especialmente naquelas com teores menores.

Os espectros de FTIR do CuO/USY apresentaram bandas em 1050 , 740 e 455 cm^{-1} associadas as vibrações internas dos tetraedros TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) e em 1180 , 816 e 590 cm^{-1} às ligações externas entre os TO_4 [2].

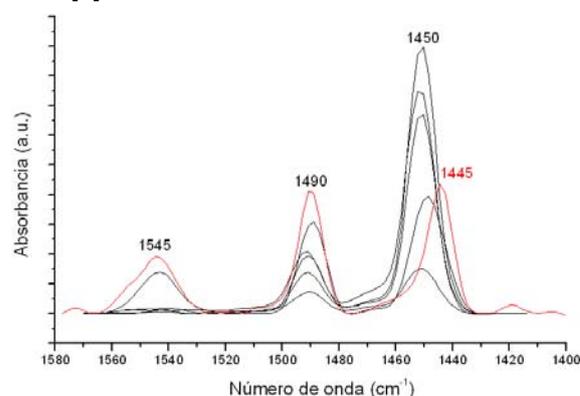


Figura 2. Espectros de FTIR da CuO/USY após adsorção de piridina. O espectro da USY é apresentado em vermelho.

Os espectros de FTIR da CuO/USY após adsorção gasosa de piridina apresentaram bandas em 1545 , 1490 e 1450 cm^{-1} associadas a sítios de Brønsted, uma combinação de Brønsted e Lewis e de Lewis, respectivamente (Figura 2). A zeólita pura apresentou uma banda em 1445 cm^{-1} relacionada com a piridina interagindo por ligações de hidrogênio. Observou-se um aumento gradual dos sítios de Lewis e a diminuição dos de Brønsted com o aumento do teor de Cu, indicando que a interação com o suporte se dá pelos sítios de Brønsted.

Conclusões

As zeólitas CuO/USY preparadas apresentaram boa dispersão das espécies de cobre, diminuição da cristalinidade e substituição de sítios de Brønsted por sítios de Lewis com o aumento do teor de CuO.

Agradecimentos

UnB/IQ, FINATEC, MCT/CNPq, FINEP/CTPetro.

¹ Pang, X.; Zhang, L.; Sun, S.; Liu, T. e Gao, X. *Catal. Today* **2007**, 125, 173.

² El-Bahy, Z. M. *Mater. Res. Bull.* **2007**, 42, 2170.

Síntese e aplicação de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados por promotores químicos na oxidação catalítica de particulados de diesel.

Fillipe A. C. Garcia(IC)*, Junia C.M. Silva(IC), Sílvia C. L. Dias(PQ) e José A. Dias(PQ)

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro- Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília/DF, 70904-970: E-mail: Garcia.F@gmail.com ou jdias@unb.br.

Palavras Chave: Óxido de cobre, pentóxido de nióbio, oxidação, particulados de diesel.

Introdução

Catalisadores redox têm sido largamente estudados para oxidação catalítica de particulados de diesel, devido à sua capacidade de diminuir a temperatura de oxidação dos mesmos¹. O objetivo desse trabalho foi a síntese de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com e sem promotores químicos e a avaliação da atividade catalítica desses materiais na oxidação de particulados de diesel utilizando análises térmicas (TG-DTA).

Resultados e Discussão

Os catalisadores de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com razão 1:1 ($\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$) nos teores de 2, 5, 10, 15 e 25% dos óxidos, foram preparados pela adição de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich) em um balão contendo oxalato amoniacal de nióbio (CBMM) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) em H_2O . Os materiais modificados foram preparados adicionando 2,5, 5 e 7,5% de KCl , K_2O , CsCl ou Cs_2O ao catalisador mais ativo. As soluções foram evaporadas a 80°C , e os sólidos tratados a $100^\circ\text{C}/24\text{h}/\text{v\u00e1cuo}$ e calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Os testes catalíticos consistiram de analisar o comportamento térmico de uma mistura dos catalisadores com um padrão de particulado (Printex-U, Degussa) na razão 1:20 em massa (cinza:catalisador) e compará-lo com o processo não catalítico. O comportamento térmico das misturas foi estudado utilizando TG-DTA.

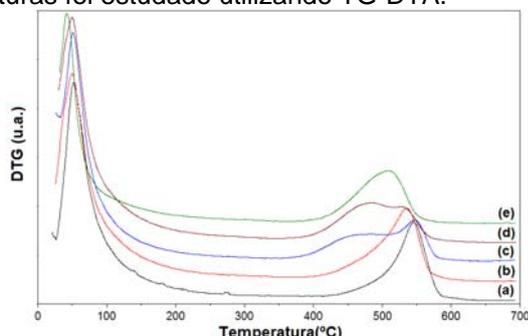


Figura 1. Curvas de DTG para as misturas 1:20 (fuligem:catalisador) contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com: 2 (a); 5 (b); 10 (c); 15 (d); 25%(e) dos óxidos.

A Fig.1 apresenta as curvas de DTG das misturas onde observa-se uma diminuição gradual da temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) com o aumento do teor dos óxidos. As amostras contendo

2 e 5% apresentam T_{ox} similares, sendo que o máximo de oxidação da última foi $\cong 534^\circ\text{C}$. O material com 10% apresentou uma taxa de oxidação superior aos materiais com teores mais baixos e o de 25% apresentou T_{ox} maior do que o de 15% (509 e 485°C , respectivamente) e taxa de oxidação superior, o que indica que o primeiro é o material mais ativo da série.

Estudos da estabilidade térmica dos materiais modificados com os promotores de césio e potássio indicaram a decomposição dos cloretos até 400°C e a volatilização dos óxidos, a exceção dos materiais com 2,5% de K_2O e 7,5% de Cs_2O . A Fig.2 mostra que o material com Cs_2O é o melhor, pois desloca a T_{ox} de 622°C para 449°C .

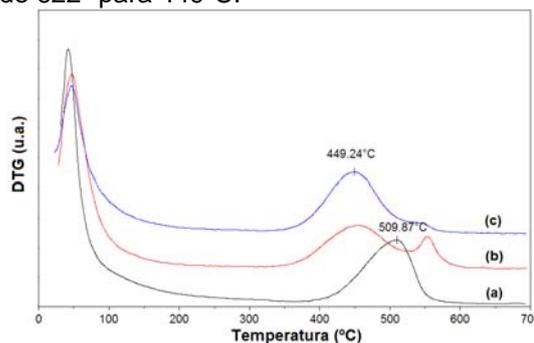


Figura 2. Curvas de DTG para as misturas 1:20 (fuligem:catalisador) contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 25% dos óxidos e: nenhum promotor (a), 2,5% de K_2O (b) e 7,5% de Cs_2O (c).

Conclusões

O material contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 25% dos óxidos e 7,5% de Cs_2O apresentou a maior atividade na oxidação dos particulados ($T_{\text{ox}}=449^\circ\text{C}$), indicando que a catálise é favorecida pelo bulk dos óxidos e comprovando a eficácia dos promotores de metais alcalinos, já que deslocou a T_{ox} de 509 para 449°C com a adição do Cs_2O .

Agradecimentos

Degussa, UnB/IQ, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, CNPq, CBMM, FINEP/CTPetro.

¹ Laversin H., Courcot D., Zhilinskaya E.A., Cousin R., Aboukaïs J. *Catal.* **2006**, *241*, 456.

² Braga V.S., Garcia F.A.C., Dias J.A., Dias S.C.L., artigo aceito no *J. Catal.* **2007** (doi:10.1016/j.jcata.2006.12.022)

Síntese e Caracterização de CuO/Nb₂O₅/MCM-41

Júnia C. M. Silva (IC)*, Fillipe A. C. Garcia (IC), Sílvia C. L. Dias (PQ) e José A. Dias (PQ)

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília-DF, 70904-970.

E-mail: scdias@unb.br ou juniachaves@gmail.com.

Palavras Chave: MCM-41, Materiais Mesoporos, Óxido de cobre, Pentóxido de Nióbio.

Introdução

Materiais contendo óxidos suportados vêm sendo estudados devido às suas novas propriedades e larga aplicação na catálise¹. Recentemente, sistemas contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ foram caracterizados e aplicados em processos de oxidação de particulados de diesel². Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 utilizando análises térmicas (TG-DTA), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Resultados e Discussão

A Si-MCM-41 foi sintetizada utilizando um método de precipitação a temperatura ambiente no qual o direcionador foi removido por calcinação em etapas, permitindo a obtenção de um material com alta estabilidade térmica, área superficial e ordenamento de longo alcance³. Os catalisadores de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com razão 1:1 (CuO:Nb₂O₅) nos teores de 2, 5, 10, 15 e 25% em massa dos óxidos, foram obtidos pela adição da Si-MCM-41 em um balão contendo NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂] · (H₂O)_n (CBMM) e Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (Vetec) em etanol. As soluções foram evaporadas a 80°C sob agitação ultra-sônica, e os sólidos calcinados a 300°C/6h.

Os materiais foram estudados por TG-DTA e apresentaram perdas em \cong 68, 232, 272 e 293°C indicando perda de água e decomposição do precursor até 300°C.

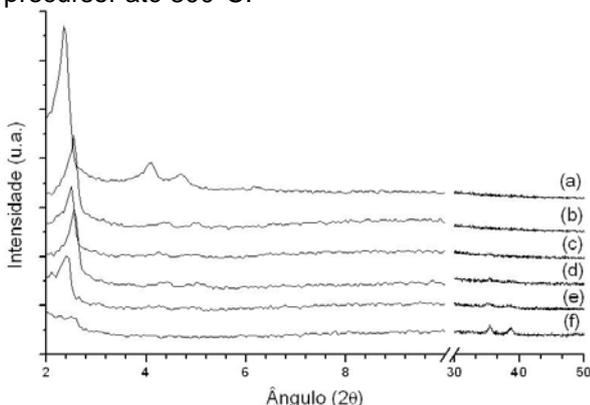


Figura1. Difratogramas da MCM-41 (a) e de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e), 25% em massa (f), calcinados em 300°C/6h.

O padrão de DRX (Fig.1), mostra uma diminuição dos picos associados a estrutura da MCM-41,

proporcional ao aumento da concentração de CuO e Nb₂O₅ nas amostras. A amostra com 25 % de CuO não apresenta nenhuma reflexão na região ($2 < 2\theta < 10$) o que sugere que o suporte está coberto pelos óxidos. Também possui duas reflexões em $2\theta = 35,5$ e $38,7^\circ$ associadas ao CuO, enquanto que o Nb₂O₅ se apresenta amorfo.

Os espectros de FTIR (Fig.2) apresentam bandas em 3450, 1630, 1230, 1090, 966, 808, 580 e 460 cm⁻¹. As bandas em 3450 e 1630 cm⁻¹ estão associadas com a vibração e a deformação OH da água, enquanto que aquelas em 1230, 1090, 966, 808 e 460 cm⁻¹ são características da matriz de silício da MCM-41. O estiramento das ligações Nb-O-Nb e Nb-O contribui para o ombro em 808 cm⁻¹ e a banda em 508cm⁻¹ é associado à ligação Cu-O.

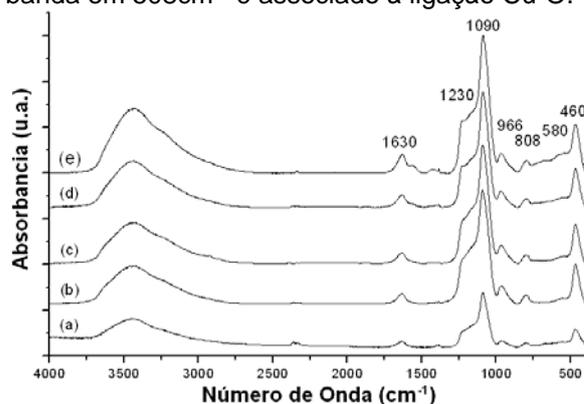


Figura2. FTIR de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 25% (e), calcinado 300°C/6h.

Conclusões

Nos materiais com baixo teor, os óxidos estão bem dispersos e amorfos. Nos materiais de maior teor formam-se cristaltos de CuO e Nb₂O₅ amorfo, os quais bloqueiam os poros hexagonais e diminuem o ordenamento de longo alcance da MCM-41.

Agradecimentos

UnB/IQ, UnB/IG, FINATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, CNPq, CBMM, FINEP/CTPetro.

¹ Wachs, I. E.; Shiu, Catal. Today. **2005**, *100*, 79.

² Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L., J. Catal. **2007**, *247*, 68.

³ Silva, J. C. M.; Garcia, F. A. C.; Macedo J. L.; Braga V. S.; Dias S. C. L.; Dias J. A., *Anais do 6º Encontro de Catálise/Escola de Catálise CAJUCAT*, **2006**.