



UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



Fillipe Augusto da Costa Garcia

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES DE ÓXIDOS
SUPPORTADOS E SUAS APLICAÇÕES NA
OXIDAÇÃO DE PARTICULADOS DE DIESEL**

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

BRASÍLIA – DF

2009

Síntese e Caracterizações de Óxidos Suportados e suas Aplicações na Oxidação de Particulados de Diesel

Fillipe Augusto da Costa Garcia

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília - DF
2009



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do aluno **Fillipe Augusto da Costa Garcia**, intitulada “**Síntese e Caracterizações de Óxidos Suportados e suas Aplicações na Oxidação de Particulados de Diesel**” apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 16 de fevereiro de 2009.

Prof. Dr. José Alves Dias
Presidente (IQ-UnB)

Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos
Membro Titular (IQ-UnB)

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
Membro Titular (UFPA)

Brasília, 16 de fevereiro de 2009.

À minha mãe e irmão, Albertina e Francisco,
À Júnia, meu amor e melhor amiga,
Aos meus irmãos e irmãs do LabCat.

*“... I shall be telling this with a sigh
Somewhere ages and ages hence:
Two roads diverged in a wood, and I—
I took the one less traveled by,
And that has made all the difference...”*

*Trecho do poema “The Road Not Taken”
Robert Frost, *Mountain Interval*, 1920.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família: minha *mãe Albertina* e meu *irmão Francisco* pelo apoio durante os tempos difíceis, pela compreensão nos momentos em que estive ausente e pelo carinho durante todo o caminho.

Também sou muito grato à minha *namorada Júnia*, meu amor e melhor amiga que esteve comigo nos momentos bons e ruins sempre me incentivando e tornando o trabalho necessário muito mais divertido e emocionante. Aos *meus grandes amigos Frederico e Fábio* pela eterna amizade.

Agradeço muito ao *professor Zeca* pelo incentivo para que eu seguisse a carreira de químico e pela oportunidade de conhecer desde cedo o mundo da pesquisa científica através do LabCat; à *Professora Sílvia* pela maneira carinhosa que me recebeu no grupo; e a ambos pela profunda amizade e pela grande contribuição para a minha formação científica.

Sou muito grato a todos os membros e ex-membros do LabCat pela amizade e companheirismo desde os primeiros trabalhos: *Ivoneide, Mônica, Ednéia, Esdras, Lyvia, Joicy e Lucas, Claudinei, Andréia, Patrícia, Grace, Daniel e Luciana*. Sou especialmente grato ao *Julio e Valdeilson* pelos conselhos, discussões e por tudo que passamos juntos. Vocês são os caras.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química, principalmente ao *Senhor Wilson*, pelos espectros de FTIR, *Reginaldo e Inocência*.

Gostaria prestar os meus sinceros agradecimentos ao *Professor Geraldo Narciso* e ao *Professor Carlos Costa* da UFPA, pela hospitalidade e sinceridade, assim como, às pessoas especiais que me acompanharam durante minha breve estada em Belém: *Adriano, Renan, Luiz, Luiza, Ruth, Juliana, Elisamar, Fábio e Miguel* – eu disse que não ia esquecer de vocês.

Finalmente, gostaria de agradecer também a CAPES pelo auxílio financeiro para obtenção do título de mestre.

Fillipe G.,
Fevereiro 2009

Resumo

O objetivo deste trabalho foi a preparação de catalisadores modificados contendo CuO e Nb₂O₅, assim como, de zeólitas CeO₂/USY visando a oxidação de particulados de diesel. Os catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ e CuO/Nb₂O₅/MCM-41 contendo 25% de CuO e 25% de Nb₂O₅ foram modificados pela impregnação de 2,5 - 7,5% de K₂O, Cs₂O, KCl ou CsCl como promotores. O catalisador mais promissor foi o K₂O/CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com 2,5% de K₂O, pois apresentou a mais baixa temperatura de oxidação (T_{ox} = 446 °C), a mais alta taxa de oxidação a 450 °C, assim como, atividade em temperaturas tão baixas quanto 375 °C. Um novo mecanismo para a oxidação do particulado de diesel é proposto no qual o particulado interage, principalmente, com a superfície dos cristalitos de CuO gerando CO. Posteriormente, ocorre a adsorção dissociativa do O₂ gerando espécies altamente reativas que oxidam o particulado e/ou o CO produzido na primeira etapa. Os promotores interagem na vizinhança do sítio metálico reduzido facilitando a re-oxidação do mesmo, e modificam as propriedades morfológicas e químicas do catalisador. As zeólitas CeO₂/USY foram impregnadas com 2 - 25% de CeO₂ e calcinadas a 550°C/8h. Os resultados de DRX indicaram uma diminuição da cristalinidade com o aumento do teor de CeO₂ e mudanças relacionadas à cobertura do suporte, desaluminização e diminuição dos tetraedros SiO₄. Os espectros de FT-Raman sugeriram a formação de uma monocamada de CeO₂ em um teor entre 10 e 15%. A análise dos espectros de MAS RMN de ²⁷Al mostrou um decaimento exponencial da área do Al (VI) em função do teor de CeO₂ e a formação de uma monocamada com ≅12,5%. As micrografias (MEV) mostraram partículas esféricas com ≅500 nm de diâmetro e dispersões homogêneas, nas amostras com teores de até 10%, e aglomerados de tamanho crescente nas amostras com 15 e 25% de CeO₂. A amostra com 10% apresentou sítios de Brønsted e de ligação de hidrogênio e a maior razão HPy/BPy, podendo este material ser mais promissor em reações de catálise ácida.

Abstract

The goal of this work was the preparation of modified catalysts containing CuO and Nb₂O₅, as well as, CeO₂/USY zeolites aiming the oxidation of diesel particulates. The CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ and CuO/Nb₂O₅/MCM-41 catalysts containing 25 mass% loadings of CuO and Nb₂O₅ were modified by the impregnation of 2.5 - 7.5 mass% of K₂O, Cs₂O, KCl or CsCl as promoters. The most promising catalyst was K₂O/CuO/Nb₂O₅/MCM-41 with 2.5 mass% of K₂O, since it presented the lowest oxidation temperature ($T_{ox} = 446$ °C), the highest oxidation rate at 450 °C and catalytic activity in temperatures as low as 375 °C. In addition, a new mechanistic proposal was presented in which the diesel soot interacts mainly with CuO crystallites surface producing CO. Then, the dissociative adsorption of O₂ takes place generating highly reactive species, which oxidize other particulates and/or the CO produced in the first step. The promoters interact in the neighbourhood of the reduced metal site facilitating its reoxidation and modifying the catalysts chemical and morphological properties. The CeO₂/USY zeolites were prepared with 2 - 25 mass% loadings and calcined at 550°C/8h. XRD results indicated a gradual loss of crystallinity with the increase of CeO₂ loading and structural changes related to the support coverage, the dealuminization and the decrease of SiO₄ tetrahedra. FT-Raman spectra suggested the formation of a CeO₂ monolayer with a loading between 10 and 15 mass%. In addition, ²⁷Al MAS NMR results evidenced an exponential decay behavior of the Al (VI) peak area as a function of CeO₂ loading and the formation of a monolayer with 12.5 mass%. SEM micrographs showed smooth spherical particles with ca. 500 nm and homogeneous dispersions for the samples with up to 10 mass% and agglomerates for the samples with 15 and 25 mass% loadings. The sample with 10 mass% presented Brönsted and hydrogen bonded sites and the highest HPy/BPy ratio, suggesting that it might be the most promising material for acid catalyzed reactions.

Índice

CAPA

Folha de rosto.....	i
Folha de aprovação.....	ii
Dedicatória.....	iii
Folha de citação.....	iv
Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Índice.....	viii
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Figuras.....	xvi

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1. Introdução.....	2
1.1 Motores de combustão.....	3
1.2 Poluentes emitidos pelos motores a diesel.....	5
1.3 Os materiais particulados.....	7
1.4 Métodos para remoção dos particulados de diesel.....	9
1.4.1 <i>Modificações no motor e no combustível.....</i>	10
1.4.2 <i>Filtros de particulados e catalisadores de oxidação.....</i>	11
1.5 Descrição e aplicações de catalisadores suportados contendo CuO e Nb ₂ O ₅	13

1.6	Zeólitas: Descrição e aplicações em catálise.....	15
	Objetivos do Trabalho.....	17
CAPÍTULO 2		
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....		
	2. Metodologia.....	19
2.1	Materiais.....	19
2.2	Síntese de catalisadores modificados do tipo CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	20
2.3	Síntese da Si-MCM-41.....	21
2.4	Síntese de catalisadores modificados do tipo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41.....	22
2.5	Síntese da zeólita CeO ₂ /USY.....	25
2.6	Caracterização estrutural dos materiais preparados.....	26
2.6.1	<i>Difração de raios X (DRX).....</i>	26
2.6.2	<i>Análise textural (Isotermas de adsorção/dessorção de N₂, área superficial BET e volume de poro BJH).....</i>	27
2.6.3	<i>Análises térmicas (TG/DTG/DTA).....</i>	28
2.6.4	<i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</i>	28
2.6.5	<i>Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman).....</i>	29
2.6.6	<i>Espectroscopia de MAS RMN de ²⁹Si e ²⁷Al no estado sólido.....</i>	29
2.6.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i>	29
2.7	Caracterização ácida - Adsorção gasosa de piridina.....	30

2.8	Testes catalíticos.....	30
CAPÍTULO 3		
	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
3. Modificação e aplicação de catalisadores suportados contendo		
CuO e Nb₂O₅.....		
	3.1 Oxidação do Printex [®] -U com CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ : O efeito da razão particulado : catalisador.....	33
	3.2 Caracterização de catalisadores modificados do tipo CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	35
	3.3 Caracterização de catalisadores modificados do tipo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41.....	38
	3.4 Testes de oxidação catalítica dos particulados de diesel.....	40
	3.5 Caracterização adicional e proposta mecanística.....	43
CAPÍTULO 4		
	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
4. Síntese e caracterização da zeólita CeO₂/USY.....		
	4.1 Caracterização térmica e textural.....	51
	4.2 Difração de raios X (DRX).....	54
	4.3 Espectroscopias no infravermelho e Raman (FTIR/FT-Raman).....	56
	4.4 Espectroscopia de MAS RMN de ²⁹ Si e ²⁷ Al no estado sólido.....	58
	4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	64
	4.6 Adsorção gasosa de piridina.....	65

CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES.....	69
CAPÍTULO 6	
REFERÊNCIAS.....	73
ANEXOS.....	81

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais.

BET – Brunauer - Emmet - Teller.

BJH – Barrett – Joiner – Halenda.

BPy – piridina ligada a sítios de Brønsted.

Cal-Ad – calorimetria e adsorção.

CBMM – companhia brasileira de metalurgia e mineração.

CG/MS – cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

CTMA – cloreto de cetiltrimetilamônio.

DRIFTS – espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier.

DRX – difração de raios X.

DSC – calorimetria exploratória diferencial.

DTA – análise térmica diferencial.

DTG – termogravimetria derivada.

E.F. – fora da rede (*extra-framework*).

EFAL – alumínio fora da rede.

EPA – agência de proteção ambiental dos EUA.

EUA – Estados Unidos da América.

FCC – craqueamento catalítico em leito fluidizado.

F.O. – faixa de oxidação.

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

FT - Raman – espectroscopia de espalhamento Raman com transformada de Fourier.

HC – hidrocarbonetos

HPA – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

HPy – piridina interagindo por ligação de hidrogênio.

ICDD – centro internacional para dados cristalográficos.

IFAL – alumínio dentro da rede.

IRT – termografia de infravermelho.

IUPAC – União Internacional de Química Pura e aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry).

MCM-41 – Mobil Composition of Mater.

MAS RMN – ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico.

MP – material particulado.

MET – microscopia eletrônica de transmissão.

Nd:YAG – Nd:Y₃Al₅O₁₂.

Printex[®]-U – padrão de particulado de diesel

PDF – arquivos de difração de pó.

Py – piridina.

RGE – recirculação dos gases de exaustão.

TEOS – ortossilicato de etila.

TG – termogravimetria.

T_{eq} – temperatura de equilíbrio cinético.

$T_{50\%}$ - temperatura de 50% de conversão.

T_{ox} – temperatura do máximo de oxidação.

TMS – tetrametilsilano.

USY – zeólita Y ultra-estável.

VUSY – zeólita Y muito ultra-estável.

ZSM – zeolite synthetic mobil.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Crescimento da quantidade de automóveis comercializada no Brasil no período 2005-2007.....	3
Tabela 2. Concentrações médias, em g por kg de combustível, de compostos emitidos por máquinas a diesel e a gasolina	6
Tabela 3. Tipos de filtros de particulados e suas respectivas eficiências	12
Tabela 4. Lista dos catalisadores preparados.....	24
Tabela 5. Lista das zeólitas modificadas contendo CeO ₂ suportado.....	25
Tabela 6. Parâmetros de oxidação do CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ contendo 15 e 25% em massa de cada óxido.	34
Tabela 7. Resultados da deconvolução dos espectros de MAS RMN de ²⁹ Si da Si-MCM-41, do catalisador contendo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 e daqueles modificados com 2,5%, em massa, de K ₂ O e Cs ₂ O.....	45
Tabela 8. Área superficial BET e volume de poro das zeólitas HUSY e CeO ₂ /USY contendo 2 - 25% de CeO ₂	53
Tabela 9. Parâmetros de cristalinidade e razão Si/Al das zeólitas CeO ₂ /USY. 55	
Tabela 10. Resultados da deconvolução dos espectros de MAS RMN das zeólitas HUSY e CeO ₂ /USY contendo 2 - 25% de CeO ₂	60
Tabela 11. Resultados das razões entre os sítios de Lewis e de Brønsted obtidos a partir dos espectros de FTIR das amostras após adsorção de piridina gasosa, com dessorção em 100 e 150°C.	67

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de funcionamento do motor diesel de quatro tempos	5
Figura 2. Número de particulados em função do tempo.....	7
Figura 3. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do material particulado.....	9
Figura 4. Estrutura da zeólita Y	16
Figura 5. Esquema de preparação dos catalisadores suportados.....	21
Figura 6. Montagem para síntese da Si-MCM-41.....	22
Figura 7. Sistema de adsorção gasosa de piridina	30
Figura 8. Curvas de DTG das misturas CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e Printex [®] -U na razão 1:20 (particulado: catalisador) com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25% (e) em massa de cada óxido. A temperatura do máximo de oxidação (T _{ox}) é dada em cada curva.....	33
Figura 9. Difractogramas dos catalisadores de CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ contendo: 2,5; 5 e 7,5 % em massa de KCl (a-c) ou CsCl (d-f).....	36
Figura 10. Curvas de DTG dos catalisadores de CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ contendo: 2,5; 5 e 7,5% em massa de KCl (a-c) ou CsCl (d-f).....	37
Figura 11. Curvas de DTG dos catalisadores de CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ contendo: 2,5; 5 e 7,5% em massa de K ₂ O (a-c) ou Cs ₂ O (d-f), calcinados a 300°C/6h.....	38
Figura 12. Curvas de DTG dos catalisadores de CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 contendo: 2,5; 5 e 7,5 % em massa de K ₂ O (a-c) ou Cs ₂ O (d-f), antes da calcinação.	39
Figura 13. Curvas de DTG dos catalisadores de CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 contendo: 2,5; 5 e 7,5% em massa de K ₂ O (a-c) ou Cs ₂ O (d-f), calcinados a 300 °C/6h.....	40
Figura 14. Curvas de DTG das misturas contendo CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ e Printex [®] - U (1:20): sem promotor (a), com 2,5 % de K ₂ O e (b) com 7,5 % de Cs ₂ O (c). As temperaturas de T _{ox} são dadas em cada curva.....	41
Figura 15. Curvas de DTG das misturas contendo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 com 25 % de cada óxido e Printex [®] -U (1:20): sem promotor (a), com 2,5 %	

de K ₂ O (b) ou com 2,5 % de Cs ₂ O (c). As temperaturas de <i>onset</i> e T _{ox} são fornecidas em cada curva.	42
Figura 16. Espectros de MAS-NMR de ²⁹ Si da Si-MCM-41, do catalisador contendo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 e daqueles modificados com 2,5% em massa de K ₂ O ou Cs ₂ O.	44
Figura 17. Imagens de SEM da Si-MCM-41 (a), do catalisador contendo CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41 (b) e daqueles modificados com 2,5% em massa de K ₂ O (c) ou Cs ₂ O (d).	46
Figura 18. Ciclo catalítico da oxidação dos particulados de diesel na superfície do CuO.	47
Figura 19. Curvas de TG das zeólitas HUSY e CeO ₂ /USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25% (f), calcinadas a 550 °C por 8 h.	51
Figura 20. Isotermas de adsorção e dessorção das zeólitas HUSY e CeO ₂ /USY contendo 2 - 25 % em massa de CeO ₂	52
Figura 21. Difratogramas da HUSY (a) e das zeólitas CeO ₂ /USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e), 25 (f).	54
Figura 22. Espectros de FTIR das zeólitas HUSY e CeO ₂ /USY contendo 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 25% (e), sem calcinar.	57
Figura 23. Espectros de FTIR das zeólitas HUSY (a) e CeO ₂ /USY contendo 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e), 25% (f), após calcinação a 550°C/8h.	57
Figura 24. Espectros de FT-Raman das zeólitas HUSY (a) e CeO ₂ /USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25% (f). O espectro do CeO ₂ puro (g) também é apresentado para melhor comparação.	58
Figura 25. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ²⁹ Si das zeólitas HUSY e CeO ₂ /USY contendo 2 - 25% de CeO ₂	59
Figura 26. Espectros de MAS RMN de ²⁷ Al das zeólitas HUSY (a) e CeO ₂ /USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25% (f) de CeO ₂	61
Figura 27. Espectro de MAS RMN de ²⁷ Al da zeólita HUSY, após deconvolução.	62
Figura 28. Curva da área dos sítios de ²⁷ Al octaédrico x teor de CeO ₂ suportado na zeólita HUSY.	63

Figura 29. Micrografias MEV das zeólitas HUSY e CeO ₂ /USY contendo 2 - 25% de CeO ₂ . A barra de escala corresponde a 2 μm.....	64
Figura 30. Espectros de FTIR das zeólitas CeO ₂ /USY e HUSY após adsorção de piridina e dessorção a 100 °C.....	65

Capítulo

1

Introdução

e

Objetivos

“The journey of a thousand miles starts
with a single step.”

Lao Tzu.

1. Introdução

Nas últimas décadas a sociedade se encontra cada vez mais preocupada com o impacto do crescimento urbano-industrial no meio ambiente, em particular com a poluição atmosférica. Esta preocupação com o meio ambiente abrange não só a população em geral, mas também o meio científico, atingindo até o meio político. Conseqüentemente os governos passaram a estabelecer regulamentações cada vez mais rígidas a fim de diminuir a emissão dos principais poluentes como monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio e enxofre (NO_x e SO_x) e materiais particulados [1-4].

A química verde, ou química sustentável, surgiu como uma iniciativa do meio científico para diminuir o impacto das atividades antrópicas no meio ambiente. Seu objetivo é o desenvolvimento de processos que minimizem o impacto dos mesmos no meio ambiente através de algumas medidas como a utilização de compostos menos tóxicos, a preferência a reações sem solvente e que sintetizem compostos seguros. Estas medidas estão resumidas nos chamados 12 princípios da química verde [5] os quais se aplicam de uma forma ou de outra ao controle das emissões dos motores a diesel e, por isso, serão citados oportunamente nas seções seguintes.

Os motores a diesel são utilizados em diversas funções que necessitam de elevada potência abrangendo 100% dos veículos de carga pesada, 60% dos veículos de carga leve e 20% dos veículos de transporte em circulação na Europa [2] e grande parte da frota terrestre dos EUA. Os veículos automotores movidos a diesel também são bastante representativos no Brasil onde o meio rodoviário é o mais utilizado para transporte de cargas. Uma evidência da larga aplicação destes veículos no Brasil pode ser observada na Tabela 1 que mostra um aumento de 30,3% na frota de caminhões e 14,8% na frota de ônibus somente no intervalo 2006-2007.

Tabela 1. Crescimento da quantidade de automóveis comercializada no Brasil no período 2005-2007 [6].

	Total (%)	Automóveis leves (%)	Caminhões (%)	Ônibus (%)	Motos (%)
2005/2006	16,1	12,2	-3,9	27,6	23,5
2006/2007	29,7	27,8	30,3	14,8	32,7

Neste contexto, o controle das emissões gasosas provenientes da queima de combustíveis fósseis tem recebido especial atenção. Dentre os poluentes produzidos pelos motores à Diesel, os particulados recebem atenção especial por estarem diretamente relacionados a problemas respiratórios e cardíacos, assim como ao desenvolvimento de câncer no pulmão e na bexiga [1,2,4,7]. O desenvolvimento de novas tecnologias para o controle das emissões de particulados e gases tóxicos proveniente dos motores a diesel se apresenta como um desafio científico de altíssimo interesse financeiro.

1.1. Motores de combustão

Os motores de combustão podem ser separados naqueles onde o combustível sofre ignição por centelha e por compressão. Esses motores apresentam características distintas no que diz respeito ao tipo de combustível utilizado, modo de operação, aspectos econômicos e perfil de gases emitidos. Por isso, essa seção aborda uma análise comparativa desses motores com objetivo de evidenciar a importância dos motores a diesel e os tipos de compostos presentes na exaustão dos mesmos.

A origem dos motores de combustão remonta ao final do século XIX quando Rudolf Diesel e Nikolaus A. Otto construíram os primeiros motores de ignição

por compressão e centelha, respectivamente. Os motores de combustão por centelha utilizavam inicialmente gás comprimido até que em 1883 Karl Benz e Gottlieb Daimler aperfeiçoaram o modelo construído por Otto N. A. de modo a utilizar gasolina como combustível [8]. Já os motores de ignição por compressão utilizavam inicialmente óleos vegetais como combustíveis, depois passaram a utilizar o óleo diesel proveniente do petróleo. Atualmente existe uma tendência gradual da utilização de misturas do diesel de petróleo com óleos vegetais esterificados ou transesterificados (Biodiesel) [9] com o objetivo de diminuir as emissões de compostos sulfurados e material particulado.

A gasolina e o diesel são misturas de hidrocarbonetos extraídos do petróleo pelo processo de destilação fracionada nas faixas de 80 - 120 °C e 160 - 410 °C, respectivamente. Os diferentes comprimentos das cadeias carbônicas do diesel (C₉-C₂₈) e da gasolina (C₆-C₁₂) refletem não só nas faixas de destilação, mas também nos pontos de ignição (“flash point”) desses combustíveis [2]. Esta última propriedade, justifica a necessidade do motor a diesel apresentar uma etapa de compressão do ar, que gera calor, antes da injeção do combustível, pois este possui um maior ponto de ignição.

Os motores a diesel podem funcionar tanto em dois como em quatro tempos, sendo que a grande maioria dos motores atualmente em funcionamento opera em quatro tempos [10]. No primeiro tempo ocorre a injeção de ar no cilindro, seguido da compressão do cilindro no segundo tempo que aumenta a temperatura do gás até a faixa de 700 - 900 °C. No terceiro tempo o combustível é adicionado ao cilindro na forma de um aerossol que explode ao entrar em contato com o ar quente gerando o trabalho mecânico. Finalmente, ocorre uma segunda compressão expelindo os produtos da combustão do diesel do cilindro e conduzindo estes até o cano de escape onde são liberados na atmosfera (Figura 1).

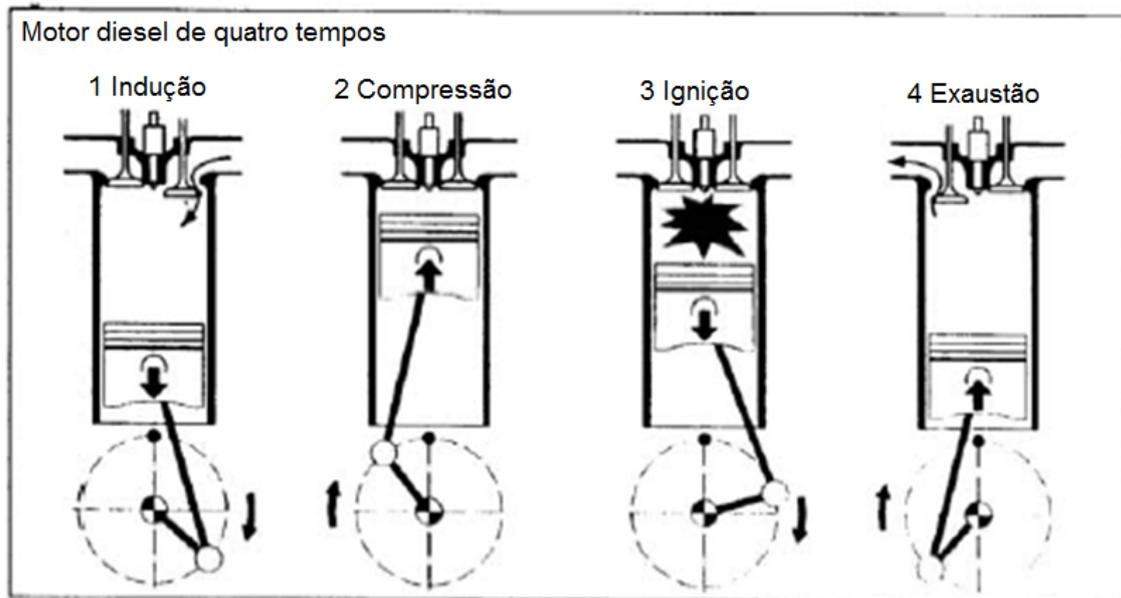


Figura 1. Diagrama de funcionamento do motor diesel de quatro tempos (Figura adaptada [10]).

Os motores a gasolina também funcionam em quatro tempos, porém no primeiro ciclo ocorre a injeção de uma mistura do combustível e ar, em uma razão pré-determinada, que é comprimida no segundo ciclo. No terceiro ciclo ocorre a ignição da mistura comprimida utilizando uma centelha produzida na vela do motor e o quarto ciclo elimina os produtos de combustão [8].

Os motores a diesel ganharam notável importância nos mercados europeus e americanos, como citado anteriormente, devido às diversas vantagens econômicas oferecidas pelos mesmos. Este tipo de motor possui maior rendimento energético, durabilidade e robustez, o que significa que ele produz mais potência por litro de combustível, tem uma vida útil bem maior do que os motores de centelha (cerca de 10 vezes mais) e, mais importante, com baixíssimo custo de manutenção [7,11].

1.2. Poluentes emitidos pelos motores a diesel

Os gases emitidos pelos motores a diesel podem ser agrupados em três categorias distintas: aqueles que não oferecem risco a saúde humana como N_2 , H_2O , O_2 e CO_2 ; aqueles que oferecem risco a saúde humana e estão regulamentados como aldeídos, CO , hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre

(SO_x) e nitrogênio (NO_x) e os materiais particulados (MP); e aqueles que são tóxicos e ainda não estão regulamentados como amônia, tolueno, cianetos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Estes últimos, em associação com os particulados, são especialmente perigosos por apresentarem comprovado caráter carcinogênico, através da formação de adutos com o DNA [12], podem sofrer reações de nitração e oxidação [13] afetando o equilíbrio atmosférico além de agirem como estrógeno ambiental reduzindo a fertilidade de machos de diversas espécies [11].

Tabela 2. Concentrações médias, em g por kg de combustível, de compostos emitidos por máquinas a diesel e a gasolina [2].

	CO	HC	NO _x ^a	SO _x ^b	MP
Máquinas diesel (veículos de carga leve)	3 - 30	0,5 - 10	5 - 20	0,5 - 5	1 - 10
Máquinas à gasolina	20 - 200	10 - 50	10 - 60	0,1 - 1	0,1 - 0,4

a. Contabilizado como NO₂

b. Contabilizado como SO₂ e proporcional ao conteúdo de enxofre no combustível.

A análise comparativa dos motores de compressão e de centelha mostra que além das vantagens econômicas, os motores de compressão emitem menores quantidades de CO, NO_x e de HC em relação aos de centelha (Tabela 2). No entanto, o mecanismo de compressão e a utilização do diesel como combustível fazem com que ocorra a geração de maiores quantidades de MP, SO_x e HPA [1,2].

1.3. Os materiais particulados

O material particulado é definido pela agência de proteção ambiental dos EUA (EPA) como qualquer massa coletada em um filtro de exaustão de um veículo, ou máquina, sob condições pré-determinadas [2]. No caso dos motores a diesel isso significa que esses materiais são aglomerados de partículas de carbono com diâmetro variável (10 - 80 nm) que possuem outras espécies adsorvidas, como hidrocarbonetos, sulfatos, água, ácido sulfúrico e óxidos de nitrogênio [1,2,14]. Van Doorn et al. comprovaram a presença destas espécies adsorvidas através da análise elementar dos particulados: 80,5% C, 15,9% O, < 0,36% S, 1,2% H, <0,16% N e 1,88% de elementos traços (e.g. Al, Si, Mg, Fe, etc.) [15].

O mecanismo de formação dos particulados descreve em etapas a gênese, o tempo de cada etapa e o local onde ela ocorre, mostrando a relevância especial para o surgimento de particulados com diferentes estruturas e sítios de oxidação [16,17]. Neeft et al. descreveram esse mecanismo ocorrendo em seis etapas: pirólise, nucleação, crescimento, coagulação, agregação e oxidação [1]. A descrição das etapas em função do tempo e do número de núcleos é apresentada na Figura 2.

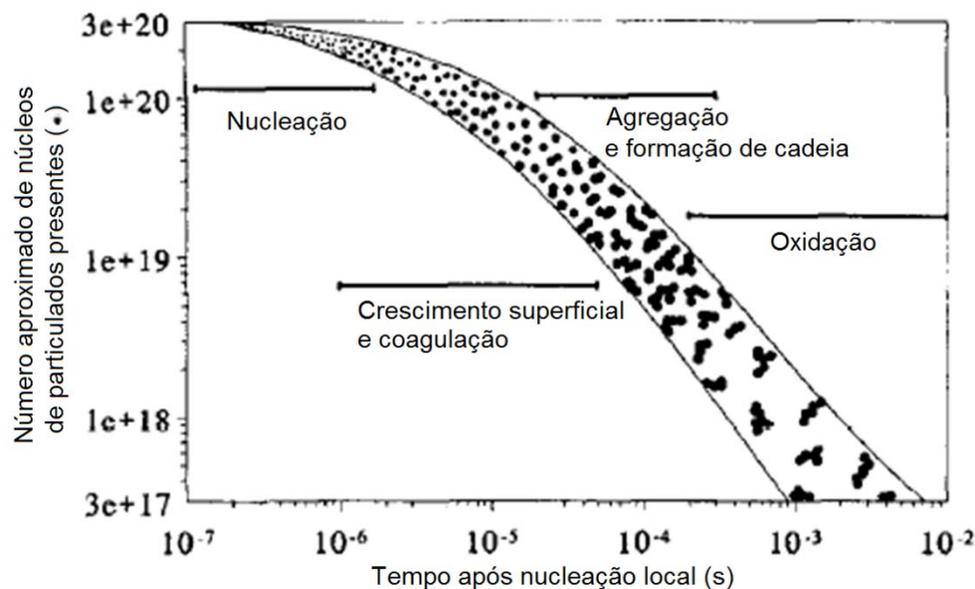


Figura 2. Número de particulados em função do tempo (Figura adaptada [1]).

Nas etapas de pirólise e nucleação ocorre a queima do combustível e a formação de pequenas partículas de carbono, respectivamente. Apesar de a combustão ocorrer em cerca de uma ordem de magnitude mais rapidamente na presença de oxigênio [1], é comumente aceito que tanto os n-alcenos como os hidrocarbonetos aromáticos são convertidos em moléculas de olefinas que se transformam, posteriormente, em acetileno. Este é considerado o principal precursor das pequenas partículas de carbono – “núcleos” – formados na etapa de nucleação devido às condições de alta temperatura e concentração de compostos radicalares. Smith et al. [18] reportaram que na etapa de nucleação a densidade final de núcleos chega a $2,5 \times 10^{20}$ núcleos/m³, ou 250 núcleos/μm³. Ambas as etapas de pirólise e nucleação ocorrem na escala de tempo de μs e na região superior do cilindro de combustão [1].

A etapa de crescimento é responsável pelo aumento do diâmetro inicial de 1 - 2 nm para 10 a 30 nm devido a reações de desidrogenação e adição de poliacetileno que causam uma diminuição da razão H/C. A coagulação acontece simultaneamente ao processo de crescimento e é caracterizada pela colisão e coalescência dos núcleos formando partículas aproximadamente esféricas na escala de μs a alguns ms [1].

As etapas finais de agregação e coagulação de cadeias laterais ocorrem fora da câmara de combustão onde os particulados com diâmetros da ordem de 20 nm se colidem formando estruturas laterais [16] podendo atingir 100 nm, ou mesmo várias centenas de nanômetros [1,2].

A etapa de oxidação ocorre tanto no cilindro de combustão como no tubo de exaustão e contribui para uma diminuição da quantidade de particulados. Os principais agentes oxidantes do particulado são radicais de •O, •OH e O₂, apesar do CO₂ e da água conseguirem oxidá-los em alguma extensão [19].

Finalmente, os hidrocarbonetos voláteis, sulfatos e o vapor de água se adsorvem nos agregados ao atingirem o tubo de exaustão e formam os aglomerados denominados de material particulado, ou somente particulado, representados na Figura 3.

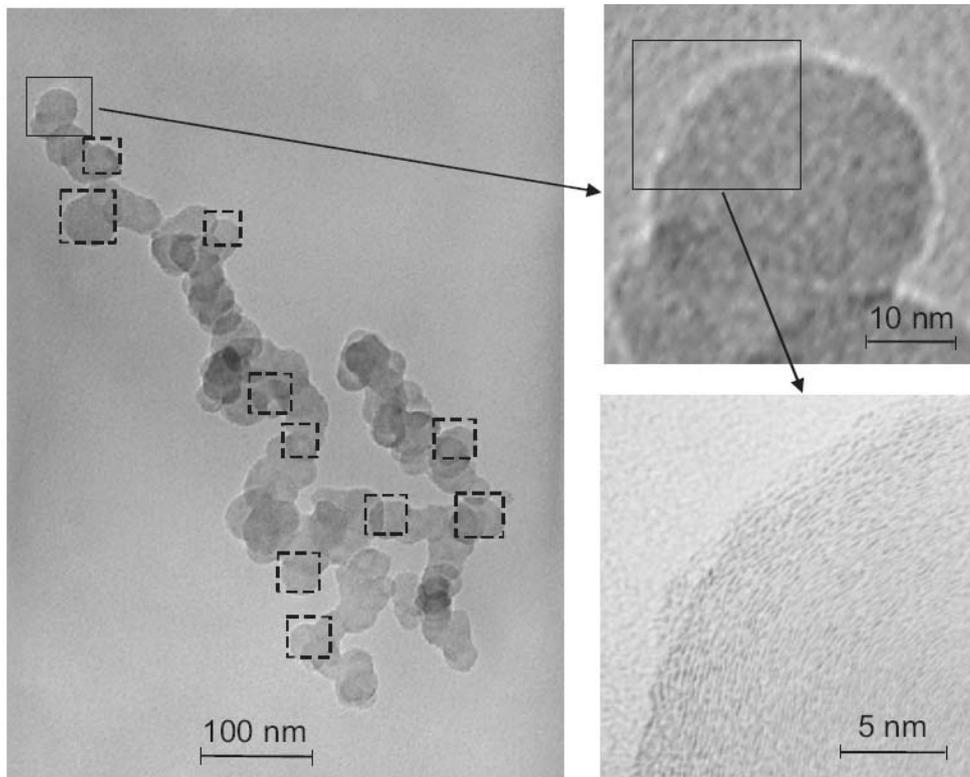


Figura 3. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do material particulado [20].

1.4. Métodos para remoção dos particulados de diesel

Os métodos que vem sendo propostos para remoção dos particulados envolvem, principalmente, três tipos de técnicas: a modificação dos parâmetros do motor de modo a otimizar a combustão [1,2]; a modificação da composição do combustível através de aditivos e aceleradores de combustão [1,21]; e da utilização de filtros e/ou catalisadores de oxidação no tubo exaustor do veículo [1-4,7,18].

As modificações dos parâmetros do motor e do combustível se relacionam com a química verde por prevenirem a formação dos particulados e hidrocarbonetos, além de produzirem compostos de menor toxicidade, estando, por isso, de acordo com o primeiro e terceiro princípios [5]. A utilização de filtros catalíticos previne a emissão de compostos tóxicos, os filtros apresentam

alta capacidade de reciclagem, além de poder operar com grande economia energética através da aplicação da catálise, estando de acordo com o primeiro, quarto, sexto, sétimo e nono princípios da química verde [5].

1.4.1. Modificações no motor e no combustível

As modificações de parâmetros de operação dos motores a diesel foram as primeiras iniciativas de diminuir a emissão de particulados por meio da otimização do processo de combustão. A qualidade da combustão e, conseqüentemente, a eficiência das modificações é avaliada por meio de parâmetros como o balanço NO_x /particulado [1].

A recirculação dos gases de exaustão (RGE) foi uma tecnologia desenvolvida para diminuir a quantidade de NO_x através da utilização de um trocador de calor para diminuir a temperatura do motor. No entanto, isso gera uma diminuição da potência do motor e um aumento na quantidade de particulados e hidrocarbonetos não queimados, o que também é observado nas técnicas onde ocorre o retardo de injeção e na injeção indireta [1,2,10]. Por outro lado, o aumento na pressão de injeção gera uma diminuição da emissão de particulados, porém o aumento na temperatura do motor leva à produção de mais NO_x [1]. As modificações da engenharia atingiram seu ápice com o desenvolvimento da injeção eletrônica que permite um controle ótimo do balanço NO_x /particulado através de ajustes da pressão de injeção e da válvula de ajuste da ignição de acordo com as condições de operação do motor [2].

A modificação do diesel teve seu início na década de 90 quando muitos compostos de coordenação de cobre, cério e ferro [1,21] foram adicionados ao diesel, para que, através da sua decomposição ocorresse a produção de espécies metálicas altamente reativas capazes de oxidar os HC e os particulados. Inicialmente os aditivos foram utilizados porque produziam particulados de menor diâmetro, porém estudos recentes indicam que não só estes são mais tóxicos [22], mas também que aqueles diminuem a eficiência do motor e não podem ser reciclados. Outras modificações incluem aumento do

número de cetano (menos CO e HC), diminuição do teor de enxofre e aromáticos (menos particulados) [1] e do uso de misturas contendo óleos vegetais processados (menos NO_x e SO_x, porém geram mais HPA) [1,9].

1.4.2. Filtros de particulados e catalisadores de oxidação

Os filtros de particulados foram os primeiros dispositivos desenvolvidos para reter os particulados produzidos na combustão do diesel [1,2]. No entanto, estes dispositivos não tinham nenhuma atividade na degradação dos particulados e, com o tempo, levavam a um aumento na “pressão de retorno” (*backpressure*) e à queda do rendimento do motor. A reciclagem desses filtros era realizada através de aquecimento até 1300 °C em fornos elétricos o que tornava a reutilização dispendiosa e pouco prática [2].

Posteriormente foram desenvolvidos filtros de diversas classes sendo as principais: cerâmicos, metálicos, de espuma e em pastilhas. Cada classe possui propriedades particulares no que diz respeito à resistência mecânica, retenção de particulados e pressão de retorno, sendo que os filtros cerâmicos são os mais utilizados por apresentarem baixas pressões de retorno, alta capacidade de retenção (dependendo da geometria) e poderem ser utilizados como suporte para catalisadores de oxidação [1]. Os principais tipos de filtros de particulados e suas respectivas eficiências são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Tipos de filtros de particulados e suas respectivas eficiências (Tabela adaptada [1]).

Tipo de filtro	Tipo de filtração	Eficiência (%)
Monolito de cerâmica	Superfície	60 – 95
Espuma cerâmica	Profundidade	40 – 70
Filtro de vela	Superfície	70 – 99
Malha de fios	Profundidade	20 – 50
Lã metálica	Profundidade	50 – 80

Os catalisadores se apresentam como uma alternativa lógica para auxiliar no controle da emissão de particulados, pois têm a possibilidade de realizar a oxidação não só dos particulados mais da fração orgânica e a redução do NO_x na temperatura do fluxo exaustor além de serem facilmente suportados em filtros cerâmicos. Estas características estão de acordo com a química verde, pois possibilitam a regeneração passiva do filtro com grande economia energética, além de produzirem compostos menos tóxicos [5].

O estudo de catalisadores de oxidação explora uma gama de materiais abrangendo desde óxidos metálicos simples [15,23] até materiais complexos como perovskitas [3] e óxidos mistos [7,24]. A comparação da atividade de diferentes materiais pode ser feita utilizando várias técnicas (TG/DTA/DSC, CG/MS, FTIR, etc.) que fornecem parâmetros associados ao processo de oxidação como: energia de ativação [25], temperatura inicial, de equilíbrio cinético (T_{eq}) [1], de 50% de conversão (T_{50}) [4,23] ou a taxa de oxidação a uma dada temperatura. O método mais utilizado é a determinação por análises térmicas (TG/DTA/DSC) da T_{50} de uma mistura contendo o catalisador e o particulado e deste isolado, de modo que o material será tão eficiente quanto maior for o deslocamento deste parâmetro para temperaturas mais baixas. É

importante ressaltar que a comparação entre diferentes trabalhos tem de ser realizada com cautela devido às diferentes condições experimentais como: fluxo de gás (ar/hélio/misturas especiais), tipo de contato catalisador-particulado, modelo de particulado utilizado [23].

A literatura indica que os óxidos mais ativos na combustão da fuligem são capazes de efetuar ciclos redox durante o processo de combustão [26]. Os óxidos mais estudados são: V_2O_5 , CuO , MoO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , La_2O_3 e CeO_2 [27,28]. A adição de diferentes promotores contendo íons de metais alcalinos (e.g., K^+ , Cs^+) tem aumentado a atividade da maioria dos catalisadores [29-31]. Olong et al. realizaram um estudo no qual foi utilizada termografia de infravermelho (IRT) e análise combinatorial para minimizar a T_{50} de um particulado modelo fornecido pela Evonik (Printex[®]-U). Foram utilizados CeO_2 , MnO_x e CoO_x como materiais de partida e vários outros elementos como fases ativas/promotores [4]. A partir dos resultados de IRT foi determinado que dentre os óxidos mistos estudados aqueles contendo K_3Ce_{97} , $K_{15}Ce_{85}$, $Cu_3Cs_{20}Co_{77}$ e $Cu_{40}Cs_{30}Co_{30}$, onde os índices representam a proporção em massa dos óxidos, foram os mais promissores e apresentaram T_{50} em 436, 412, 388 e 330 °C, respectivamente. Estes resultados se mostraram interessantes, não só pelas altas atividades, mas por apresentarem uma nova metodologia que permite testar um número muito maior de amostras por análise.

1.5. Descrição e aplicações de catalisadores suportados contendo CuO e Nb_2O_5

A sílica-alumina é um óxido misto de natureza amorfa, consistindo de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- . Os sólidos com baixo teor de alumínio contêm tetraedros de SiO_4 compartilhados pelos vértices e os átomos de alumínio quase randomicamente distribuídos no sólido [32]. As sílicas-aluminas amorfas têm composição muito variável, podendo sua percentagem em massa de sílica variar de 20-90%, sendo as mais utilizadas as que contêm 70-90% de sílica

[33]. A neutralidade de carga, proveniente dos átomos de alumínio no ambiente tetraédrico (AlO_4^-), requer a presença de cátions (usualmente hidrogênio) conferindo caráter ácido a estes sólidos [32,34].

A MCM-41 (*Mobil Composition Matter*) pertence a uma família de peneiras moleculares de silício e silício-alumínio desenvolvidas pela *Mobil Oil Research and Development* a fim de solucionar os problemas apresentados pelos materiais microporosos no que diz respeito ao tamanho de poro e à difusão de reagentes e produtos. Ela possui um sistema hexagonal com tamanho de poros ajustáveis entre 1,5 a 10 nm, área superficial específica maior que $700 \text{ m}^2/\text{g}$ [35-37] e canais com profundidades variadas dependendo da síntese e do método de remoção do direcionador. Essas peneiras moleculares têm atraído considerável interesse em química, engenharia química, ciências físicas e de materiais [38].

No que se referem às aplicações catalíticas, os óxidos de nióbio ganham uma importância maior do que carbetos, sulfetos e outras espécies devido à variedade de ligações Nb-O, de estruturas e às diversas propriedades apresentadas quando na presença de outros óxidos (e.g., ZnO, Co_3O_2 , CuO, Fe_2O_3 , CuO-ZnO) [39,40]. O Nb_2O_5 , constitui uma excelente opção em catálise ácida, podendo ser utilizado como suporte, como fase suportada ou associado a outros metais, (e.g., vanádio, platina, molibdênio e tungstênio) melhorando a sua seletividade em diversas reações [32,41,42].

Os sistemas contendo óxido de cobre suportado em diversas matrizes (e.g., sílica [43,44], alumina [45,46] e céria [47]) são muito estudados devido às suas diversas aplicações industriais. Catalisadores contendo óxido de cobre (II) suportado em alumina são conhecidos e constituem um dos mais importantes sistemas utilizados em várias reações (e.g., oxidação de CO, metano, metanol, etanol, fenol, acetaldeído, desidrogenação e desidrogenólise de éster) [43,48,49].

Os sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ foram recentemente estudados com uma larga faixa de concentração (2 -

25% em massa) permitindo, assim, a determinação das espécies de óxidos presentes em cada material em função do método de preparação e da concentração dos mesmos [23, 50, 51]. A caracterização dos catalisadores suportados em sílica-alumina exibiu a formação de uma fase amorfa de Nb₂O₅, cristalitas de CuO e uma fase de óxido misto após calcinação a 300°C por 6h [23]. Resultados de DRX dos catalisadores suportados em Si-MCM-41 mostraram a formação das mesmas espécies, assim como a cobertura gradual do sistema hexagonal de poros com o aumento no teor de óxidos [50].

1.6. Zeólitas: Descrição e aplicações em catálise

As zeólitas foram definidas classicamente como aluminossilicatos cristalinos que possuem a fórmula $xM_{2/n}O \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$, onde M é um cátion de compensação, n é a valência do cátion e w representa a água presente nos canais e cavidades das mesmas [52, 53]. Esta definição já foi ampliada para acomodar uma maior classe de materiais microporosos, de modo que qualquer estrutura tridimensional formada por tetraedros TO₄ (T= Si, Al, Ga, B, Fe, ...) conectados por átomos de oxigênio compartilhados e que tenham uma densidade estrutural menor que 21 átomos T/1000 Å³ [54]. Esta classe de materiais possui tamanho de poro variando de entre 5 e 20 Å [52], alta área superficial e capacidade de adsorção de gases [55].

As zeólitas X e Y pertencem ao tipo faujasita, apresentam a mesma estrutura cristalina, pertencem ambas ao sistema cúbico, e se diferenciam pela razão Si/Al intra-reticular. A zeólita X apresenta razões Si/Al que variam entre 1 e 1,5 enquanto que a zeólita Y apresenta valores superiores a 1,5 para este parâmetro. Estas zeólitas possuem 192 tetraédros por cela unitária e uma estrutura que pode ser subdividida em duas unidades menores: as caixas sodalitas e prismas de seis tetraédros C₆-C₆. Estas subunidades se conectam através de anéis duplos de 6 membros formando um poliedro que delimita a supercavidade α com diâmetro interno de 12,4 Å e poros delimitados por anéis

de 12 membros [56]. A estrutura da zeólita Y se encontra representada na Figura 4.

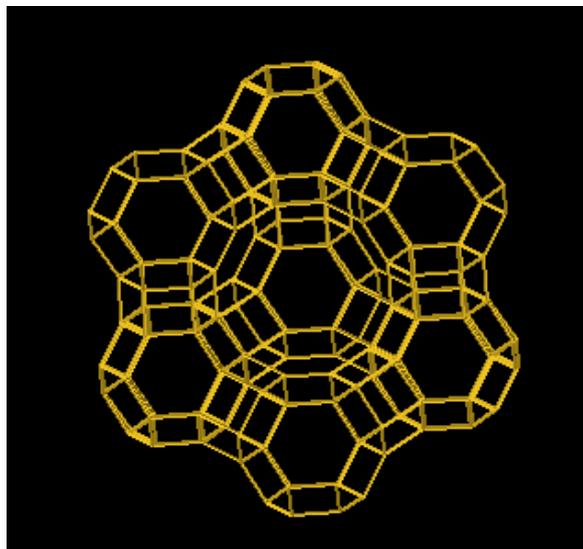


Figura 4. Estrutura da zeólita Y [57].

As zeólitas faujasitas encontraram facilmente um campo de aplicação no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de destilados de petróleo bruto. Isto se deve ao seu tamanho de poro grande (anéis de 12 membros) compatível com as moléculas da matéria-prima [52], complexa rede que confere diversos tipos de seletividade de forma [58-59] e a presença de sítios ácidos mais fortes que seus análogos amorfos (e.g. sílica-alumina) [60,61].

A zeólita Y ultra-estabilizada (*Ultra-Stable Y zeolite*) é sintetizada a partir de um processo de desaluminação na presença de vapor – *steaming* - [62,63], com agentes desaluminantes (e.g. NH_4SiF_4) ou com tratamento ácido [56] para obter materiais com maior estabilidade térmica e mecânica. Estes materiais têm sido utilizados largamente em processos de grande importância na indústria como: pirólise de pneumáticos [64], oxidação de corantes [65,66], craqueamento [53], hidrogenação [67] e alquilação [68,69].

A zeólita CeO_2/USY já foi previamente sintetizada e caracterizada por alguns grupos de pesquisa. Moreira et al. [70,71] avaliaram o efeito do método de incorporação de 2-3% de CeO_2 (troca iônica, impregnação convencional e

incipiente) na resistência dos catalisadores suportados ao envenenamento por espécies de vanádio. Já Ghesti et al. [72], estudaram o efeito da incorporação de 5% de CeO_2 na distribuição e força dos sítios ácidos através do método Cal-Ad. Estes estudos indicaram que o método de impregnação é o mais eficiente para aumentar a resistência ao envenenamento e que a incorporação de CeO_2 na zeólita USY diminuí o número de sítios ácidos de Brønsted fortes inserindo sítios de Lewis mais fracos.

1.7. Objetivos e Justificativas do Trabalho

O trabalho apresentado nesta dissertação envolve a preparação e caracterização de materiais constituídos de óxidos suportados que têm potencial para serem aplicados na oxidação catalítica de particulados de diesel. Dentro dessa problemática foram realizados dois estudos distintos relacionados a diferentes materiais: um à modificação de catalisadores contendo cobre e nióbio suportados em diferentes matrizes ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Si-MCM-41) e outro à síntese e caracterização de zeólitas CeO_2/USY .

A organização dos resultados foi subdividida em 5 capítulos. O capítulo 2 descreve detalhadamente as técnicas e condições experimentais utilizadas para a caracterização estrutural e oxidação dos particulados de diesel. No capítulo 3 são discutidos os resultados relacionados com a modificação dos catalisadores suportados contendo óxido de cobre e nióbio, assim como a aplicação destes na oxidação de particulados de diesel e a proposta mecanística, enquanto que o capítulo 4 apresenta a discussão dos dados referentes à caracterização estrutural e acidez das zeólitas CeO_2/USY . Finalmente, o capítulo 5 apresenta as conclusões gerais.

Capítulo

2

Procedimento Experimental

*"My life experiences have taught me
that you don't lose until you quit trying."*

Sammy L. Davis - PFC, U.S.A. Agraciado com a Medalha de Honra
19 de Novembro, 1968.

2. Metodologia

2.1. Materiais

- Zeólita USY (CBV 500) na forma amoniacal (NH_4USY) obtida da Zeolyst internacional com as seguintes características: razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,6$ ($\text{Si}/\text{Al} = 1,3$); área superficial $750 \text{ m}^2/\text{g}$; parâmetro de cela unitária (a_0) = $24,53 \text{ \AA}$ e $0,2\%$ de Na_2O .
- Sílica-alumina calcinada a 550°C por 12h com 12% de Al_2O_3 , Aldrich.
- Oxalato amoniacal de nióbio, diaquobisoxalatoxonioato(V) de amônio hidratado - $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - pureza $\geq 99 \%$, CBMM.
- Nitrato de cobre trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99 \%$, Vetec.
- Cloreto de cério heptahidratado, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pureza $\geq 99,5 \%$, Vetec.
- Carbonato de potássio, K_2CO_3 , pureza $\geq 99 \%$, Wako Pure Chemicals.
- Carbonato de césio, Cs_2CO_3 , pureza $\geq 99 \%$, Aldrich.
- Cloreto de potássio, KCl , pureza $\geq 99 \%$, Merck.
- Cloreto de césio, CsCl , pureza $\geq 99 \%$, BDH.
- Ortosilicato de etila (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, pureza $\geq 98 \%$, Sigma-Aldrich.
- Cloreto de cetiltrimetilamônio (CTMA), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, solução 25% , Aldrich.
- Hidróxido de amônio, $\text{NH}_3(\text{aq})$, solução $28\text{-}30\%$, Vetec.
- Nitrato de prata, AgNO_3 , pureza $\geq 99,5 \%$, Fluka.
- Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, pureza $\geq 95 \%$, Vetec.
- Piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pureza $\geq 99,5 \%$, Vetec.
- Tetrametilsilano (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, pureza $\geq 99,999 \%$, Aldrich.
- Hidreto de cálcio, CaH_2 , pureza $\geq 98 \%$, Merck.
- Silício elementar, Si , pureza $\geq 99,5 \%$, Fluka AG.
- Brometo de potássio, KBr , pureza $\geq 99,5 \%$, Merck.
- α -alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pureza $\geq 99 \%$, Aldrich.
- Ar sintético 5.0, $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ($80 \pm 0,5 \%$ e $20 \pm 0,5 \%$), White Martins.
- Nitrogênio (N_2) 5.0, pureza $\geq 99,999 \%$, White Martins.
- Padrão de particulado de diesel, Printex[®] - U, Evonik Industries.
- Água purificada por osmose reversa (Q842 - 210, Quimis).

2.2. Síntese de catalisadores modificados do tipo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Os catalisadores modificados contendo Nb_2O_5 e CuO suportados em sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram preparados por impregnação simultânea em meio aquoso dos precursores de Cu(II) e Nb(V) e do promotor de K ou Cs . As composições tinham razão em massa 1:1 ($\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$), 25 % em massa de cada óxido e 2,5; 5 ou 7,5 % do promotor (teor do óxido ou cloreto). Para isso, foram utilizados o oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, CBMM), o nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), como precursores dos óxidos de nióbio e cobre respectivamente, e sílica-alumina como suporte. Os materiais modificados pelos óxidos de césio ou potássio foram preparados a partir do K_2CO_3 ou Cs_2CO_3 .

Os precursores, o suporte e os promotores foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL com proporção 1:10 (massa de catalisador:volume de água destilada) e este foi mantido sob agitação a 80 °C até a secura. Os sólidos resultantes foram, então, calcinados em um forno tipo mufla (EDG – Modelo 3P-S) a 300 °C por 6h, em atmosfera estática de ar, para promover a decomposição dos precursores e a formação dos óxidos. Os materiais modificados pela adição dos cloretos de potássio e césio foram obtidos a partir da impregnação de KCl (Merck) ou CsCl (BDH) ao material contendo 25% $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparado e calcinado nas condições acima. O método de preparação se encontra representado na Figura 5.

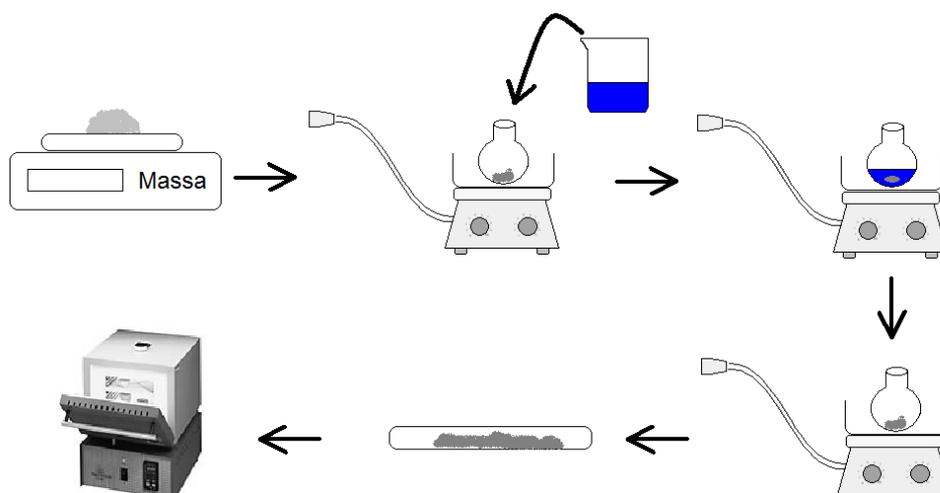


Figura 5. Esquema de preparação dos catalisadores suportados.

2.3. Síntese da Si-MCM-41

A MCM-41 de silício foi sintetizada utilizando um método de precipitação a temperatura ambiente desenvolvido em nosso laboratório [73] a partir de um trabalho da literatura [74]. Este consiste em adicionar a um balão de 3 L: 510 mL de hidróxido de amônio concentrado, 675 mL de água purificada pelo processo de osmose reversa e 18,25 mL de cloreto de cetiltrimetilamônio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (CTMA)). A mistura foi equilibrada a 30 - 35 °C e, então, adicionados gota - a - gota 25 mL de ortossilicato de etila ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Após 5 h de reação, o sólido resultante foi filtrado e lavado com água purificada por osmose reversa para remoção dos íons cloreto do direcionador. O teste de cloreto foi feito usando uma solução 0,2 mol L⁻¹ de nitrato de prata (AgNO_3) na água de lavagem. A razão molar da síntese foi 525:69:0,125:1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{CTMA}:\text{TEOS}$). A montagem detalhada utilizada na síntese está representada na Figura 6.

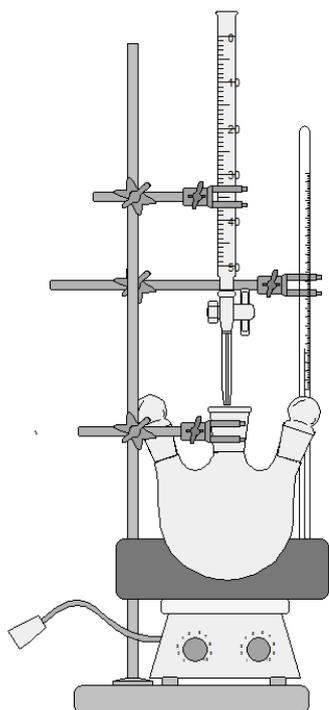


Figura 6. Montagem para síntese da Si-MCM-41.

O sólido foi tratado a 100 °C por 24 h utilizando um forno a vácuo (Quimis - Modelo Q819V2), com taxa de aquecimento de aproximadamente 5 °C min⁻¹ e calcinado em um forno mufla (EDG – Modelo 3P-S) com atmosfera estática de ar e rampa de 14 °C min⁻¹. A programação de temperatura consistiu de uma rampa até um platô em 300°C, que foi mantido por 3 h, e outra rampa até o segundo platô em 550°C mantido também por 3 h. Neste trabalho foi utilizado o método de calcinação em etapas para remover o direcionador orgânico, pois Garcia et al. mostraram que este método gera materiais com alta área superficial, ordenamento de longo alcance e grupos silanóis mais estáveis [50].

2.4. Síntese de catalisadores modificados do tipo CuO/Nb₂O₅/MCM-41

Os catalisadores modificados contendo Nb₂O₅ e CuO suportados em Si-MCM-41 foram preparados por impregnação simultânea em meio alcoólico com razão em massa 1:1 (CuO:Nb₂O₅), 25 % em massa de cada óxido e 2,5; 5 ou 7,5 % do promotor. Para isso foram utilizados o oxalato amoniacal de nióbio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂] nH₂O, CBMM), o nitrato de cobre trihidratado

($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), como precursores dos óxidos de nióbio e cobre respectivamente, e Si-MCM-41 preparada como descrito na seção anterior e caracterizada no nosso laboratório [50] como suporte. Os promotores testados foram os óxidos de potássio e césio obtidos a partir da decomposição térmica dos carbonatos (K_2CO_3 ou Cs_2CO_3). Os precursores, o suporte e os promotores foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL com proporção 1:10 (massa de catalisador:volume de etanol) e este foi mantido a 80 °C sobre agitação ultra-sônica (Modelo Branson 1210) até que todo etanol fosse evaporado. Os sólidos resultantes foram, então, calcinados em um forno tipo mufla (EDG – Modelo 3P-S) a 300 °C por 6 h, em atmosfera estática de ar para promover a decomposição dos precursores e a formação dos óxidos.

A lista completa dos materiais iniciais e modificados neste trabalho assim como suas respectivas composições é apresentada na Tabela 4. Como previamente determinada, a diferença entre os valores nominais e as composições reais dos catalisadores não excedeu $\pm 5\%$ [23, 50], de modo que os valores nominais serão utilizados ao longo do manuscrito.

Tabela 4. Lista dos catalisadores preparados.

Notação da Amostra ^a	CuO (% m/m)	Nb ₂ O ₅ (% m/m)	Promotor (% m/m)
2CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	2	2	-
5CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	5	5	-
10CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	10	10	-
15CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	15	15	-
25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	-
2,5KCl/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	2,5
5KCl/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	5
7,5KCl/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	7,5
2,5CsCl/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	2,5
5CsCl/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	5
7,5CsCl/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	7,5
2,5K ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	2,5
5K ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	5
7,5 K ₂ O /25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	7,5
2,5Cs ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	2,5
5Cs ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	5
7,5Cs ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25	25	7,5
2,5K ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	25	25	2,5
5K ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	25	25	5
7,5 K ₂ O /25CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	25	25	7,5
2,5Cs ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	25	25	2,5
5Cs ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	25	25	5
7,5 Cs ₂ O/25CuO/Nb ₂ O ₅ /MCM-41	25	25	7,5

a. O teor de SiO₂-Al₂O₃ ou Si-MCM-41 complementa a massa total do catalisador.

2.5. Síntese da zeólita CeO₂/USY

Os catalisadores contendo CeO₂ suportado na zeólita USY foram preparados contendo 2, 5, 10, 15 e 25%, em massa, por impregnação em meio aquoso. Para isso foram utilizados o cloreto de cério heptahidratado (CeCl₃.7H₂O) como precursor de cério e a zeólita NH₄USY (CBV 500) como suporte. O precursor metálico e o suporte foram adicionados a um balão de fundo redondo de 100 mL contendo água suficiente para obter uma razão 1:10 (massa de sólido:volume de água) e este foi mantido sobre agitação magnética a 80 °C até a secura. Os sólidos resultantes foram, então, calcinados a 550 °C por 8 h em um forno tipo mufla (Modelo EDG3P-S) para promover a decomposição do precursor de cério e a formação do óxido, além da eliminação do íon amônio presente na zeólita. A lista completa das zeólitas preparadas e reportadas neste trabalho assim como suas respectivas composições é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Lista das zeólitas modificadas contendo CeO₂ suportado.

Notação da Amostra ^a	CeO ₂ (% m/m)
HUSY ^b	0
2CeO ₂ /USY	2
5CeO ₂ /USY	5
10CeO ₂ /USY	10
15CeO ₂ /USY	15
25CeO ₂ /USY	25

a. O teor de zeólita HUSY complementa a massa total do catalisador.

b. Material obtido calcinando a zeólita NH₄USY a 550°C/8h.

2.6. Caracterização estrutural dos materiais preparados

Os catalisadores modificados foram caracterizados utilizando difração de raios X (DRX) e análises térmicas (TG/DTG/DTA) para identificar possíveis fases cristalinas e avaliar a estabilidade térmica dos materiais. Dados adicionais de caracterização dos materiais mais ativos foram obtidos por ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS RMN) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os catalisadores preparados pela impregnação de CeO₂ na zeólita USY foram caracterizados antes e após calcinação a 550°C por 8 h utilizando análises térmicas (TG/DTG/DTA), adsorção de nitrogênio, área superficial específica BET e volume de poro, difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os sólidos também foram caracterizados com as técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS RMN) no estado sólido de ²⁹Si e ²⁷Al e adsorção gasosa de piridina.

2.6.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro, Rigaku D/Max-2A/C, com radiação CuK α = 1,5418 Å. A faixa de varredura do ângulo de Bragg (2 θ) foi de 2 a 90° e velocidade angular de 2° min⁻¹. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com o banco de dados PDF do ICDD incluso no software JADE 3.0 e dados de difração reportados na literatura.

As zeólitas HUSY e CeO₂/USY foram preparadas antes da obtenção dos difratogramas pesando-se e adicionando-se 15%, em massa, de Si elementar em cada amostra como padrão interno (reflexão [111] em 2 θ = 28,4°). A determinação da porcentagem de cristalinidade relativa foi calculada comparando a soma das intensidades dos principais picos de difração com a

somatória dos mesmos picos de uma amostra de referência utilizando a equação abaixo:

$$C_{\%} = \frac{[\textit{intensidade da amostra}]}{[\textit{intensidade do padrão}]} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

O cálculo de cristalinidade das amostras permite avaliar quantitativamente o efeito da impregnação de diferentes teores de CeO₂ na estrutura da zeólita. A Equação 1 (Método ASTM D 3906-80) utiliza as intensidades dos picos em $2\theta = 10,2; 11,9; 15,7; 18,8; 20,5; 23,8; 27,2; 30,9; 31,6; 34,3^{\circ}$ relacionados às reflexões dos planos [220], [311], [331], [511] e [333], [440], [533], [642], [660] e [822], [555] e [751] e [664], respectivamente, propostos por Giannetto [56].

A determinação do parâmetro de cela unitária (a_0) foi feita utilizando cada uma das reflexões [440], [533], [642] e [555] na Equação 2. A média dos valores obtidos com as reflexões acima fornece o valor da cela unitária:

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^2 \quad (\text{Equação 2})$$

onde, $d_{hkl} = (\lambda / 2 \sin \theta)$ em Å (Lei de Braag). A razão Si/Al da rede foi

calculada de acordo com a Equação 3:

$$Si/Al = \frac{(192 - N_{Al})}{N_{Al}}, \text{ onde } N_{Al} = 107,1(a_0 - 24,238) \quad (\text{Equação 3})$$

2.6.2. Análise textural (Isotermas de adsorção/dessorção de N₂, área superficial BET e volume de poro BJH)

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K (-196 °C) usando um analisador modelo - Nova 1200 da Quantachrome. As áreas superficiais específicas e os volumes de poro foram obtidos através das isotermas BET e BJH, respectivamente. Antes das análises as amostras foram degaseificadas em vácuo a 300 °C por 1h.

2.6.3. Análises térmicas (TG/DTG/DTA)

As curvas de TG-DTA foram obtidas em um analisador térmico simultâneo modelo SDT 2960 da TA instruments, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente ($\cong 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em fluxo de 100 mL por minuto de ar sintético analítico (5.0). Panelinhas de platina com cerca de 15 mg de amostra foram utilizadas em todos os experimentos e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referência.

As curvas de TG das zeólitas CeO_2/USY foram obtidas utilizando um analisador térmico DTG 60H da Shimadzu, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente ($\cong 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em fluxo de 50 mL por minuto de ar sintético analítico (5.0). Panelinhas de platina com cerca de 10 mg de amostra foram utilizadas em todos os experimentos e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referência.

2.6.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro BOMEM MB-100 (Hartman & Braun) com 128 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} em pastilhas de KBr (Merck) seco contendo 1%, em massa, de amostra.

Os espectros das amostras após a adsorção gasosa de piridina foram obtidos nas mesmas condições espectrais, porém em pastilhas contendo 10% de amostra devido às baixas concentrações de piridina adsorvida.

2.6.5. Espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman)

Os espectros Raman foram obtidos na temperatura ambiente (25 °C) com 256 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹ em um módulo Bruker FRA 106/S acoplado a um espectrômetro Bruker Equinox 55. O comprimento de onda e potência do laser (Nd-YAG) foram 1064 nm e 100 mW, respectivamente. Um detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido foi utilizado para coletar o sinal.

2.6.6. Espectroscopia de RMN no estado sólido de ²⁹Si e ²⁷Al (MAS RMN)

Os espectros MAS RMN foram realizados em um campo de 7,05 T com um espectrômetro Varian Mercury Plus equipado com uma sonda Varian de 7 mm (rotores de zirconia com tampas de torlon). Os espectros de ²⁹Si (59,609 MHz) foram obtidos com MAS em uma velocidade de 3 kHz, duração de pulso de 5,5 μs (π/2), intervalo entre pulsos de 20 s e 500 varreduras. Os espectros foram referenciados ao padrão externo tetrametilsilano (TMS, δ = 0 ppm). Os espectros de ²⁷Al foram obtidos numa velocidade de 6 kHz, duração de pulso de 1,0 μs (π/18) com intervalo entre pulsos de 0,4 s, 2000 varreduras e referenciados ao Al(H₂O)₆⁺³ (δ = 0 ppm). Os dados de MAS RMN foram deconvoluídos utilizando o programa Origin 5.0 da Microcal por meio de funções Gaussianas para fazer o ajuste das curvas.

2.6.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias de varredura eletrônica (MEV) foram obtidas em um equipamento ZEISS modelo LEO 1430, com 10 kV e 90 mA de corrente de feixe. As amostras foram metalizadas e suportadas em uma fita de carbono e as micrografias obtidas sob vácuo.

2.7. Caracterização ácida – Adsorção gasosa de piridina

A adsorção gasosa de piridina foi feita simultaneamente para todas as zeólitas em um sistema montado no nosso laboratório (Figura 7).

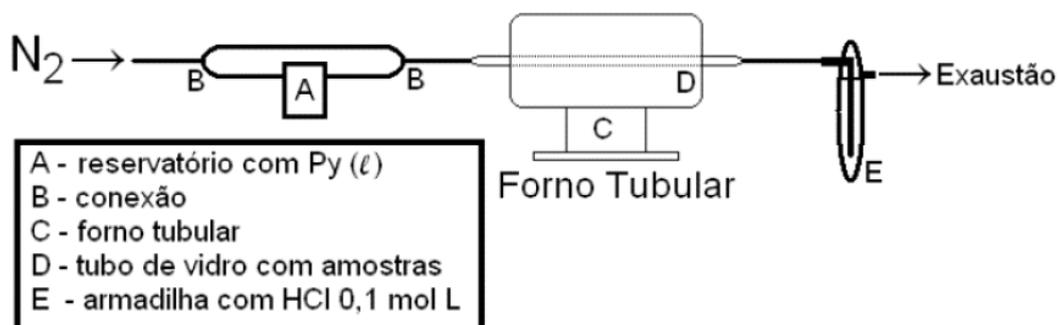


Figura 7. Sistema de adsorção gasosa de piridina [75].

As amostras foram colocadas em panelinhas de alumínio ($\cong 20$ mg), e estas em um tubo de vidro adaptado em um forno tubular. Os cadinhos de alumínio foram enfileirados em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e inseridos em um tubo de vidro (D) adaptado em um forno tubular (C) e este a um sistema de conexões que permite escolher se o N_2 entra diretamente no tubo ou passa primeiramente no recipiente contendo piridina destilada (A) para, então, entrar no tubo. As amostras foram secas em atmosfera de nitrogênio (100 mL min^{-1}) a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h e resfriados a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Então, as conexões B são acionadas para que o fluxo de nitrogênio seja desviado para um recipiente com piridina destilada (A) e deste para o reator por mais 1h. A temperatura então é mantida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ou aumentada para $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por mais 2h para remover a piridina adsorvida fisicamente, antes da obtenção dos espectros de FTIR.

2.8. Testes catalíticos

As atividades catalíticas dos materiais modificados foram avaliadas na reação de oxidação de um padrão de particulado produzido na queima de diesel (Printex[®]- U, Evonik). O Printex[®]- U foi misturado com o catalisador com

razão 1:20 em massa, respectivamente. O processo de mistura foi feito em almofariz de ágata de modo a promover um contato íntimo (*tight contact*) entre os componentes e produzir resultados reprodutíveis. A atividade de cada material é avaliada de acordo com a sua capacidade de deslocar a temperatura de oxidação (T_{ox}) para menores valores em comparação com o processo não-catalítico. O efeito do catalisador também pode ser avaliado com outros parâmetros obtidos na curva de DTG como: a temperatura de início da oxidação (*onset*), a faixa de oxidação e a temperatura de 50% de conversão (T_{50}), que se relaciona com a temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}).

Essas curvas foram obtidas em um analisador térmico simultâneo modelo SDT 2960 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente ($\cong 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em fluxo de 100 mL por minuto de ar sintético analítico (5.0). Panelinhas de platina com cerca de 15 mg da mistura foram utilizadas em todos os experimentos e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como referência.

Capítulo

3

Modificação e Aplicação de Catalisadores Suportados Contendo CuO e Nb₂O₅

“Where there is a will there is a way”

General Charles de Gaulle.

3. Modificação e aplicação de catalisadores suportados contendo CuO e Nb₂O₅

3.1. Oxidação do Printex[®]-U com CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃: O efeito da razão particulado : catalisador

Os materiais contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, sem promotores, foram preparados para avaliar a atividade catalítica desses materiais com razão 1:20 (particulado:catalisador) de modo a permitir o estudo tanto do efeito do suporte como dos promotores químicos.

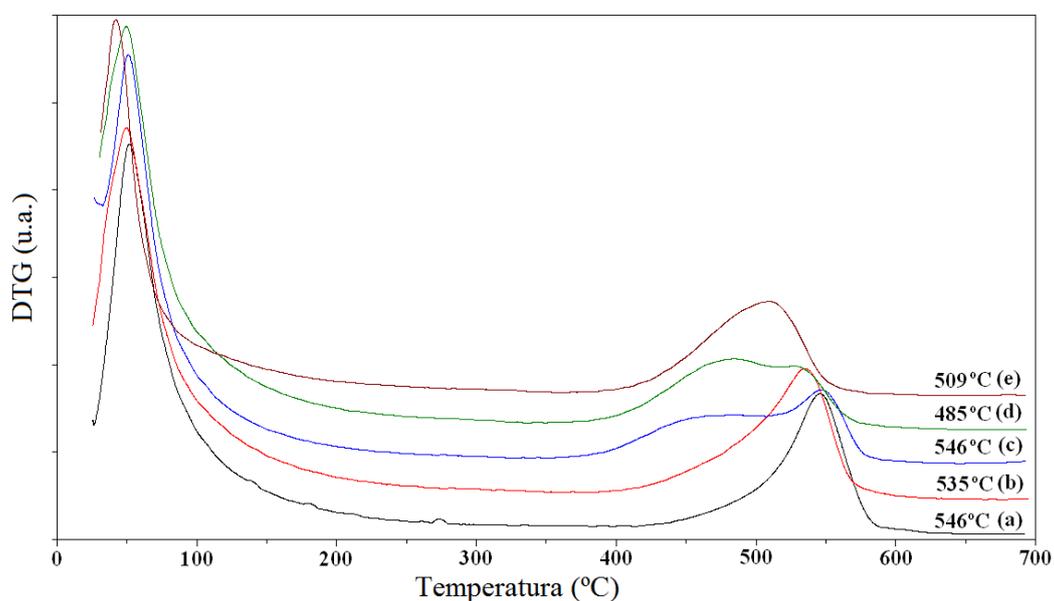


Figura 8. Curvas de DTG das misturas CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ e Printex[®]-U na razão 1:20 (particulado: catalisador) com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) e 25% (e) em massa de cada óxido. A temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) é dada em cada curva.

As curvas de DTG das misturas contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ e Printex[®]-U com razão 1:20 (particulado:catalisador) são apresentadas na Figura 8. Estas exibiram comportamentos térmicos mais complexos do que aqueles com razão 1:10 reportados por Braga et al. [23]. As amostras com baixo teor dos óxidos (2 e 5% em massa) apresentaram um deslocamento mais pronunciado da T_{ox} do que aqueles reportados por Braga et al. O material com 10% em massa apresentou a mesma T_{ox} que o material de 2%. No entanto, a curva de

DTG exibiu uma taxa de oxidação constante entre 450 e 520 °C, a qual é maior do que aquelas obtidas para os materiais com teores mais baixos, nessa faixa de temperatura.

Os parâmetros de oxidação mostraram que o catalisador de 15% exibiu uma T_{ox} ($\cong 485$ °C) e temperatura de *onset* mais baixas do que aquele com teor de 25% dos óxidos (Tabela 6). No entanto, o material com 25% em massa apresenta uma menor faixa de oxidação e uma taxa de oxidação superior ao de 15% em 485 °C, o que indica que o primeiro é mais eficiente até esta temperatura. Após 519 °C a curva de DTG da mistura com o catalisador de 15% em massa exibiu um valor maior, porém este resultado está associado a uma menor quantidade de Printex[®]-U restante na mistura do material de 25% nesta temperatura e não a uma maior atividade catalítica deste material.

Tabela 6. Parâmetros de oxidação do CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ contendo 15 e 25% em massa de cada óxido.

CuO % (m/m)	15	25
T_{ox} (°C)	485,98	509,09
Onset (°C)	402,95	415,3
Offset (°C)	564,62	549,00
F.O. (°C)	136,50	113,39
Taxa de Oxidação - 485°C (mg/°C)	0,043	0,047

A atividade dos materiais contendo CuO/Nb₂O₅/MCM-41 na oxidação de particulados de diesel foi reportada recentemente por Garcia et al. nas mesmas condições utilizadas no presente trabalho [50], o que facilita a comparação dos resultados. As curvas de DTG das misturas contendo os catalisadores suportados em MCM-41 mostraram o deslocamento gradual da T_{ox} e da temperatura de *onset* de modo similar aos catalisadores suportados em sílica-

alumina. O catalisador com 25% em massa dos óxidos também foi o mais ativo já que apresentou uma temperatura de onset de 388 °C e atividade apreciável em temperaturas tão baixas quanto 450 °C.

Após a avaliação tanto dos catalisadores contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ como CuO/Nb₂O₅/MCM-41, foi determinado que os materiais com 25% em massa dos óxidos são os mais ativos na oxidação de particulados de diesel. Por essa razão, o estudo do efeito dos promotores químicos na atividade catalítica foi feito somente naqueles com teores de 25% dos óxidos de cobre e nióbio.

3.2. Caracterização de catalisadores modificados do tipo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃

Os difratogramas obtidos dos catalisadores com 2,5 e 5 % em massa dos cloretos de potássio e cério exibiram dois planos de difração em $2\theta = 35,5$ e $38,7^\circ$ associadas às espécies de CuO (PDF nº 05-0661), e nenhuma reflexão característica dos mesmos indicando a formação de óxidos amorfos ou de fases cristalinas bem dispersas que não puderam ser identificadas devido aos baixos teores e ao padrão amorfo da sílica-alumina. Por outro lado, as amostras com 7,5% em massa tanto de cloreto de potássio como cério apresentaram picos relacionados a seus planos de difração de maior intensidade em $2\theta = 28,3$ e $30,6^\circ$, respectivamente (Figura 9).

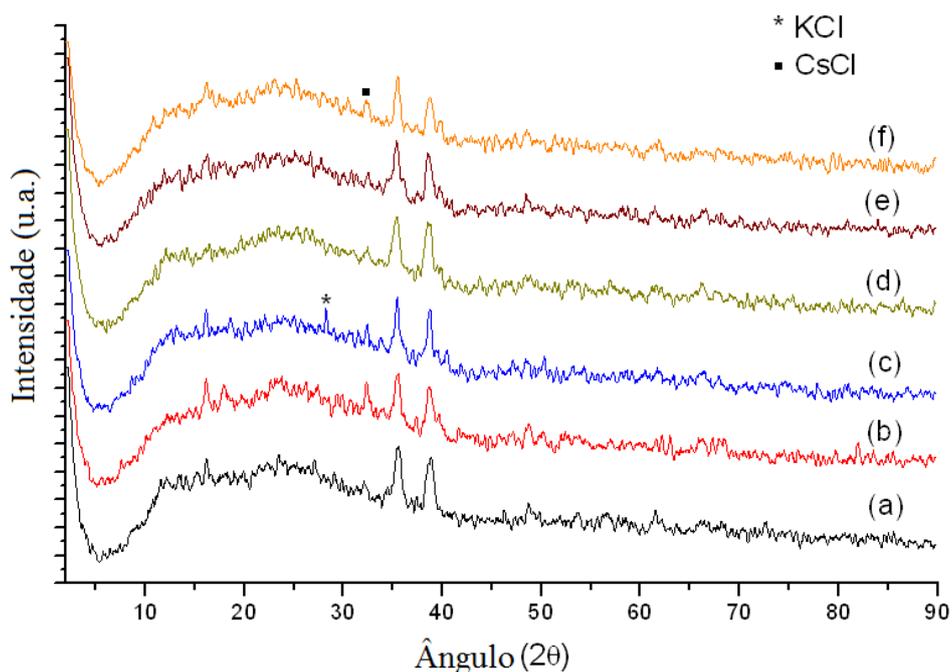


Figura 9. Difratogramas dos catalisadores de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo: 2,5; 5 e 7,5 % em massa de KCl (a-c) ou CsCl (d-f).

Os catalisadores modificados com os óxidos de césio e potássio também apresentaram somente as reflexões associadas ao CuO ($2\theta = 35,5$ e $38,7^\circ$). A ausência de picos relacionados às espécies de nióbio e dos promotores, mesmo no teor de 7,5 %, foi observada porque estes se encontram em uma fase amorfa [51] e/ou estão bem dispersos na superfície do suporte, respectivamente.

As curvas de DTG do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com os cloretos de potássio e césio como promotores apresentaram duas perdas principais em: 270 e 465 °C para os materiais com potássio; 300 e 500 °C para os materiais com césio (Figura 10). Essas perdas estão associadas a transformações polimórficas das espécies de CuCl ou CuCl_2 e a oxidação dessas espécies para formar os óxidos eliminando Cl_2 ou HCl [76].

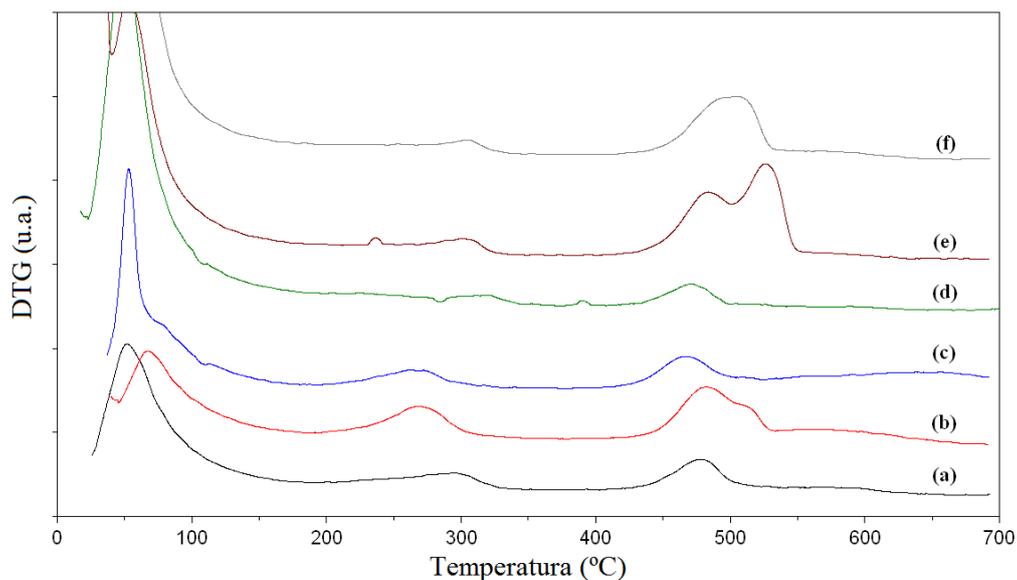


Figura 10. Curvas de DTG dos catalisadores de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo: 2,5; 5 e 7,5% em massa de KCl (a-c) ou CsCl (d-f).

As curvas de DTG dos catalisadores contendo os óxidos de céσιο ou potássio como promotores químicos são mostradas na Figura 11. Observa-se que os materiais com 5 e 7,5 % em massa de K_2O e os materiais com 2,5 e 5 % de Cs_2O apresentaram picos largos na região próxima a 400 e 450 °C, respectivamente. Estas perdas podem ser associadas à decomposição do K_2O e a fusão seguida do carregamento do Cs_2O , já que as temperaturas desses processos se encontram próximas a esses valores (350 e 490 °C, respectivamente) [77]. As curvas dos catalisadores contendo 2,5 % de K_2O e 7,5 % de Cs_2O não apresentaram perdas de massa significativas na região estudada. Conseqüentemente, estes representam os materiais mais promissores para o teste na oxidação do Printex[®]-U, já que são estáveis termicamente e resistentes ao arraste do promotor pelo fluxo de gás.

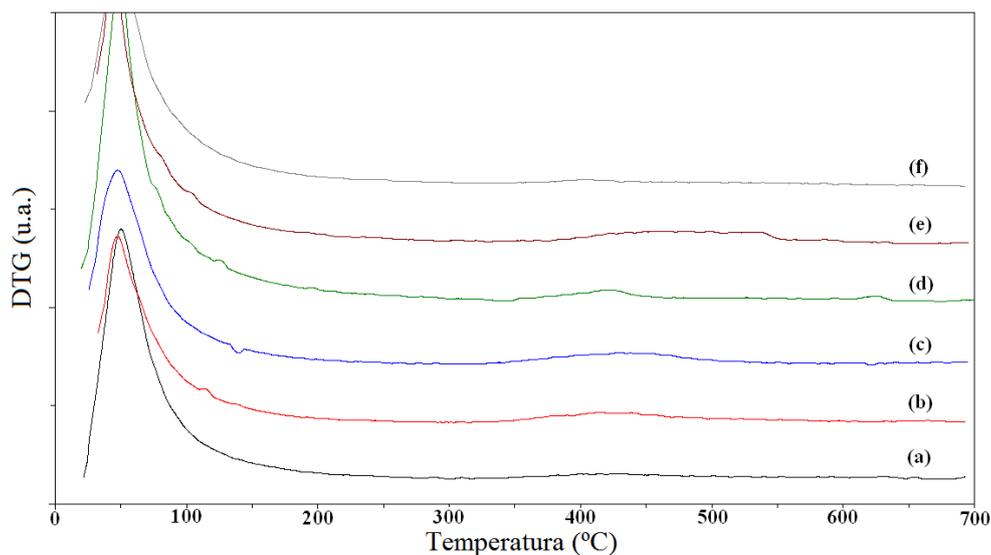


Figura 11. Curvas de DTG dos catalisadores de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo: 2,5; 5 e 7,5% em massa de K_2O (a-c) ou Cs_2O (d-f), calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$.

3.3. Caracterização de catalisadores modificados do tipo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$

Os difratogramas das amostras preparadas com 25% em massa de CuO e Nb_2O_5 suportados em MCM-41 não apresentaram nenhum pico de difração em toda região $2^\circ < 2\theta < 10^\circ$, o que sugere que o suporte está completamente coberto pelos óxidos metálicos. Também foram observados dois picos distintos em $2\theta \cong 35,5$ e $38,7^\circ$, os quais estão associados com a formação de cristalitos de CuO bem definidos e possíveis fases mistas $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5$. Não foi observado nenhum pico relativo ao Nb_2O_5 , o que está de acordo com trabalho anterior que relata a formação de uma fase amorfa do nióbio após calcinação a 300°C por 6h [51].

Os materiais contendo CuO e Nb_2O_5 suportados em MCM-41 foram modificados somente pela adição dos carbonatos de céσιο e potássio que, por sua vez, se decompõem para formar os respectivos óxidos. Os materiais suportados em MCM-41 e modificados com os cloretos não foram preparados, pois essas espécies não foram estáveis nos materiais suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os difratogramas das amostras modificadas com 2,5, 5 e 7,5% em massa dos promotores alcalinos não apresentaram reflexões associadas aos mesmos, assim como as amostras suportadas em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, pois os mesmos estavam bem dispersos na superfície do suporte. Outro fator que dificultou a detecção dos promotores por DRX foi a presença de uma banda amorfa na região de $2\theta = 10 - 40^\circ$ que interfere com as reflexões destas espécies.

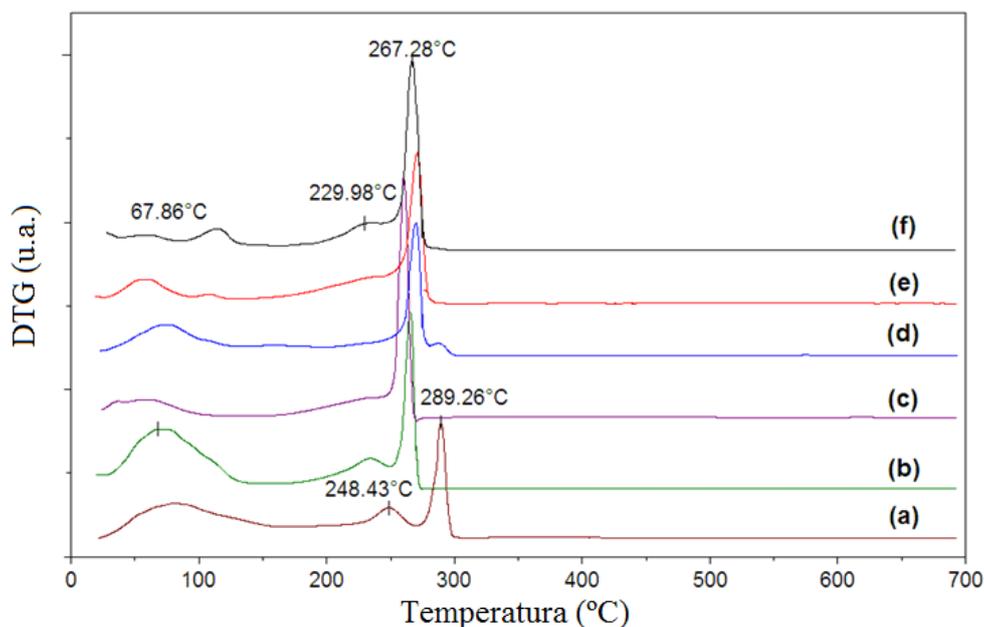


Figura 12. Curvas de DTG dos catalisadores de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ contendo: 2,5; 5 e 7,5 % em massa de K_2O (a-c) ou Cs_2O (d-f), antes da calcinação.

As curvas de DTG do $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ modificado com o carbonato de potássio (Figura 12a-c) mostraram três picos distintos em $\cong 67$, 248 e 289 $^\circ\text{C}$ associados com a dessorção da água adsorvida fisicamente e a duas etapas de decomposição do ligante oxalato do precursor de nióbio e do carbonato, respectivamente. Observou-se um deslocamento gradual das perdas de massa de 289 e 248 $^\circ\text{C}$ para 264 e 233 $^\circ\text{C}$, respectivamente, com o aumento de 2,5 para 5 %, indicando que a presença dos promotores facilita a decomposição do complexo de nióbio de uma maneira semelhante à oxidação dos particulados.

Os materiais modificados pela adição do carbonato de cério (Figura 12d-f) apresentaram um perfil ligeiramente diferente, pois a perda mais intensa foi a de 270 $^\circ\text{C}$ e não a de 289 $^\circ\text{C}$, como nas amostras modificadas pelo promotor

de potássio. Com o aumento gradual do teor dos promotores de 2,5 para 7,5 % ocorre o desaparecimento da perda em 289 °C e o aparecimento de um ombro em 230 °C, indicando que os promotores de céσιο e potássio têm efeito na decomposição do complexo de nióbio semelhante à oxidação dos particulados de diesel.

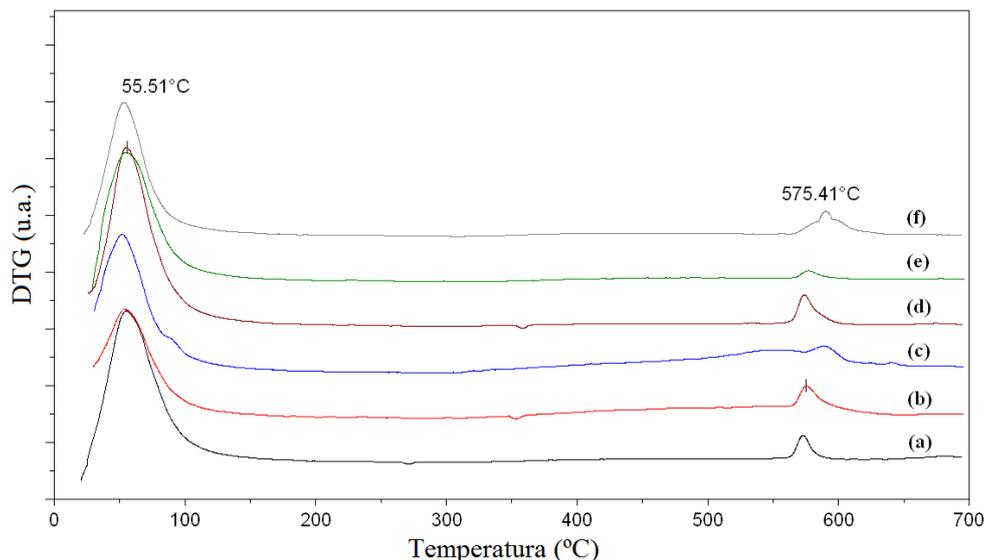


Figura 13. Curvas de DTG dos catalisadores de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 contendo: 2,5; 5 e 7,5% em massa de K₂O (a-c) ou Cs₂O (d-f), calcinados a 300 °C/6h.

As curvas de DTG dos sistemas (K,Cs)₂O/CuO/Nb₂O₅/MCM-41 após calcinação a 300 °C por 6h apresentaram somente a perda de massa em \cong 55 °C relacionada com a dessorção de água fisicamente adsorvida e outra em 575 °C, inexistente nas curvas desses materiais antes da calcinação (Figura 13). Essa perda de massa em alta temperatura provavelmente está associada com a oxidação de resíduos de carbono pirolítico originados da oxidação incompleta do complexo de nióbio na atmosfera estática de ar do forno mufla [78].

3.4. Testes de oxidação catalítica dos particulados de diesel

A Figura 14 mostra os comportamentos térmicos das misturas CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ e Printex[®]-U na razão 1:20 (particulado:catalisador), onde se observa que a temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) se desloca de

509 °C, sem nenhum promotor, para 454 e 448 °C para os materiais com 2,5 % de K₂O e 7,5 % de Cs₂O como promotores, respectivamente. Essa tendência também foi observada nas temperaturas de *onset* que deslocaram de 416,5 °C, sem nenhum promotor, para 378,2 e 371,2 °C para os materiais com 2,5 % de K₂O e 7,5 % de Cs₂O como promotores, respectivamente.

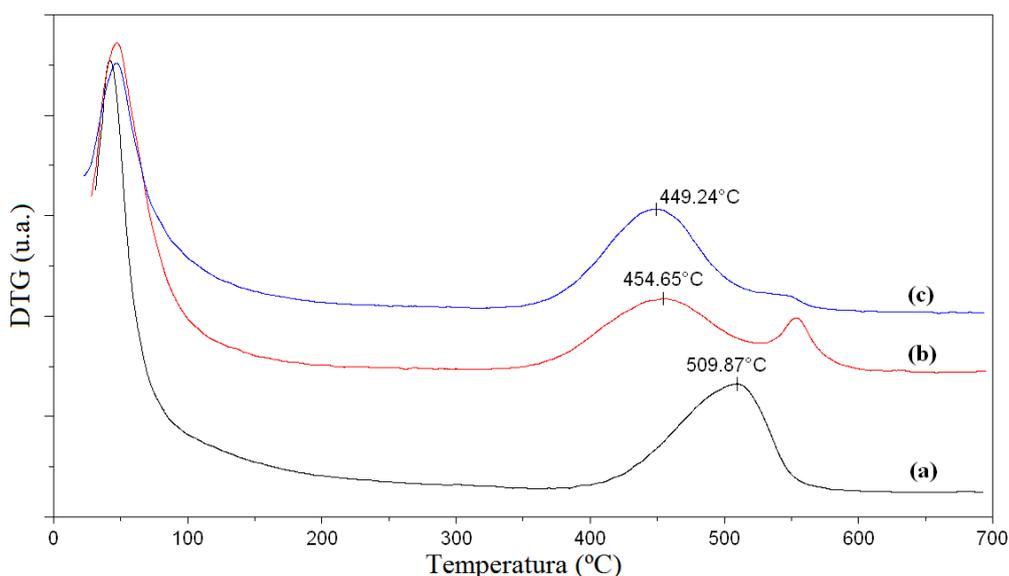


Figura 14. Curvas de DTG das misturas contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ e Printex[®] - U (1:20): sem promotor (a), com 2,5 % de K₂O e (b) com 7,5 % de Cs₂O (c). As temperaturas de T_{ox} são dadas em cada curva.

Em uma primeira análise, esse resultado estaria de acordo com o trabalho de Neri *et al.* que reportaram o efeito mais pronunciado dos promotores de césio, em catalisadores do tipo FeV/Al₂O₃, na oxidação de particulados de diesel coletados diretamente da exaustão de um automóvel [26]. No entanto, a diferença da T_{ox} e da temperatura de *onset* entre os materiais com potássio e césio pode ser atribuída à diferença de 5 % no teor dos promotores. O material modificado com o óxido de potássio apresentou deslocamento semelhante ao de césio com maior teor devido a sua maior mobilidade na superfície do suporte [29-31].

A Figura 15 mostra os comportamentos térmicos das misturas CuO/Nb₂O₅/MCM-41 e Printex[®]-U na razão 1:20 (particulado:catalisador), onde se observa que a temperatura do máximo de oxidação (T_{ox}) se desloca de 459

°C, sem nenhum promotor, para 446 e 454 °C para os materiais com 2,5% de K₂O e 2,5% de Cs₂O como promotores, respectivamente. Essa tendência também foi observada nas temperaturas iniciais de oxidação que deslocaram de 385,5 °C, sem nenhum promotor, para 371,7 e 368,8 °C para os materiais com 2,5 % de K₂O e 2,5 % de Cs₂O como promotores, respectivamente.

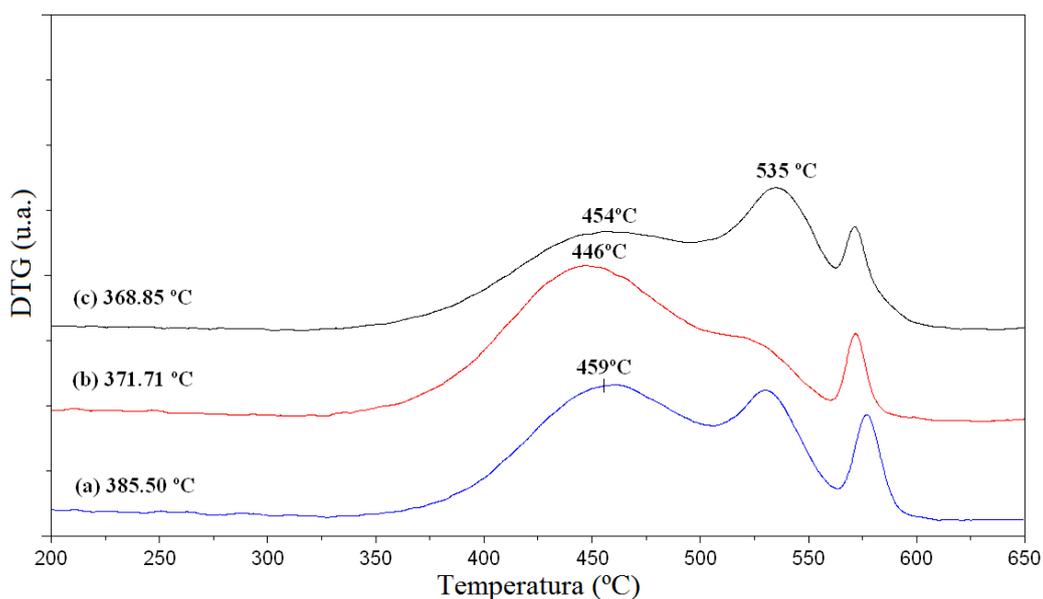


Figura 15. Curvas de DTG das misturas contendo CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com 25 % de cada óxido e Printex[®]-U (1:20): sem promotor (a), com 2,5 % de K₂O (b) ou com 2,5 % de Cs₂O (c). As temperaturas de *onset* e T_{ox} são fornecidas em cada curva.

Os resultados obtidos dos materiais suportados na MCM-41 evidenciaram um efeito mais pronunciado do óxido de potássio como promotor, pois este apresentou uma menor T_{ox} em relação ao material com césio na mesma proporção. Este resultado está relacionado a uma maior mobilidade do óxido de potássio na superfície do suporte [29-31]. Outra evidência do maior efeito do óxido de potássio como promotor químico, pode ser observada em função da intensidade da perda de massa em 535 °C, pois esta aparece bem definida e como um ombro nas curvas DTG dos materiais com césio e potássio, respectivamente (Figura 15b, c). Esse comportamento está relacionado com uma taxa de oxidação em 450 °C maior para o material com potássio, de modo que existe uma menor quantidade de particulado a ser oxidada em 535°C.

A partir das curvas de DTG dos materiais modificados pela adição de 2,5 % de K_2O pode-se estudar o efeito do suporte na atividade desses catalisadores na oxidação de particulados. Observa-se que o material suportado em $SiO_2-Al_2O_3$ (Figura 14b) apresenta uma T_{ox} e temperatura inicial de oxidação maiores do que o material suportado em MCM-41 (Figura 15b). Este também apresentou uma taxa de oxidação 8 % maior em 445 °C devido ao um aumento da área superficial e, conseqüentemente, da superfície de contato entre o catalisador e o particulado, além de um possível aumento na mobilidade do promotor que produzem um aumento na atividade desses materiais [79].

O deslocamento na T_{ox} observado no perfil de oxidação dos materiais com os promotores normalmente é atribuído à baixa temperatura de fusão dos sais que formam misturas eutéticas facilitando assim o processo de oxidação do particulado [31]. Porém, as curvas de DTG/DTA não apresentaram nenhum evento de fusão nos materiais estudados o que indica que o processo de oxidação está ocorrendo através de outro mecanismo.

3.5. Caracterização adicional e proposta mecanística

Os espectros de MAS RMN de ^{29}Si da Si-MCM-41 apresentou dois sítios em -94,5 e -103,3 ppm (Figura 16). Estes sítios estão relacionados aos átomos de silício que estão ligados a quatro átomos de oxigênios que, por sua vez, estão conectados a três (Q_3) e quatro (Q_4) outros átomos de silício, respectivamente. O resto da coordenação do silício é completado com grupos OH [50].

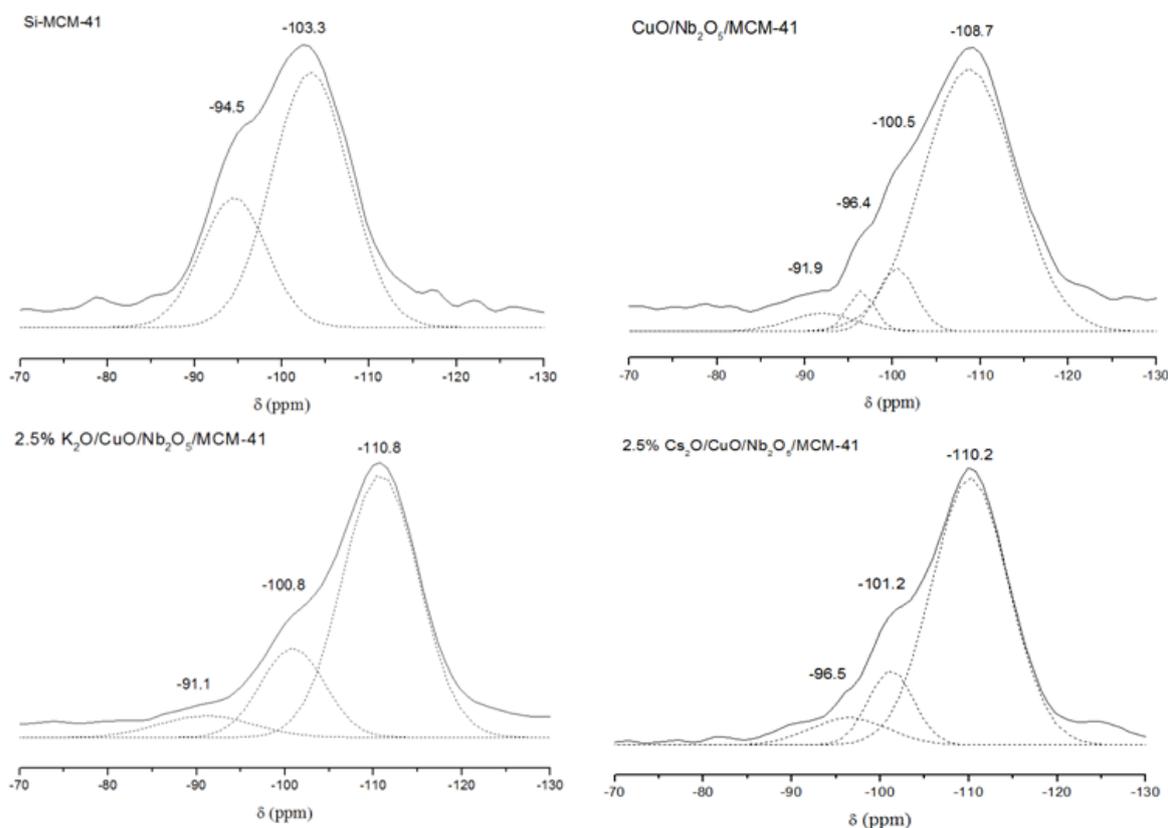


Figura 16. Espectros de MAS-NMR de ^{29}Si da Si-MCM-41, do catalisador contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ e daqueles modificados com 2,5% em massa de K_2O ou Cs_2O .

A impregnação de 25%, em massa, de CuO e Nb_2O_5 (razão 1:1) modifica o perfil do espectro MAS RMN o qual exhibe deslocamentos químicos em -91,9; -96,4; -100,5 e -108,7 ppm. Os sítios em -96,4 e -100,5 ppm estão provavelmente associados com os sítios Q_3 e Q_4 interagindo com espécies superficiais de cobre e nióbio. O sítio em -91,9 ppm está relacionado com grupos $(\text{Si-O})_3\text{-Si-O-(Cu,Nb)}$, ou sítios $\text{Q}_{3-\text{M}}$, gerados pela reação das espécies metálicas com os sítios Q_3 [80], enquanto que o sítio em -108,7 ppm está associado à presença de sílica amorfa (Q_{Si}) [81].

Este resultado fornece uma nova evidência para entender as mudanças estruturais que a MCM-41 sofre ao adicionar óxidos metálicos. Nosso grupo havia identificado anteriormente uma diminuição da intensidade do pico do DRX em $2\theta \cong 2,6^\circ$ (relacionado ao plano [100]) com o aumento do teor de óxidos suportados e associado esse comportamento com um efeito de

cobertura dos canais hexagonais [50]. No entanto, a presença de um sítio em -108,7 ppm é uma forte evidência de que ocorre o colapso da estrutura da MCM-41 durante a impregnação dos óxidos metálicos.

A adição de 2,5%, em massa, de K_2O e Cs_2O como promotores químicos causa o desaparecimento dos sítios Q_3 e Q_{3-M} , respectivamente. Estes resultados indicam que a adição destes promotores modifica não só o número, mas também o tipo de sítios disponíveis para interagir com o Printex[®]-U e que a preferência de interação do K_2O com os sítios Q_3 pode ser responsável pelo maior efeito deste na atividade catalítica.

Tabela 7. Resultados da deconvolução dos espectros de MAS RMN de ^{29}Si da Si-MCM-41, do catalisador contendo $CuO/Nb_2O_5/MCM-41$ e daqueles modificados com 2,5%, em massa, de K_2O e Cs_2O .

Amostra	Ambientes Químicos			
	Q_{3-M}	Q_3	Q_4	Q_{Si}
Si-MCM-41	-	1	10	-
$CuO/Nb_2O_5/Si-MCM-41$	1	1	2	21
2.5% $K_2O/CuO/Nb_2O_5/Si-MCM-41$	1	-	3	10
2.5% $Cs_2O/CuO/Nb_2O_5/Si-MCM-41$	-	1	2	10

As distribuições de sítios obtidas pela deconvolução dos espectros de MAS RMN de ^{29}Si são apresentadas na Tabela 7. Pode-se observar que após a adição de 2,5%, em massa dos óxidos metálicos a razão $Q_3:Q_4$ muda de 1:10 para 1:2 com o colapso da estrutura mesoporosa e também que o sítio principal é o Q_{Si} , o qual está relacionado com espécies de sílica amorfa. Também se observa que a presença dos promotores modifica a distribuição de sítios de modo que razões $(Q_{3-M}, Q_3):Q_4:Q_{Si}$ similares são obtidas, o que indica que o efeito destes está relacionado com a seletividade em relação aos sítios Q_{3-M} ou Q_3 . É importante ressaltar que os promotores também interagem com o sítio Q_{Si} , o qual não está diretamente relacionado às espécies metálicas que são

ativas na oxidação de particulados porém podem contribuir com a atividade dos catalisadores através de fenômenos de difusão superficial até estas.

As micrografias MEV da MCM-41, do catalisador inicial e daqueles modificados pela adição de 2,5% em massa de K_2O e Cs_2O como promotores químicos são mostradas na Figura 17. Pode-se observar que a Si-MCM-41 se apresenta como partículas esféricas e lisas com aproximadamente 500 nm de diâmetro, com uma distribuição homogênea pelo sólido analisado. O catalisador com 25%, em massa, já havia sido caracterizado pelo nosso grupo em um trabalho anterior [50] e apresenta pequenas partículas de CuO e Nb_2O_5 depositadas sobre uma monocamada de $CuO-Nb_2O_5$ e poucos agregados de tamanho micrométrico (Figura 17b).

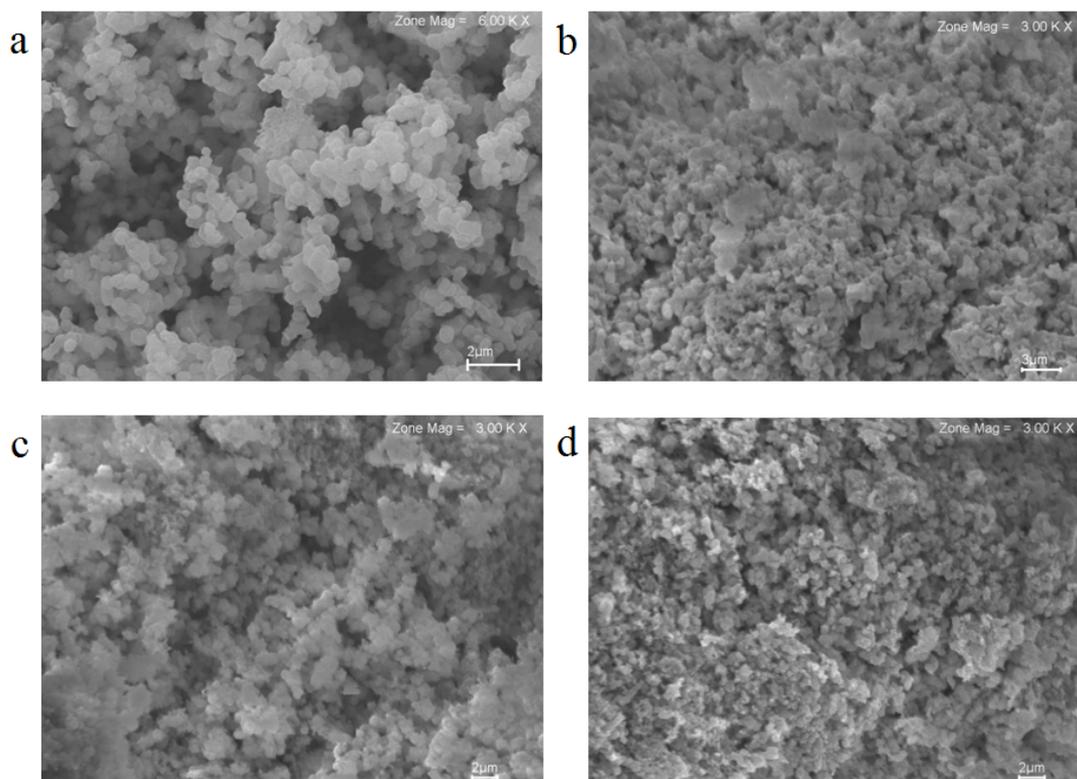


Figura 17. Imagens de SEM da Si-MCM-41 (a), do catalisador contendo $CuO/Nb_2O_5/MCM-41$ (b) e daqueles modificados com 2,5% em massa de K_2O (c) ou Cs_2O (d).

A adição de 2,5%, em massa, de K_2O modificou dramaticamente a morfologia do catalisador inicial através da formação de pequenas partículas ($d < 500$ nm) na superfície das partículas do catalisador modificando sua

Propõe-se que o processo de oxidação ocorre principalmente na superfície do CuO (Figura 18-1), já que este é o componente mais ativo, porém ocorreria de maneira análoga na superfície do Nb₂O₅ ou na de outro óxido suportado. A primeira etapa se daria com a interação do particulado com os grupos Cu-OH que estariam enfraquecidos devido ao aumento da temperatura oxidando parcialmente o primeiro e gerando o intermediário [C=OH] e um sítio de cobre reduzido (Figura 18-2 e 18-3). Este intermediário seria rapidamente convertido em CO após a remoção do próton por um grupo Cu=O vizinho. Neste momento o CO poderia ficar adsorvido na superfície do catalisador ou desorver sendo carregado pelo gás de arraste. Na etapa seguinte, o oxigênio interage com o sítio de cobre reduzido formando um sítio de Cu=O gerando uma espécie de oxigênio atômico altamente reativo (Figura 18-6a e 18-6b). Esta espécie oxidaria o CO adsorvido na superfície gerando CO₂ (caminho a), ou então, poderia oxidar outro particulado adsorvido no catalisador (caminho b) gerando outra molécula de CO, retornando o catalisador ao seu estado inicial. É importante ressaltar que apesar de muito reativo, o oxigênio atômico já foi observado anteriormente na superfície de Pd durante a reação de oxidação do CO a CO₂ [34].

Neste mecanismo os íons alcalinos interagem com o oxigênio vizinho ao sítio de cobre gerando, por um efeito indutivo, uma carga parcial positiva no mesmo aumentando, assim, a interação deste com o oxigênio molecular do gás de arraste e facilitando sua re-oxidação. Em uma escala microscópica os óxidos alcalinos agem, também, como promotores texturais aumentando o contato do catalisador e do particulado através do aumento da porosidade e da rugosidade das partículas do catalisador.

Este modelo corrobora a maior eficiência do K₂O já que o íon potássio possui maior eletronegatividade e menor raio iônico que o íon césio. Ele interage com os sítios metálicos identificados por MAS RMN, através do sítio Q₃, e gera maior porosidade e rugosidade na superfície do catalisador. Estas características facilitam o ataque do oxigênio molecular ao sítio Cu⁺, assim como a coordenação com o oxigênio vizinho ao sítio reduzido, já que ele

necessita de uma menor difusão superficial para atingi-lo [30,79]. É importante ressaltar que o mecanismo proposto leva em consideração não somente as propriedades físico-químicas individuais dos íons alcalinos, mas também seus efeitos químicos e texturais na superfície do catalisador.

Capítulo

4

Síntese e Caracterização da Zeólita CeO₂/USY

“No rest for the weary”

Citação baseada no livro de Isaías 48:22

4. Síntese e caracterização da zeólita CeO₂/USY

4.1. Caracterização térmica e textural

As curvas de TG das zeólitas CeO₂/USY, após calcinação, apresentaram somente uma perda de massa relacionada com a eliminação das moléculas de água adsorvidas nas suas superfícies (Figura 19). Este resultado evidencia a completa decomposição do precursor metálico e do contra-íon amônio (NH₄⁺), durante o processo de calcinação, de modo que se pode imaginar os catalisadores como partículas de CeO₂ suportadas na superfície de uma zeólita HUSY.

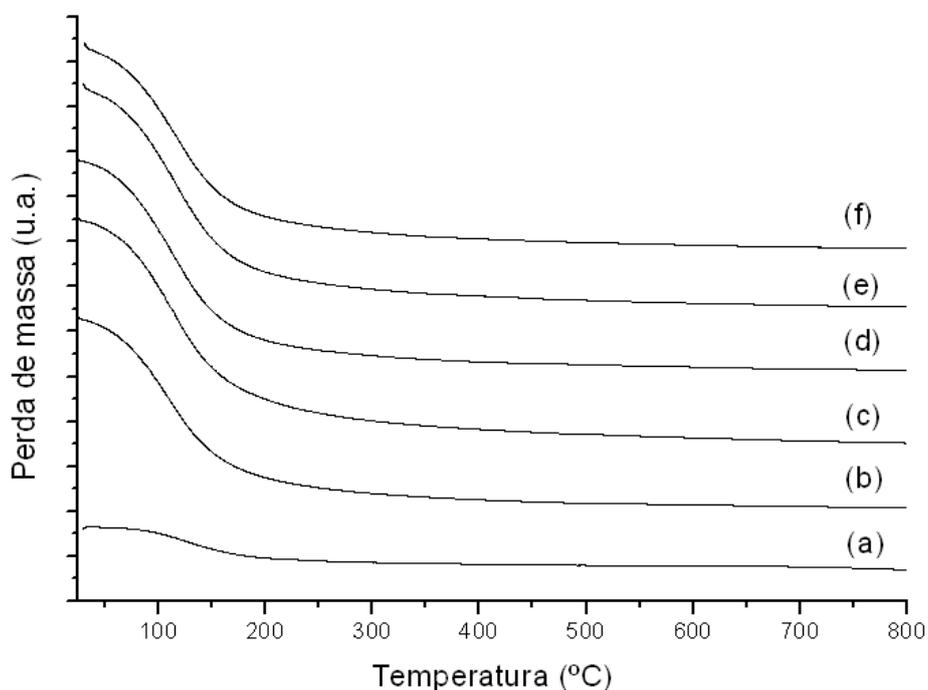


Figura 19. Curvas de TG das zeólitas HUSY e CeO₂/USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25% (f), calcinadas a 550 °C por 8 h.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das zeólitas HUSY e CeO₂/USY são apresentadas na Figura 20. Todos os materiais exibiram isotermas definidas pela IUPAC como sendo do tipo II [84]. Estas apresentam um aumento inicial do volume adsorvido com o aumento dos valores P/P₀ até 0,2 - 0,3, característico da adsorção do nitrogênio nos microporos da zeólita, seguido por um aumento exponencial relacionado com a adsorção de

multicamadas superpostas [33, 84]. Isotermas semelhantes foram reportadas por Yao et al. e Schneider et al. para zeólitas sodalita e NaY, respectivamente [85, 86].

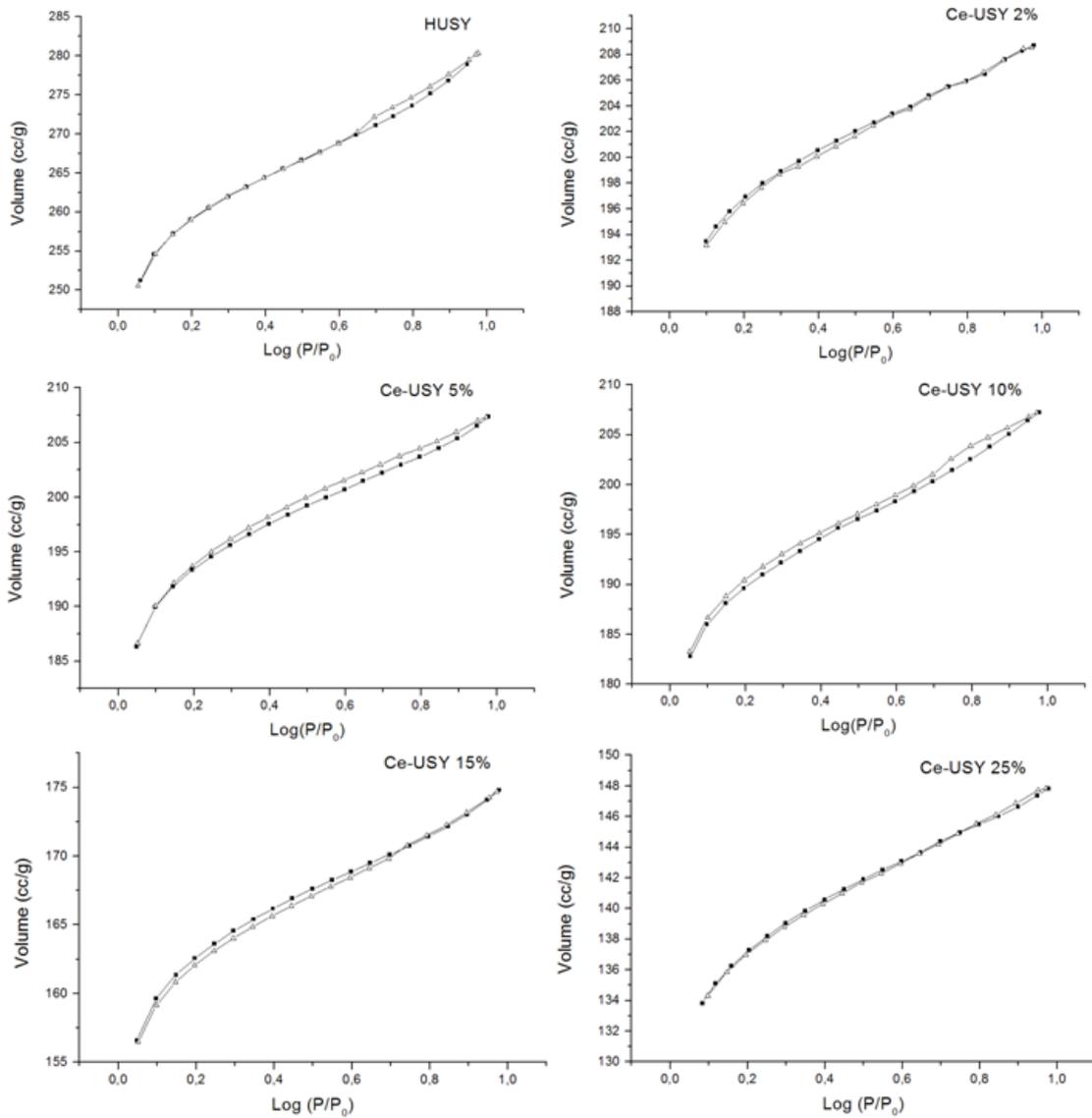


Figura 20. Isotermas de adsorção e dessorção das zeólitas HUSY e CeO_2/USY contendo 2 - 25 % em massa de CeO_2 .

As isotermas de dessorção das zeólitas foram analisadas utilizando o método BET de modo a obter suas áreas superficiais específicas e volumes de poro (Tabela 8). As zeólitas CeO_2/USY podem ser divididas em dois grupos distintos em função do comportamento observado: as de baixo teor (2 - 10%) e as de alto teor (15 e 25%). As amostras com baixos teores apresentaram uma

área superficial específica média de 580 m²/g, enquanto que aquelas com 15 e 25%, em massa, exibiram áreas de 495 e 406 m²/g, respectivamente. Esta diminuição da área superficial é esperada uma vez que as espécies de CeO₂ estão depositadas dentro dos poros e/ou na superfície externa o que facilita a sinterização dos grãos e a formação de aglomerados com baixa área superficial. Também é interessante ressaltar que a diferença entre as amostras com baixos teores e aquelas com 15 e 25%, em massa, sugere que a monocamada de CeO₂ sobre a zeólita USY pode ser obtida suportando um teor entre 10 e 15%, em massa. Os valores dos volumes de poro não mudaram consideravelmente entre as amostras, o que indica que as partículas de CeO₂ se encontram principalmente na superfície externa do suporte.

Tabela 8. Área superficial BET e volume de poro das zeólitas HUSY e CeO₂/USY contendo 2 - 25% de CeO₂.

Amostra ^a	S _{BET} (m ² /g)	Volume de poro (mL/g)
0 ^b	780	0,03
2	574	0,02
5	589	0,02
10	577	0,03
15	495	0,02
25	406	0,02

a – Teor de CeO₂ na zeólita USY.

b – Zeólita HUSY calcinada a 550°C/8h.

4.2. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos catalisadores CeO_2/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 pode indicar que as espécies de cério estão provavelmente bem dispersas na superfície do suporte [50, 87], mesmo em altos teores como 25% (Figura 21). Os picos característicos de estrutura do tipo fluorita do CeO_2 se encontrariam em: $2\theta = 28,6, 33,3$ e $47,5^\circ$ [88]. Foi observada também uma diminuição da intensidade relativa dos picos da zeólita USY com o aumento do teor de CeO_2 impregnado, o que está relacionado com uma diminuição do ordenamento cristalino da mesma, assim como ao maior coeficiente de absorção das espécies de cério para os raios X [89,90].

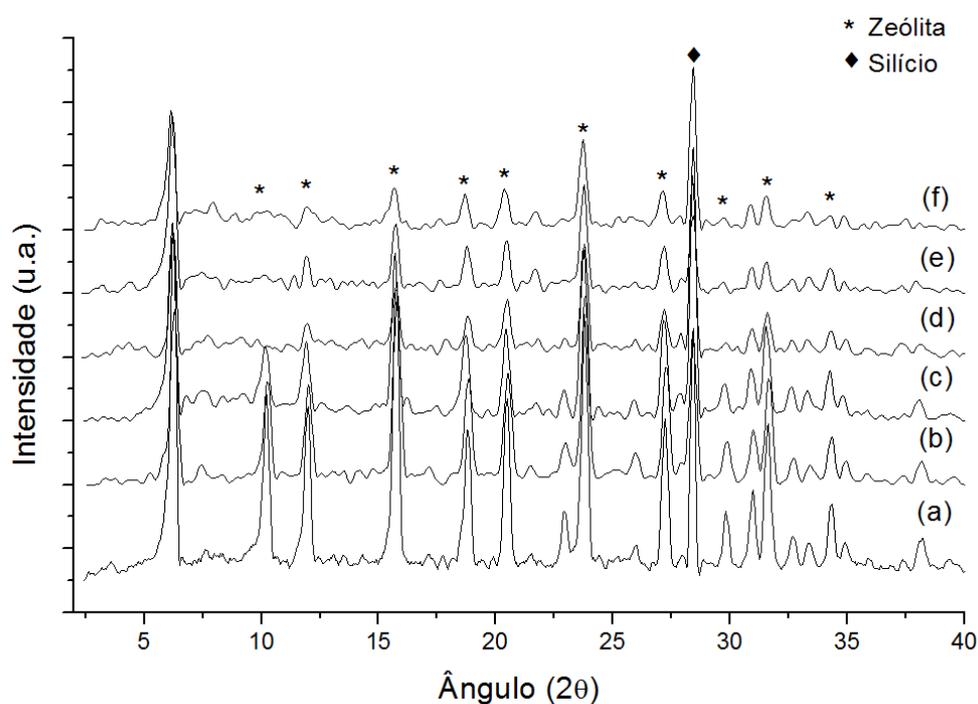


Figura 21. Difratogramas da HUSY (a) e das zeólitas CeO_2/USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e), 25 (f).

O parâmetro de cristalinidade calculado por DRX evidenciou uma diminuição gradual da cristalinidade com o aumento do teor de CeO_2 suportado, o que confirma a interpretação qualitativa anterior, 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 9).

Tabela 9. Parâmetros de cristalinidade e razão Si/Al das zeólitas CeO₂/USY.

Amostra ^a	Cristalinidade (%)	(Si/Al) _{rede}	a ₀ (Å)
0 ^b	100	5,4	24,52
2	73,1	6,4	24,49
5	59,7	4,5	24,54
10	27,7	5,2	24,54
15	28,0	4,7	24,47
25	19,9	4,0	24,46

a – Teor de CeO₂ na zeólita USY

b – Zeólita HUSY calcinada 550°C/8h

A razão Si/Al calculada por DRX (Equação 2) mostrou que a zeólita HUSY apresenta uma razão Si/Al menor que a amostra calcinada com 2%. Este fato pode estar relacionado com uma maior facilidade da remoção de espécies de alumínio da rede (IFAL) por pequenas quantidades de CeO₂. Resultados similares também foram observados por Moreira et al. em zeólitas CeUSY [70] e por Barros et al. [91] em zeólitas NbZSM-5, com o mesmo teor de óxido. A amostra com 5% apresentou uma razão Si/Al menor do que a de 2% porque o cério adicional impede o processo de desaluminização promovido durante a calcinação, como observado por Ghesti et al. [72]. Já a amostra de 10% apresentou uma razão maior do que a de 5% provavelmente devido à maior probabilidade de troca do alumínio da rede com o aumento da quantidade de cério durante a impregnação. Nas amostras de maior teor (15 e 25%) observou-se uma diminuição da razão Si/Al relacionada a uma maior cobertura da monocamada que diminui a extensão de desaluminização da zeólita e ao surgimento de quantidades consideráveis de espécies de silício fora da rede, posteriormente observadas por MAS RMN de ²⁹Si [92].

O parâmetro de cela a₀ foi calculado utilizando a Equação 2, após a normalização dos difratogramas utilizando o padrão de Si elementar. Observa-

se que o valor de a_0 se relaciona grosseiramente com a razão Si/Al, de modo que a cela unitária se contraí com o aumento do processo de desaluminização e com a diminuição da quantidade de tetraedros SiO_4 [92,93]. As amostras de 5 e 10% apresentaram o mesmo valor para o parâmetro a_0 devido ao balanceamento do efeito de expansão da inserção de cério e de contração ocasionado pela diminuição dos tetraedros de SiO_4 . Nos teores mais altos ocorre uma diminuição de a_0 devido a uma maior diminuição dos tetraedros SiO_4 originando espécies de silício fora da rede, como sugerido pela razão Si/Al. É importante ressaltar que não houve nenhum aumento considerável de a_0 o que sugere uma pequena incorporação do cério na estrutura da zeólita [94].

4.3. Espectroscopias no infravermelho e Raman (FTIR e FT-Raman)

Os espectros de FTIR das zeólitas CeO_2/USY sem calcinar apresentaram bandas em 1630, 1400, 1180, 1050, 818, 590, 510 e 450 cm^{-1} (Figura 22). As bandas em 1630 e 1400 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular dos grupos O-H da água adsorvida fisicamente e ao N-H dos contra-íons NH_4^+ , respectivamente. Já as bandas em 1180, 818 e 590 cm^{-1} estão relacionadas às ligações externas entre os tetraedros TO_4 (T=Si, Al), enquanto que aquelas em 1050 e 450 cm^{-1} estão associadas às ligações internas dos tetraedros TO_4 [95]. A banda em 510 cm^{-1} apresenta-se em todas as amostras como uma banda muito fraca que pode estar associada à presença de espécies de alumínio fora da rede [56].

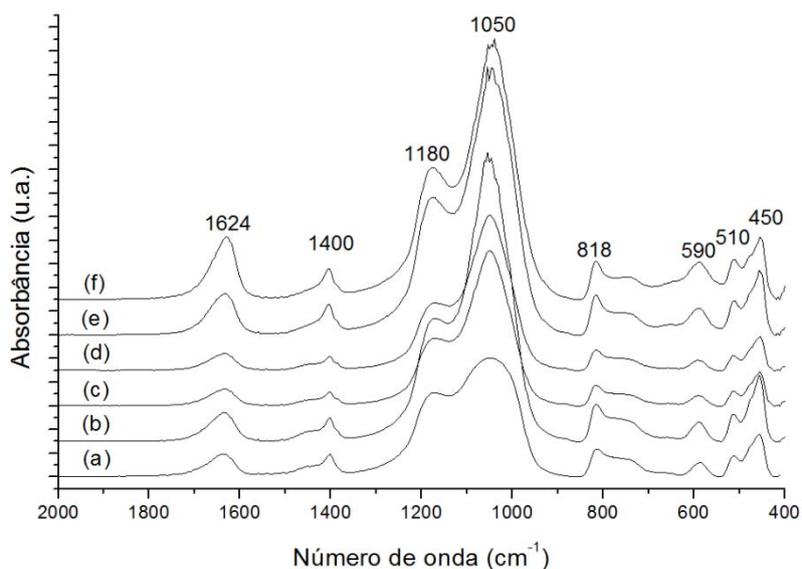


Figura 22. Espectros de FTIR das zeólitas HUSY e CeO_2/USY contendo 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 25% (e), sem calcinar.

Após a calcinação foi observada a diminuição da intensidade das bandas estruturais da zeólita USY indicando que houve uma perda de cristalinidade do suporte, como observado por DRX, e o desaparecimento da banda em 1400 cm^{-1} devido a formação da forma protônica da zeólita após a completa eliminação do contra-íon NH_4^+ (Figura 23).

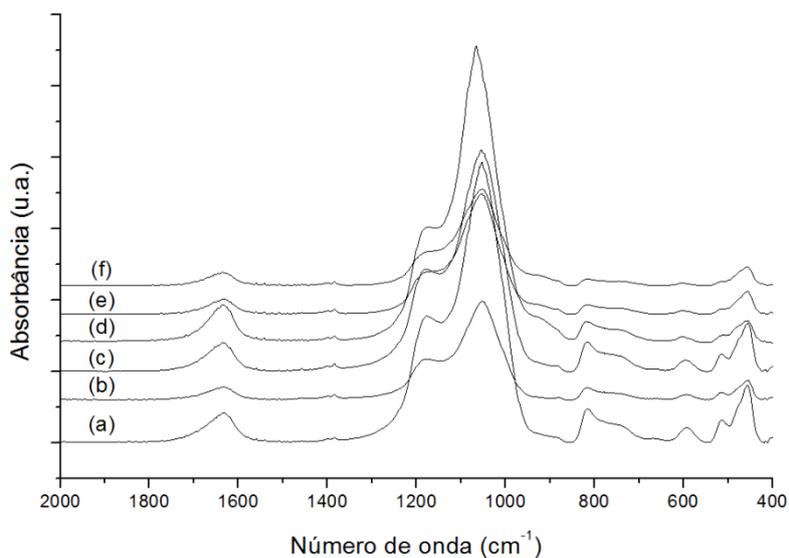


Figura 23. Espectros de FTIR das zeólitas HUSY (a) e CeO_2/USY contendo 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e), 25% (f), após calcinação a $550^\circ\text{C}/8\text{h}$.

Os espectros FT-Raman das zeólitas CeO₂/USY contendo baixos teores (0 - 10%) apresentaram somente uma banda em 500 cm⁻¹ associada à zeólita USY (Figura 24) [96]. Já os materiais contendo 15 e 25% de CeO₂ apresentaram um ombro e uma banda intensa em 465 cm⁻¹, respectivamente, que estão associados ao modo vibracional t_{2g} da respiração dos oxigênios próximos ao Ce⁺⁴ [97-99]. A ausência desta banda nos materiais contendo até 10% e o surgimento da mesma no material contendo 15% esta relacionada à formação de uma monocamada de CeO₂ em um teor intermediário, o que corrobora a conclusão obtida a partir dos dados de DRX.

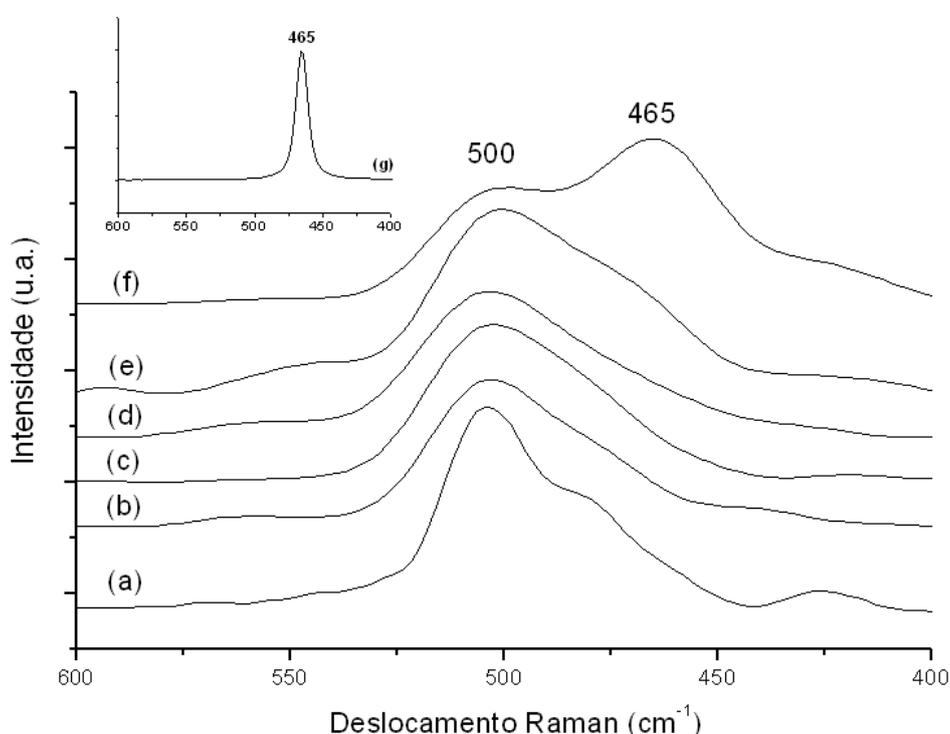


Figura 24. Espectros de FT-Raman das zeólitas HUSY (a) e CeO₂/USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25% (f). O espectro do CeO₂ puro (g) também é apresentado para melhor comparação.

4.4. Espectroscopia de MAS RMN de ²⁹Si e ²⁷Al no estado sólido

Os espectros de MAS RMN de ²⁹Si da zeólita HUSY e CeO₂/USY contendo 2-25% são mostrados na Figura 25. Observa-se que a zeólita HUSY apresenta quatro ambientes químicos de silício, os quais se diferenciam pela composição

da segunda esfera de coordenação: Si (3Al), Si (2Al), Si (1Al) e Si (0Al). Estes sítios se encontram respectivamente em -89,2; -96,6; -101,3 e -106,4 ppm, respectivamente [56]. O ambiente Si (4Al) não foi observado provavelmente devido ao processo de ultra estabilização, o qual remove uma quantidade considerável de alumínio estrutural.

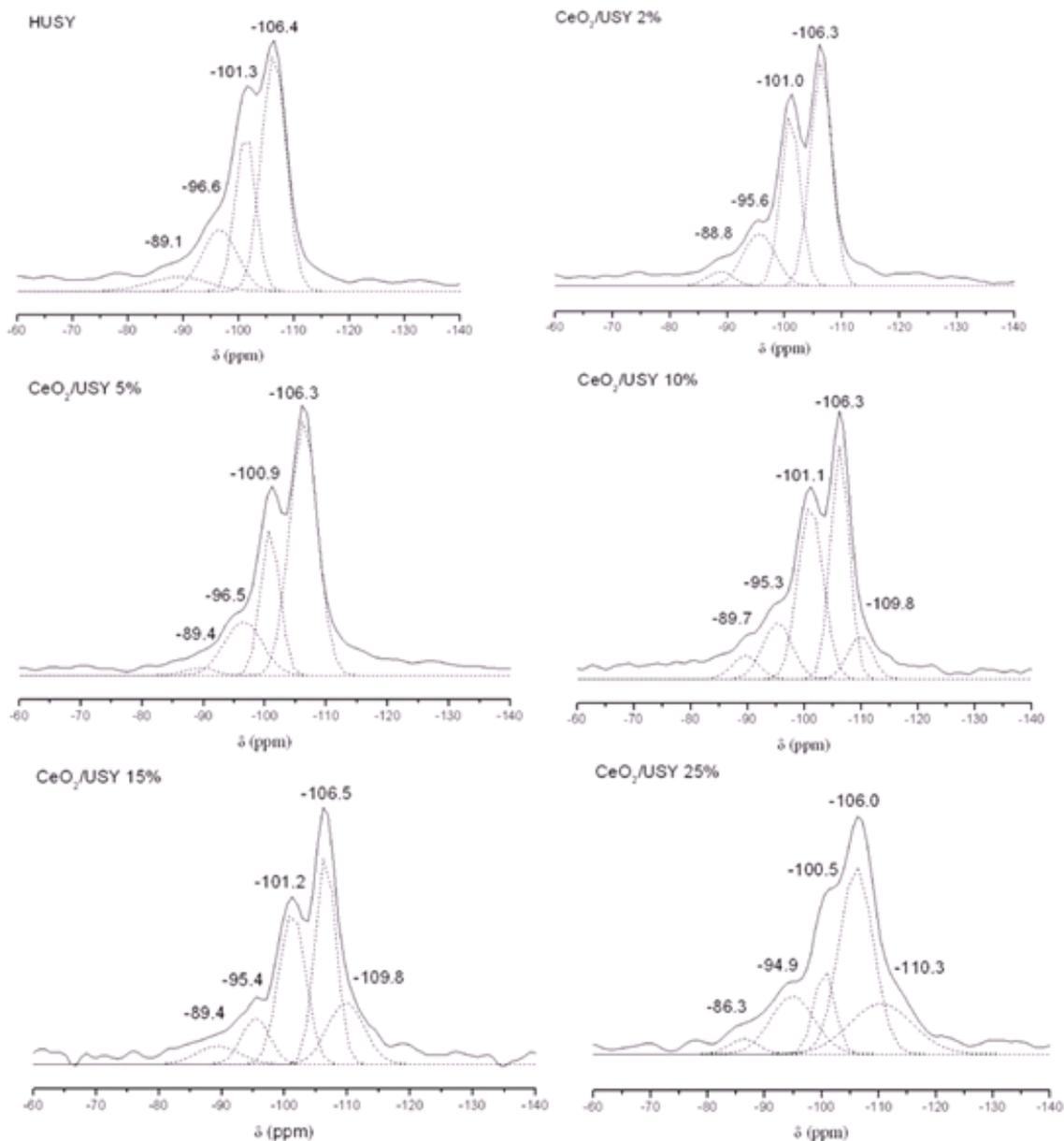


Figura 25. Espectros deconvoluídos de MAS RMN de ^{29}Si das zeólitas HUSY e CeO_2/USY contendo 2 - 25% de CeO_2 .

Após deconvolução dos espectros de MAS RMN, as zeólitas CeO_2/USY exibiram os mesmos quatro ambientes de silício observados no espectro da

HUSY, porém ligeiramente deslocados em relação ao suporte provavelmente devido à presença das espécies de cério e sua influência na vizinhança dos átomos de silício. Também foi observado um novo ambiente em $\cong -110$ ppm nas amostras com teores maiores ou iguais a 10% de CeO_2 com intensidade crescente em função do teor de cério. Este ambiente foi observado por Lutz et al. em zeólitas Y desaluminizadas [92] e associado à presença de sítios de silício fora da rede.

A presença do ambiente relacionado a espécies fora da rede prova que a diminuição da razão Si/Al ocorre devido à diminuição dos tetraedros SiO_4 . Este sítio também pode ser um indício da formação da cobertura de monocamada, já que apresenta baixa intensidade na amostra contendo 10% e aumenta consideravelmente nas amostras contendo 15 e 25%, corroborando os resultados obtidos por DRX e FT-Raman.

Outra informação importante sobre o processo de cobertura da superfície do suporte com o CeO_2 pode ser obtida pelo cálculo das proporções relativas dos sítios relacionados a cada ambiente de silício (Tabela 10). Estas indicam os sítios mais reativos, onde a interação ocorre primeiro, e menos reativos – aqueles cobertos somente quando da formação da monocamada.

Tabela 10. Resultados da deconvolução dos espectros de MAS RMN das zeólitas HUSY e CeO_2/USY contendo 2 - 25% de CeO_2 .

Amostra ^a	Si (3Al)	Si (2Al)	Si (1Al)	Si (0Al)	Si (E.F.) ^b
0 ^c	1	3	4	7	-
2	1	4	9	13	-
5	1	8	12	29	-
10	1	3	7	7	1
15	1	2	5	6	3
25	1	6	4	14	7

a – Teor de CeO_2 na zeólita USY

b – Sítios de silício fora da rede (*extra-framework*).

c - Zeólita HUSY calcinada a 550°C/8h.

As proporções relativas apresentadas na tabela 10 indicam uma diminuição relativa do número de sítios Si (3Al) e um aumento dos sítios Si (2Al), Si (1Al) e Si (0Al) com a impregnação de 2% de CeO₂, o que comprova a desaluminização observada por DRX. O aumento do teor de 2 para 5% ocasiona uma nova diminuição de Si (3Al) e um grande aumento de Si (0Al). Na amostra com 10% ocorreu uma diminuição mais pronunciada do sítio Si (0Al) em relação ao sítio de Si (3Al) originando as espécies Si (E.F.). A amostra contendo 15% apresentou um aumento no número dos sítios Si (E.F.) e uma diminuição dos sítios Si (2Al), Si (1Al) e Si (0Al), enquanto que a amostra de 25% apresentou um aumento no número destes sítios. Finalmente podemos observar que a ordem de reatividade dos sítios de silício segue a ordem: Si (3Al) > Si (0Al) > Si (2Al) \cong Si (1Al).

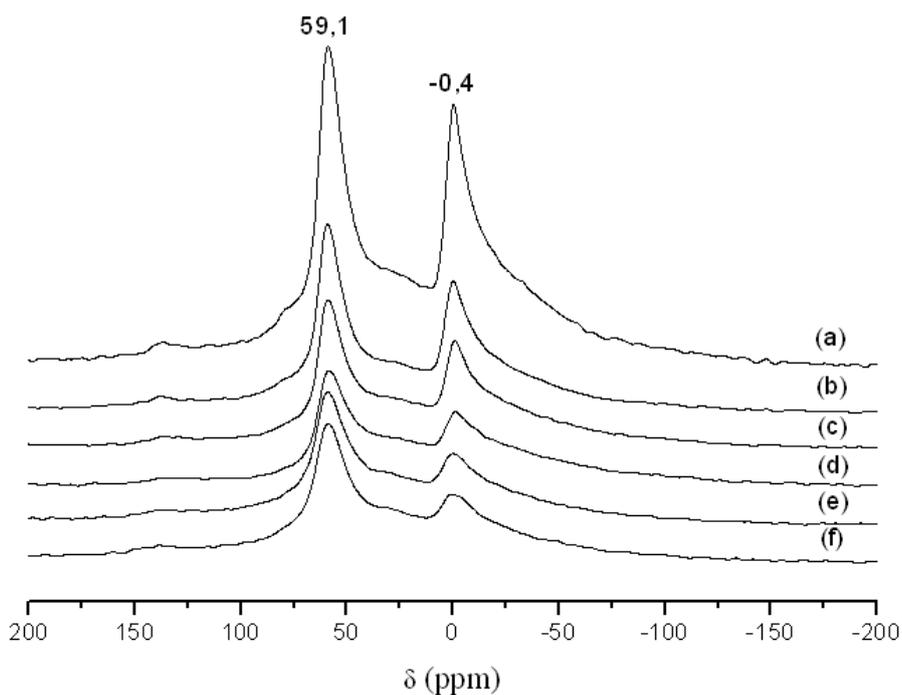


Figura 26. Espectros de MAS RMN de ²⁷Al das zeólitas HUSY (a) e CeO₂/USY contendo: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25% (f) de CeO₂.

Os espectros de MAS RMN de ²⁷Al das zeólitas HUSY e CeO₂/USY contendo 2-25% apresentaram dois sítios de alumínio em -0,4 e 59,1 ppm, relacionados com espécies de alumínio de coordenação octaédrica e tetraédrica, respectivamente (Figura 26). Observa-se uma diminuição da

intensidade dos sinal relativo aos sítios octaédricos com o aumento do teor de CeO_2 impregnado, o que corrobora os resultados de DRX apresentados anteriormente e de DRIFTS reportados por Ghesti et al. [72] onde se observa uma diminuição de duas bandas em 3642 e 3566 cm^{-1} associadas com as espécies de alumínio fora da rede (EFAL) e grupos Si-O(H)-Al coordenados com os mesmos, respectivamente. Também foram observados sinais fracos entre $-0,4$ e $59,1$ ppm que podem estar associados a espécies de alumínio pentacoordenadas e/ou a tetraedros AlO_4 distorcidos [100,101].

A deconvolução dos espectros de alumínio foi feita utilizando um programa matemático que os ajustou através de curvas Gaussianas (Figura 27). Foram utilizadas 4 curvas localizadas em aproximadamente $-0,4$; $23,1$; $40,1$ e $57,6$ ppm para obter um ajuste aceitável na região entre os sítios tetraédricos e octaédricos e, conseqüentemente, obter um valor mais exato para a área dos mesmos.

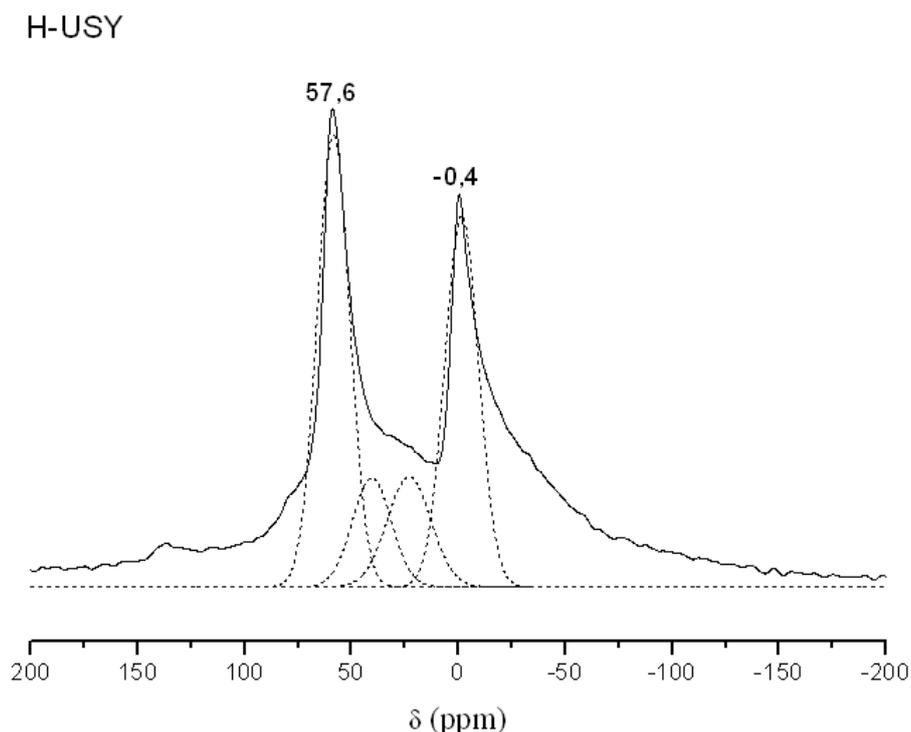


Figura 27. Espectro de MAS RMN de ^{27}Al da zeólita HUSY, após deconvolução.

A área dos sítios octaédricos foi, então, representada em função do teor de CeO_2 e ajustado a uma função de decaimento exponencial (Figura 28). Observa-se que a função ajustada atinge um valor cuja variação pode ser

considerada igual a zero, quando comparada com a ordem de grandeza das áreas (10^9), para uma concentração situada entre 10 e 15%. Este valor provavelmente está relacionado com a formação da monocamada teórica de CeO_2 que impediria completamente a desaluminização térmica e imobilizaria as espécies de alumínio octaédrico presentes na NH_4USY utilizada para a impregnação.

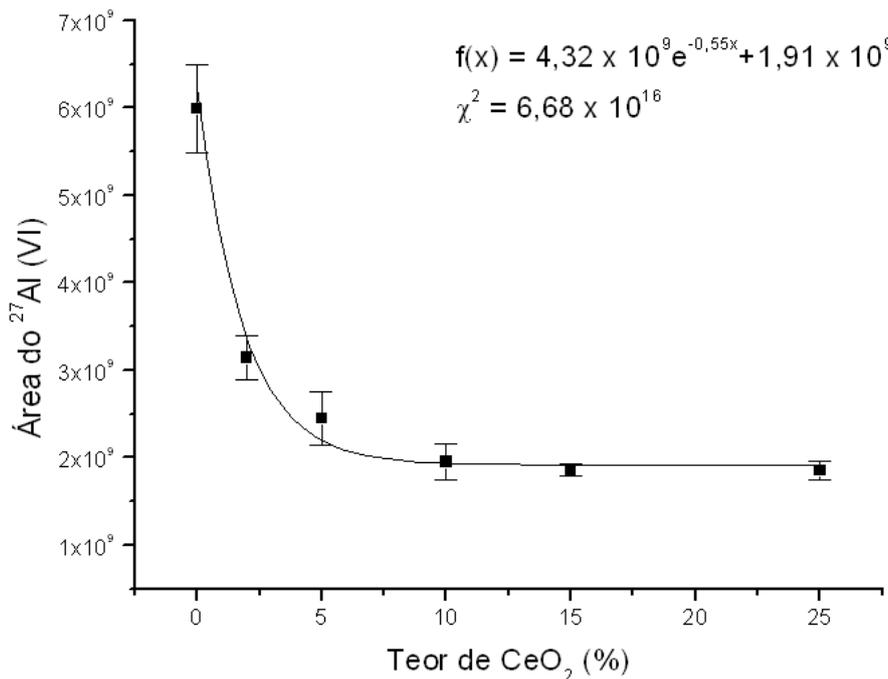


Figura 28. Curva da área dos sítios de ^{27}Al octaédrico x teor de CeO_2 suportado na zeólita HUSY.

No intuito de encontrar um valor aproximado para a concentração de cério necessária para a obtenção da monocamada foi feito o cálculo dos valores de $f(x)$ e $f'(x)$, para a função de decaimento ajustada, no intervalo citado. Estes valores indicaram que a partir de uma concentração de 12,5% de CeO_2 o decaimento passa a afetar o valor da área somente na terceira casa decimal ($f'(x) < 2 \times 10^{-3}$), o qual pode ser considerado constante dado a ordem de grandeza do mesmo (10^9), confirmando as evidências obtidas por DRX e FT-Raman. É importante ressaltar que a área dos sítios de alumínio octaédrico deve decair exponencialmente e o valor de concentração da monocamada deve ser constante, independente do método de preparação, de modo que esta

análise está menos sujeita a interferências do que a espectroscopia Raman ou a difração de raios X.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

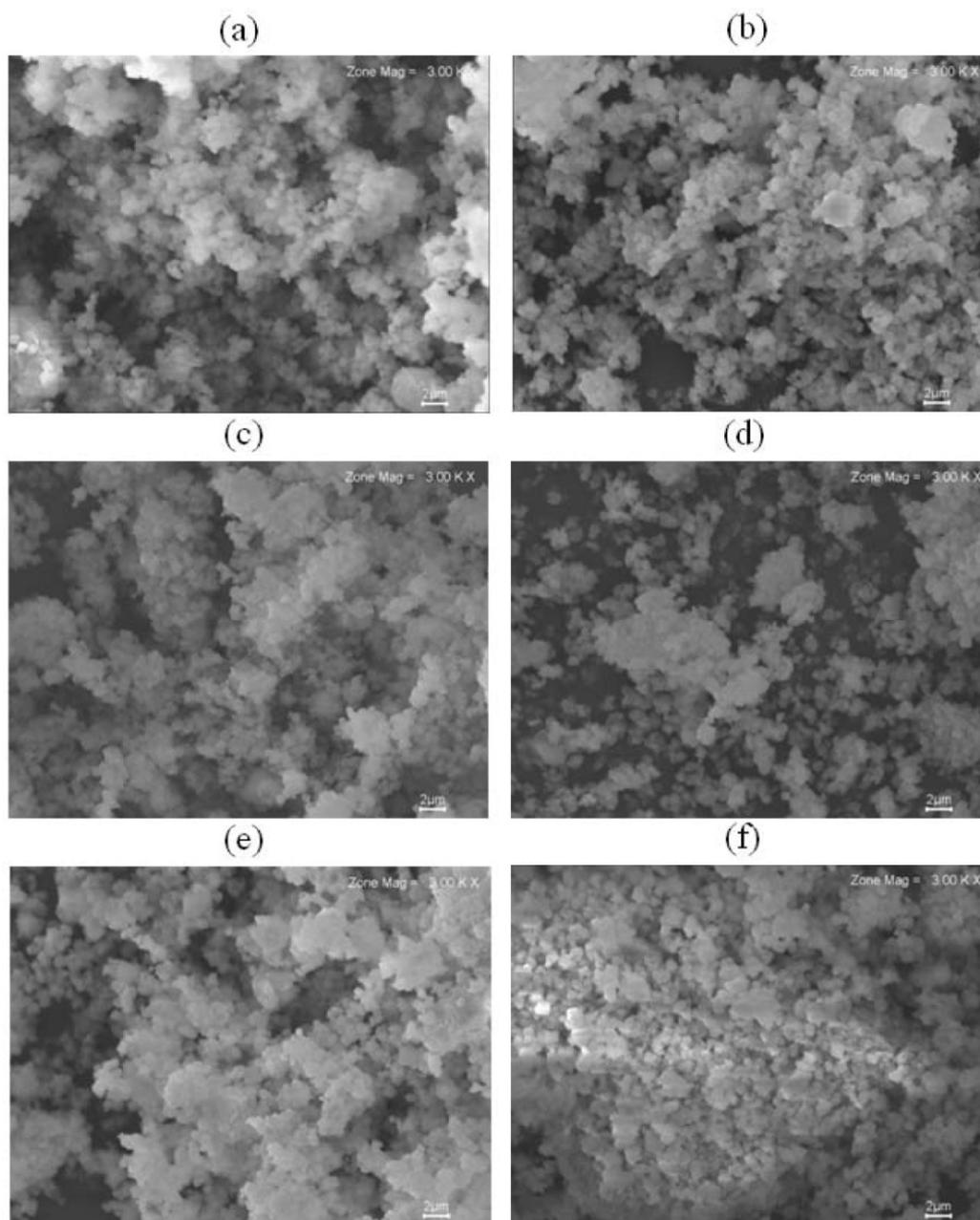


Figura 29. Micrografias MEV das zeólitas HUSY e CeO_2/USY contendo 2 - 25% de CeO_2 . A barra de escala corresponde a 2 μm .

As micrografias MEV das zeolites HUSY e CeO_2/USY são mostradas na Figura 29. A HUSY se apresenta como partículas esféricas lisas com

aproximadamente 500 nm de diâmetro com uma distribuição homogênea pelo sólido. Os materiais com 2 - 10%, em massa, de CeO₂ não apresentaram mudanças morfológicas perceptíveis em comparação com a HUSY, enquanto que aqueles com 15 e 25% exibiram aglomerados que aumentam em número e tamanho até 4 µm, com o aumento do teor de óxido de cério. A diferença marcante entre as amostras com baixos teores e aquelas com 15 e 25% está relacionada com a formação de uma monocamada de óxido de cério em um teor entre 10 e 15%, em massa, como evidenciado pelos resultados quantitativos de MAS RMN de ²⁷Al.

4.6. Adsorção gasosa de piridina

Os espectros de FTIR das zeólitas CeO₂/USY após adsorção de piridina e dessorção a 100 °C são mostrados na Figura 30.

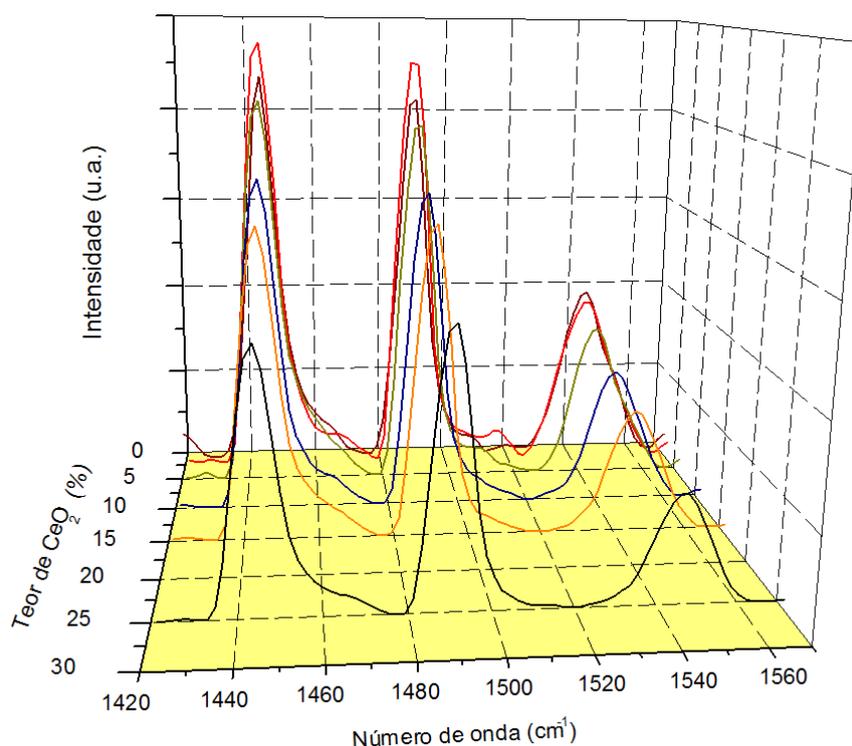


Figura 30. Espectros de FTIR das zeólitas CeO₂/USY e HUSY após adsorção de piridina e dessorção a 100 °C.

Observa-se a presença de três bandas em 1545, 1490 e 1445 cm^{-1} , associadas com sítios de Brønsted, uma banda de combinação e sítios de ligação de hidrogênio, respectivamente [102, 103]. Observa-se que a intensidade destas bandas diminui com o aumento do teor de CeO_2 impregnado de maneira independente a cobertura de monocamada, o que sugere que as espécies de CeO_2 possuem tanto sítios de Brønsted como de ligação de hidrogênio.

A acidez do CeO_2 tem sido largamente discutida, porém ainda não existe um consenso a respeito dos tipos de sítios ácidos presentes em sua superfície [104,105]. Gu et al. reportaram, a partir de estudos de adsorção de amônia, a presença de sítios de Brønsted e Lewis no CeO_2 [104]. No entanto Travert et al. concluíram que a presença de sítios de Lewis haviam sido erroneamente assinalados, a partir de dados de adsorção de piridina, devido ao fato da banda em 1623 cm^{-1} (modo ν_{8a}) estar em ressonância de Fermi com o modo vibracional $\nu_1 + \nu_{6a}$, de modo que haveriam somente espécies fracamente coordenadas no CeO_2 [105]. Watanabe et al. reportaram evidências, inclusive, de um comportamento básico do CeO_2 e alta atividade para a reação de Canizarro (condensação do formaldeído) [106].

Dias et al. reportaram um estudo da acidez da zeólita VUSY (razão Si/Al = 10,6) utilizando o método Cal - Ad com várias moléculas provas [107] e conseguiram identificar três tipos de sítios distintos: Brønsted fortes, encontrados nas supercavidades α ($\cong -120 \text{ kJ mol}^{-1}$); Brønsted e Lewis moderados ($\cong -70 \text{ kJ mol}^{-1}$) e sítios de ligação de hidrogênio fracos ($\cong -41 \text{ kJ mol}^{-1}$). Recentemente a acidez da zeólita CeO_2/USY contendo 5%, em massa, do óxido foi descrita por Ghesti et al. e apresentou dois tipos de sítios ácidos (n_1 e n_2) com entalpias de interação de $-117,6$ e $-83,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, relacionados com sítios de Brønsted e uma combinação de sítios fracos de Brønsted e Lewis, respectivamente [72].

Tabela 11. Resultados das razões entre os sítios de Lewis e de Brönsted obtidos a partir dos espectros de FTIR das amostras após adsorção de piridina gasosa, com dessorção em 100 e 150°C.

Amostra	Razão (HPy/BPy) ₁₀₀	Razão (HPy/BPy) ₁₅₀
0 ^a	1,57	0,92
2	1,68	1,44
5	1,94	1,45
10	1,81	1,69
15	1,88	1,60
25	1,77	1,37

a – Zeólita HUSY calcinada a 550°C /8h

HPy – Piridina interagindo por ligação de hidrogênio

BPy – Piridina interagindo com sítios de Brönsted

A integração das bandas em 1545 e 1445 cm^{-1} permite uma avaliação semi-quantitativa da distribuição dos sítios presentes na zeólita em função do aumento da quantidade de CeO_2 impregnado (Tabela 11). Após o tratamento de dessorção a 100 °C, observa-se um aumento da razão (HPy/BPy) com o aumento do teor de CeO_2 , até um máximo de 1,94 indicando que os sítios de Brönsted reagem preferencialmente por serem mais fortes. A razão diminui para valores similares para os materiais contendo 10 e 15% e volta a diminuir para o material contendo 25%, o que poderia ser mais uma indicação da cobertura da monocamada teórica em 12,5% e da formação de aglomerados com 25% de CeO_2 .

Outro experimento de adsorção foi feito, porém com a etapa de dessorção a 150 °C, para avaliar se haveriam espécies de piridina adsorvida fisicamente que estariam, conseqüentemente, mascarando a presença de sítios de Lewis associados às espécies de cério e influenciando nos valores das razões calculadas. Não foram observadas modificações nas posições das bandas no espectro de FTIR o que reforça a presença de espécies de piridina interagindo por ligação de hidrogênio e não por coordenação com sítios ácidos de Lewis. No entanto, foi observada a diminuição de todos os valores da razão (HPy/BPy), indicando uma interferência de espécies fisicamente adsorvidas nos valores calculados a

100 °C. Além disso, foi observado um novo máximo da razão (HPy/BPy) para o material contendo 10% de CeO₂. Este novo valor se encontra mais próximo do limite de cobertura da monocamada e também indica que este material poderia ser o mais ativo em reações de catálise ácida devido a uma maior quantidade de sítios de ligação de hidrogênio e a presença de uma quantidade razoável de sítios de Brønsted fortes [102].

Capítulo

5

Conclusões

“Nanos gigantum humeris insidentes”
(Anões sobre os ombros de gigantes)

Bernard de Chartres

5. Conclusões

Os catalisadores $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados com os cloretos de potássio ou cério apresentaram baixa estabilidade térmica formando os óxidos em temperaturas próximas de $500\text{ }^\circ\text{C}$, o que inviabilizou a aplicação catalítica desses materiais. Aqueles modificados com K_2O e Cs_2O , apresentaram um pico largo em quase todos os teores entre 400 e $500\text{ }^\circ\text{C}$, na curva de DTG, indicando que nestes materiais ocorre a decomposição e/ou fusão dos promotores seguida do carreamento destes pelo fluxo de gás. Os materiais suportados em $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados com $2,5\%$ de K_2O e $7,5\%$ de Cs_2O foram os únicos que apresentaram estabilidade térmica suficiente para a realização do teste catalítico.

Os sistemas suportados em Si-MCM-41 foram preparados somente com os óxidos, já que os cloretos suportados em sílica-alumina não se mostraram estáveis termicamente. Estudos de estabilidade térmica evidenciaram a decomposição e/ou fusão e carreamento dos promotores nos materiais com teores acima de $2,5\%$, indicando que somente estes não sofrem alterações de composição nas condições do teste catalítico.

Os testes catalíticos dos materiais modificados com os promotores alcalinos evidenciaram que o material $25\% \text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si-MCM-41}$ modificado com $2,5\%$ de K_2O foi o mais ativo apresentando $T_{\text{ox}} = 446\text{ }^\circ\text{C}$ e *onset* em $371,7\text{ }^\circ\text{C}$. Dentre os promotores o K_2O apresentou um efeito mais pronunciado nos materiais suportados em Si-MCM-41 aumentando consideravelmente a taxa de oxidação a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados de MAS RMN de ^{29}Si mostraram que o K_2O e o Cs_2O interagem seletivamente com os sítios Q_3 e Q_{3-M} , respectivamente. Além disso, indicaram que a interação preferencial do K_2O com os sítios Q_3 pode ser responsável pelo seu maior efeito na atividade catalítica, já que neste caso os sítios Q_{3-M} estariam mais disponíveis para interagir com o particulado. As micrografias MEV mostraram que o K_2O modifica em maior extensão a morfologia do catalisador através do aumento de sua porosidade e rugosidade.

O mecanismo tradicionalmente utilizado para explicar a oxidação de particulados com promotores de metais alcalinos não se aplica aos materiais utilizados neste estudo devido à ausência de eventos de fusão. Conseqüentemente, um mecanismo alternativo é proposto no qual o particulado interage, principalmente, com a superfície dos cristalitos de CuO gerando CO. Posteriormente, ocorre a adsorção dissociativa do O₂ gerando espécies altamente reativas que oxidam o particulado e/ou o CO produzido na primeira etapa. Neste mecanismo, os promotores agem por um efeito indutivo facilitando a re-oxidação do sítio metálico reduzido e sua mobilidade, assim como seus efeitos nas propriedades químico-morfológicas do catalisador, tem um papel importante.

Os resultados de DRX das zeólitas CeO₂/USY indicaram uma diminuição gradual da cristalinidade com o aumento do teor de CeO₂ suportado, assim como mudanças estruturais relacionadas com a cobertura do suporte, a facilidade de desaluminização nas amostras com baixos teores e a diminuição do número de tetraédros SiO₄ nas amostras com 15 e 25%, em massa.

As análises de FT-Raman sugeriram a formação da monocamada com um teor entre 10 e 15% de CeO₂ devido ao surgimento da banda em 465 cm⁻¹ relacionada com a respiração dos oxigênios vizinhos ao íon Ce⁺⁴. Os resultados de MAS RMN de ²⁷Al permitiram identificar um decaimento exponencial no comportamento da área do Al (VI) em função do teor de CeO₂ e determinar o limite de CeO₂ suportado a partir do qual a função assumiria um valor constante (12,5% em massa). Este valor estaria relacionado com os sítios EFAL imobilizados no momento da formação da monocamada.

As micrografias MEV mostraram partículas esféricas lisas com aproximadamente 500 nm de diâmetro e distribuição homogênea, nos materiais de baixo teor, e a formação de aglomerados nas amostras com 15 e 25% de CeO₂. Estes resultados fornecem evidências ainda mais fortes que o teor de formação da monocamada de cério se encontra entre 10 e 15%, em massa.

A adsorção gasosa de piridina permitiu identificar sítios de Brønsted e de ligações de hidrogênio em todos os materiais preparados. A presença dos dois tipos de sítios mesmo em teores acima da monocamada indicam a existência

dos mesmos tipos de sítios na superfície do CeO_2 , apesar de serem provavelmente mais fracos.

A análise semi-quantitativa dos espectros de FTIR dos catalisadores contendo CeO_2/USY após adsorção de piridina, seguido da dessorção a $100\text{ }^\circ\text{C}$, evidenciou um aumento da razão (HPy/BPy) com o aumento do teor de cério devido à interação preferencial destas espécies com os sítios de Brønsted em relação aos sítios de ligação de hidrogênio. O experimento de adsorção seguido pela dessorção a $150\text{ }^\circ\text{C}$ evidenciou a diminuição de todos os valores das razões (HPy/BPy), indicando uma interferência de espécies fisicamente adsorvidas nos valores calculados a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, foi observado um novo máximo da razão (HPy/BPy) para o material contendo 10% de CeO_2 indicando que este poderia ser o mais promissor para reações de catálise ácida devido à presença de uma maior quantidade de sítios de ligação de hidrogênio e de uma quantidade razoável de sítios de Brønsted fortes.

Capítulo

6

Referências

*“Even the smallest person
can change the course of the future”*

J.R.R. Tolkien, The Lord of The Rings

6. Referências

1. Neeft J. P. A., Makkee M., Moulijn J. A., Fuel Process. Technol., **1996**, 47, 1.
2. Braun S., Appel L. G., Schmal M., Quim. Nova, **2003**, 27, 472.
3. Fino D., Russo N., Cauda E., Saracco G., Specchia V., Catal. Today, **2006**, 114, 31.
4. Olong N. E., Stöwe K., Maier W. F., Appl. Catal. B, **2007**, 74, 19.
5. Anastas P. T., Kirchhoff M. M., Williamson T. C., Appl. Catal. A, **2001**, 221, 3.
6. Anuário da distribuição de veículos automotores no Brasil, Federação Nacional da Distribuição de Veículos Automotores, **2007**.
7. Neeft J. P. A., Pruissen O. P., Makkee M., Moulijn J. A., Appl. Catal. B, **1997**, 12, 21.
8. <http://library.thinkquest.org/C006011/english/sites/ottomotor.php3?v=2> acessado em 15/06/2007.
9. Van Gerpen J., Fuel Process. Technol., **2005**, 86, 1097.
10. www.netef.eesc.sc.usp.br/moreira/MOTORES%20DIESEL.pdf acessado em 14/06/2007.
11. Hill M. K., Em *Understanding Environmental Pollution*, Ed. Cambridge, Cambridge, **1997**.
12. Perera F. P., Science, **1997**, 278, 1068.
13. Tanner R. L., Fajer R., Int. J. Environ. Anal. Chem., **1983**, 14, 231.
14. Farrauto R. J., Voss K. E., Appl. Catal B, **1996**, 10, 29.

15. Van Doorn J., Varloud J., Mériadeau, Perrichon V., Appl. Catal. B., **1992**, 1, 117.
16. Maricq M. M., Chase R. E., Xu N., Laing P. M., Environ. Sci. Technol., **2002**, 36, 283.
17. Du Z., Saforim A. F., Longwell J. P., Energy Fuels, **1991**, 5, 214.
18. Smith, G. W., Kinetic aspects of diesel soot coagulation, SAE Paper N°. 820466, **1982**.
19. Haynes B. S., Wagner H. G. Prog. Energy Combust. Sci., **1981**, 7, 229.
20. Lapuerta M., Martos F. J., Herreros J. M., Aerosol Sci., **2007**, 38, 455.
21. Summers J. C., Van Houtte S., Psaras D., Appl. Catal. B, **1996**, 10, 139.
22. Degobert P., Em *Automobiles and pollution*, ed. SAE – Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA, **1995**.
23. Braga V. S., Garcia F. A. C., Dias S. C. L., Dias J. A., J Catal, **2007**, 247, 68.
24. Badini C., Serra V., Seracco G., Montorsi M., Catal. Letters, **1996**, 37, 247.
25. Ciambelli P., Corbo P., Gambino M., Palma V., Vaccaro S., Catal Today, **1996**, 27, 99.
26. Neri G., Rizzo G., Galvagno S., Donato A., Musolino M.G., Pietropaolo R., Appl. Catal. B, **2003**, 42, 381.
27. Fino D., Russo N., Cauda E., Saracco G., V. Specchia, Catal. Today, **1996**, 114, 31.
28. Aneggi E., De Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A., Catal. Today, **2006**, 114, 40.

29. Serra V., Saracco G., Badini C., V. Specchia, Appl. Catal. B, **1997**, 11, 329.
30. Carrascull A., Lick I.D., Ponzi E.N., Ponzi M.I., Catal. Commun., **2003**, 4, 124.
31. Laversin H., Courcot D., Zhilinskaya E.A., Cousin R., Aboukais A., J. Catal., **2006**, 241, 456.
32. Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., New Solid Acids and Bases- their Catalytic Properties, Stud. Surf. Sci. Catal., **1989**, 51, 108.
33. Figueiredo J. L., Ribeiro F. R., Catálise Heterogênea, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987, Lisboa.
34. Gates B. C., Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, 1992, Nova York.
35. Corma A., Chem. Rev., **1997**, 97, 2373.
36. Beck, J.S., Vartuli, J. C., Roth, W.J., J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 10834.
37. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth W.J., Vartuli, J. C., Beck, J.S., Nature, **1992**, 359, 710.
38. Jaroniec M., Matos R. J., Mercuri P. L., J. Alloys Compd., **2002**, 344, 190.
39. Doheim M.M., El-Shobaky H.G., Colloids Surf., **2002**, 204, 169.
40. Ziolek M., Catal. Today, **2003**, 78, 47.
41. Zaki M. I., Hasan M. A., Al-Sagheer F. A., Pasupulety L., Colloids Surf. A, **2001**, 190, 261.
42. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM): <http://www.cbmm.com.br>, acessado em 02/2008.

43. Wang Z., Liu Q., Yu J., Wu T., Wang G., *App. Catal. A*, **2003**, 239, 87.
44. Díaz G., Pérez-Hernandes R., Gómez-Cortés A., Benaissa M., Mariscal R., Fierro J.L.G, *J. Catal.*, **1999**, 187, 1.
45. Xie G., Liu Z., Zhu Z., Liu Q. Ma J., *App. Catal. B*, **2003**, 45, 213.
46. Chi Y., Chuang S.S.C., *J. Catal.*, **2000**, 190, 75.
47. Martínez-Arias A., Fernández-García M., Gálvez O., Coronado J.M., Anderson J.A., Conesa J.C., Soria J., Munuera G. *J. Catal.*, **2000**, 195, 207.
48. Cordi E.M., O'Neill P.J., Falconer J.L., *App. Catal. A*, **1997**, 14, 23.
49. Miyahara T., Kanzaki H., Hamacar, Kuroiwa S., *J. Mol. Catal.*, **2001**, 176, 141.
50. Garcia F.A.C., Silva J.C.M., Macedo J.L., Dias S.C.L., Dias J.A., Filho G.N.R., *Micro. Meso. Mater.*, **2008**, 113, 562.
51. Braga V. S., Dias J. A., Dias S. C. L., Macedo J.L., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 690.
52. Corma A., *Chem Rev*, **1995**, 95, 559.
53. Guisnet M., Gilson J., *Zeolites for cleaner technologies*, 2002, Imperial College Press, London.
54. Meier, Olson, *Atlas of zeolite structure types*, 1987, Butterworths, London.
55. Olson D.H., Haag W.O., Lago R. M., *J Catal*, **1980**, 61, 390.
56. Giannetto G., *Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales*, **1990**, EdIT, Caracas.
57. http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_main_image.xsl?-db=Atlas_main&lay=fw&STC=FAU&-find acessado em 11/01/2009.
58. Csicsery S. M., *Pure Appl Chem*, **1986**, 58, 841.

59. Smart, Moore, Solid state chemistry: An introduction, 1992, Chapman & Hall, Londres.
60. Drago R. S., Dias S. C., Torrealba M., Lima L., J Am Chem Soc, **1997**, 119, 4444.
61. Chronister C. W., Drago R.S., J Am Chem Soc, **1993**, 115, 4793.
62. Hernández-Beltrán F., Moreno-Mayorga J. C., Guzmán-Castillo M. L., Navarrete-Bolaños J., Gonzáles-González M., Handy B. E., Appl Catal A., **2003**, 240, 41.
63. Kuehne M. A., Kung H. H., Miller J. T., J Catal, **1997**, 171, 293.
64. Boxiong S., Chunfei W., Cai L., Binbin G., Rui W., J Anal Appl Pyrolysis, **2007**, 78, 243.
65. Atoguchi T., Kanougi T., Yamamoto T., Yao S., J Mol Catal, **2004**, 220, 183.
66. Neamtu M., Catrinescu C., Kettrup A., Appl Catal B, **2004**, 51, 149.
67. Zheng J., Guo M., Song C., Fuel Proc Tech, **2008**, 89, 467.
68. Salinas A. L. M., Sapaly G., Taarit Y. B., Vedrine J. C., Essayem N., Appl Catal A, **2008**, 336, 61.
69. Al-Khattaf S., Rabiou S., Tukur N. M., Alnaizy R., Chem Eng J, **2008**, 139, 633.
70. Moreira C. R., Herbst M. H., Piscina P. R., Fierro J. G., Homs N., Pereira M. M., Micro Meso Mater, **2008**, 115, 253.
71. Moreira C. R., Schmal M., Pereira M. M., Stud Surf Sci Catal, **2000**, 143, 915.
72. Ghesti G. F., Macedo J. L., Parente V. C. I., Dias J. A., Dias S. C. L., Micro Meso Mater, **2007**, 100, 27.
73. Paulo M., Msc. Dissertation, Universidade de Brasília, Brasil, 2005.
74. Cai Q., Lin W., Xiao F., Chen X., Zou B., Micro. Meso. Mater., **1999**, 32, 1.
75. Macedo J.L., PhD. Thesis, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
76. Lahaye J., Boehm S., Chambrion Ph., Ehrburger P., Combust. Flame, **1996**, 104, 199.

77. Lide D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78^a edição, CRC Press, 1998, Nova York.
78. Langbein H., Wölki G., *Thermochim. Acta*, **1995**, 264, 67.
79. Wang Z., Shangguan W., Su J., Jiang Z., *Catal. Lett.*, **2006**, 112, 149.
80. Caponetti E., Minoja A., Saladino M.L., Spinella A., *Micro. Meso. Mater.*, **2008**, 113, 490.
81. Pena P., Mercury J.M.R., Aza A.H., Turrillas X., Sobrados I., Sanz J., *J. Solid State Chem.*, **2008**, 181, 1744.
82. Peng X., Lin H., Shangguan W., Huang Z., *Catal. Commun.*, **2005**, 8, 157.
83. Biamino S., Fino P., Fino D., Russo N., Badini C., *Appl. Catal. B*, **2005**, 61, 297.
84. Adamson A. W., Gast A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, **1997**, 6th edition, John Wiley & Sons, New York.
85. Yao J., Zhang L., Wang H., *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 4028.
86. Schneider P., Hudec P., Solcova O., *Micro. Meso. Mater.*, **2008**, 115, 491.
87. Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A., *Catal Today*, **1999**, 49, 441.
88. Damyanova S., Perez C. A., Schmal M., Bueno J. M. C., *Appl Catal A*, **2002**, 234, 271.
89. Souza-Aguiar E. F., Camorin V. L. D., Zotin F. M. Z., Santos R. L. C., *Micro Meso Mater*, **1998**, 25, 25.
90. Rauscher M., Kesore K., Mönnig R., Schwieger W., Tibler A., Turek T., *Appl Catal A*, **1999**, 184, 249.
91. Barros I. C. L., Braga V. S., Pinto D. S., Macedo J. L., Filho G. N. R., Dias J. A., Dias S. C. L., *Micro Meso Mater*, **2008**, 109, 485.
92. Lutz W., Toufar H., Heidemann D., Salman N., Rüscher C. H., Gesing T. M., Buhl J., Bertram R., *Micro Meso Mater*, **2007**, 104, 171.

93. Hagiwara K., Ebihara T., Urasato N., Ozawa S., Nakata S., *Appl Catal A*, **2003**, 249, 213.
94. El-Bahy Z. M., Mohamed M. M., Zidan F. I., Thabet M. S., *J Hazard Mater*, **2008**, 153, 364.
95. El-Bahy Z. M., *Mater Res Bull*, **2007**, 42, 2170.
96. Li J., Xiong G., Feng Z., Liu Z., Xin Q., Li C., *Micro Meso Mater*, **2000**, 39, 275.
97. Smith E., Dent G., *Modern Raman Spectroscopy: A practical approach*, **2005**, Wiley, Nova Iorque.
98. Krishna K., Bueno-López A., Makkee M., Moulijn J.A., *Appl Catal B*, **2007**, 75, 189.
99. Al-Yassir N., Le Van Mao R., *Appl Catal A*, **2007**, 332, 273.
100. Ding C., Wang X., Guo X., Zhang S., *Catal Commun*, **2007**, 9, 487.
101. Kanellopoulos J., Unger A., Schwieger W., Freude D., *J Catal*, **2006**, 237, 416.
102. 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.
103. Zaki M. I., Hasan M. A., Al-Sagheer F. A., Pasupulety L., *Coll and Surf A*, **2001**, 190, 261.
104. Gu X., Ge J., Zhang H., Auroux A., Shen J., *Thermochim Acta*, **2006**, 451, 84.
105. Travert A., Vimont A., Sahibed-Dine A., Daturi M., Lavalley J., *Appl Catal A*, **2006**, 307, 98.
106. Watanabe M., Osada M., Inomata H., Arai K., Kruse A., *Appl Catal A*, **2003**, 245, 333.
107. Dias S. C. L., Macedo J. L., Dias J. A., *Phys Chem Chem Phys*, **2003**, 5, 5574.

Anexos

“Success is not final, failure is not fatal:
It is the courage to continue that counts.”

Winston Churchill

Fillipe Augusto da Costa Garcia
Curriculum Vitae

Fevereiro/2009

Fillipe Augusto da Costa Garcia

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Fillipe Augusto da Costa Garcia

Nome em citações bibliográficas GARCIA, F. A. C.

Filiação Francisco Augusto Marques Garcia e Albertina Paula Ribeiro Costa

Nascimento 18/05/1985 - Brasília/DF - Brasil

Endereço eletrônico

e-mail para contato: garcia.f@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

- 2007 - 2009** Mestrado em Química.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
Título: Síntese e Caracterizações de Óxidos Suportados e suas Aplicações na Oxidação de Particulados de Diesel, Ano de obtenção: 2009
Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES
- 2003 - 2006** Graduação em Química Bacharelado.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
-

Formação complementar

- 2005 - 2005** Extensão universitária em Ciências Forenses.
Centro Universitário do Distrito Federal, UniDF, Brasília, Brasil
- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Química Forense.
28ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 28ª RASBQ, Brasil
- 2006 - 2006** Catálise na Petroquímica.
29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 29ª RASBQ, Brasil
- 2006 - 2006** Curso de curta duração em Materiais Luminescentes Transformando Energia.
29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 29ª RASBQ, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em O estado da arte no uso de Análise Térmica.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
- 2007 - 2007** Curso de curta duração em Tópicos de Cristalografia Estrutural.
Universidade de Brasília, UnB, Brasília, Brasil
- 2008 - 2008** Extensão universitária em Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil
- 2008 - 2008** Algumas contribuições da catálise em biorefinaria.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
-

Atuação profissional

1. Universidade de Brasília - UnB

Vínculo institucional

2007 - Atual	Vínculo: Bolsista CAPES , Enquadramento funcional: Aluno de Mestrado , Carga horária: 40, Regime: Dedicção Exclusiva
2006 - 2007	Vínculo: Bolsista do PIBIC , Enquadramento funcional: Aluno de Iniciação científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial
2005 - 2006	Vínculo: Bolsista do PIBIC , Enquadramento funcional: Aluno de Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial
2004 - 2005	Vínculo: Bolsista do PIBIC , Enquadramento funcional: Bolsista de Iniciação Científica , Carga horária: 20, Regime: Parcial

Atividades

2007 - 2008	Projetos de pesquisa, Instituto de Química, Laboratório de Catálise <i>Participação em projetos:</i> <i>Preparação de Catalisadores para Reações de Oxidação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Gerados na Gaseificação de Biomassa, Aproveitamento da glicerina para a produção de produtos de alto valor agregado através de Processos Catalíticos</i>
06/2007 - Atual	Projetos de pesquisa, Instituto de Química, Laboratório de Catálise <i>Participação em projetos:</i> <i>Síntese de catalisadores heterogêneos para reduzir a emissão de particulados de diesel</i>
03/2007 - Atual	Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química, Laboratório de Catálise <i>Linhas de Pesquisa:</i> <i>Desenvolvimento de Catalisadores para Oxidação de Particulados de diesel</i>
08/2004 - 01/2007	Pesquisa e Desenvolvimento, Instituto de Química, Laboratório de Catálise <i>Linhas de Pesquisa:</i> <i>Síntese e caracterização de óxidos suportados para aplicação em processos catalíticos, Desenvolvimento de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 para aplicação em processos oxidativos</i>

Linhas de pesquisa

1. Desenvolvimento de Catalisadores para Oxidação de Particulados de diesel
2. Desenvolvimento de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 para aplicação em processos oxidativos
3. Síntese e caracterização de óxidos suportados para aplicação em processos catalíticos

Projetos

2008 - 2010 Preparação de Catalisadores para Reações de Oxidação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Gerados na Gaseificação de Biomassa
Descrição: Edital MCT/CNPq 15/2007 - Universal faixa C (Proc. Nº 480610/2007-0) cujo título é: Preparação de Catalisadores para Reações de Oxidação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Gerados na Gaseificação de Biomassa.
Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa
Alunos envolvidos: Graduação (1); Mestrado acadêmico (1);

Integrantes: Fillipe Augusto da Costa Garcia; José Alves Dias (Responsável); Silvia Claudia Loureiro Dias; Liana S Almeida
Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

2007 - 2008 Aproveitamento da glicerina para a produção de produtos de alto valor agregado através de Processos Catalíticos

Descrição: Projeto aprovado pela Petrobrás em Julho de 2006 sobre usos da glicerina proveniente da obtenção do biodiesel.

Situação: Em Andamento Natureza: Pesquisa

Alunos envolvidos: Graduação (2); Especialização (0); Mestrado acadêmico (0); Mestrado profissionalizante (0); Doutorado (2);

Integrantes: Fillipe Augusto da Costa Garcia; Valdeilson Souza Braga; José Alves Dias; Silvia Claudia Loureiro Dias (Responsável); Grace Ferreira Ghesti; Julio Lemos de Macedo; Andréia A. Costa

Financiador(es): Petróleo Brasileiro - Rio de Janeiro- PETROBRAS

2007 - 2009 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); Especialização (0); Mestrado acadêmico (4); Mestrado profissionalizante (0); Doutorado (4);

Integrantes: Fillipe Augusto da Costa Garcia; Valdeilson Souza Braga; José Alves Dias; Silvia Claudia Loureiro Dias (Responsável); Ivoneide C.L. Barros; Júnia Chaves Marinho e Silva; Grace Ferreira Ghesti; Claudinei Fabiano de Oliveira; Julio Lemos de Macedo; Joicy Santamalvina dos Santos; Káyne Suzanne Pereira Alvim; Vicente Cavalcanti Ibiapina Parente; Daniel Ribeiro Araújo

Financiador(es): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq

Idiomas

Inglês Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Espanhol Compreende Razoavelmente , Fala Razoavelmente, Lê Bem

Produção em C, T& A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

- BRAGA, V. S., BARROS, I. C.L., GARCIA, F. A. C., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.
Esterification of Acetic Acid with Alcohols Using Supported Niobium Pentoxide on Silica-Alumina Catalysts. Catalysis Today. , v.133, p.106 - 112, 2008.
- GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.
Phase Transition in Niobium Pentoxide Supported on Silica-Alumina. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. , v.92, p.851 - 855, 2008.
- 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.

4. 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.

5. DIAS, J. A., RANGEL, M. C., DIAS, S. C. L., CALIMAN, E., GARCIA, F. A. C. Benzene Transalkylation with C9+ Aromatics over Supported 12-tungstophosphoric Acid on Silica Catalysts.. Applied Catalysis. A, General. , v.328, p.189 - 194, 2007.

6. BRAGA, V. S., GARCIA, F. A. C., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation. Journal of Catalysis. , v.247, p.68 - 77, 2007.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

1. BRAGA, V. S., MACEDO, J. L., BARROS, I. C.L., GARCIA, F. A. C., GHESTI, G. F., RESCK, I. S., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Catalisadores contendo pentóxido de nióbio suportado em cinzas de casca de arroz e suas aplicações em reações de esterificação de ácido oléico e transesterificação de óleo de soja com etanol In: 14^o Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas - PE.

Anais do Congresso Brasileiro de Catálise 2007. , 2007.

2. SANTOS, J. S., GARCIA, F. A. C., ALMEIDA, L. S., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Estabilidades térmicas e aplicação de sais mistos do tipo $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}_y\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ na oxidação de particulados de diesel In: XV Congresso Argentino de Catalisis/4^o Congresso de Catalisis del Mercosur, 2007, La Plata.

Anais do XV Congresso Argentino de Catalisis/4^o Congresso de Catalisis del Mercosur. , 2007.

3. GARCIA, F. A. C., SILVA, J. C. M., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Modificação e aplicação de catalisadores do tipo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ na oxidação de particulados de diesel In: XV Congresso Argentino de Catalisis/4^o Congresso de Catalisis del Mercosur, 2007, La Plata.

Anais do XV Congresso Argentino de Catalisis/4^o Congresso de Catalisis del Mercosur. , 2007.

4. SILVA, J. C. M., GARCIA, F. A. C., MACEDO, J. L., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Síntese, caracterização e aplicação de $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MCM-41}$ na oxidação catalítica de particulados de diesel In: XV Congresso Argentino de Catalisis/4^o Congresso de Catalisis del Mercosur, 2007, La Plata.

Anais do XV Congresso Argentino de Catalisis/4^o Congresso de Catalisis del Mercosur. , 2007.

5. BRAGA, V. S., BARROS, I. C.L., GARCIA, F. A. C., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Aplicação de Catalisadores de Pentóxido de Nióbio Suportado em Sílica-Alumina na Esterificação do Ácido Acético com Alcoóis. In: XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006, Gramado.

XX SICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise. , 2006.

6. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., BARROS, I. C.L., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Influências do CuO sobre o Nb_2O_5 nos Catalisadores Contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. In: 13^o Congresso Brasileiro de Catálise/3^o Congresso de Catálise do Mercosul, 2005, Foz do Iguaçu - PR.

13^o Congresso Brasileiro de Catálise/3^o Mercocat. São Carlos - SP: Editora Compacta, 2005. v.2. p.1311 - 1315

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. CORREIA, S. R. M. T., BEZERRA, A. C., LEAL, S. C., GARCIA, F. A. C., FABER, J. N., TOLEDO, O. A.

Raman Spectroscopy Comparative Characterization of Primary and Permanent Teeth Enamel In: 86th General Session & Exhibition of the IADR, 2008, Toronto.

Proceedings of the 86th General Session & Exhibition of the IADR, 2008.

2. 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.
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., 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.
5. 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, Philadelphia - PA.
236th ACS Meeting/Exposition. American Chemical Society, 2008.
6. SANTOS, J. S., GARCIA, F. A. C., OLIVEIRA, C. F., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.
Oxidação de Material Particulado Catalisada por Polioxometalatos do tipo (NH₄)_xCs_yH_{0,5}PW₁₂O₄₀. In: 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia-SP.
30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química. , 2007.
7. 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 - PE.
Anais do Congresso Brasileiro de Catálise 2007. , 2007.
8. 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: 30ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia - SP, 2007.
9. 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 da Sociedade Brasileira de Química/ V Semana da Química da UCB, 2007, Taguatinga-DF.
II Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química/ V Semana da Química da UCB. , 2007.
10. 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 - SP, 2007.
11. SILVA, J. C. M., GARCIA, F. A. C., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.
Síntese e caracterização de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 In: II Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química/ V Semana da Química da UCB, 2007, Taguatinga-DF.
II Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química/ V Semana da Química da UCB. , 2007.
12. DIAS, J. A., GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S.
Synthesis and application of CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ on elimination of diesel soot particulates In: 233rd ACS National Meeting/Exposition, 2007, Chicago - IL.
233rd ACS National Meeting/Exposition. , 2007.
13. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., MACEDO, J. L., RESCK, I. S., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Alquilação em Fase Líquida de Fenol com t-Butanol Catalisada por $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. In: 29 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP.

Química é Energia: Transforma a vida e preserva o ambiente. , 2006.

14. GARCIA, F. A. C., DIAS, J. A., BRAGA, V. S., DIAS, S. C. L.

Caracterização Ácida e Redox de Catalisadores de $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. In: XII Congresso de Iniciação Científica da UnB/3º Congresso de Iniciação Científica do DF, 2006, Brasília.

XII Congresso de Iniciação Científica da UnB/3º Congresso de Iniciação Científica do DF. , 2006.

15. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., BARROS, I. C.L., FIGUÉREDO, E. S., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Esterificação em Fase Líquida de Ácido Acético com Alcoóis Catalisada por $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. In: 29 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP.

Química é Energia: Transforma a vida e preserva o ambiente. , 2006.

16. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Estudo da lixiviação de Cu(II) nos catalisadores contendo $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ após reação de esterificação de ácido acético com etanol In: 29 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP.

Química é Energia: Transforma a vida e preserva o ambiente. , 2006. v.1. p.42 -

17. GARCIA, F. A. C., MACEDO, J. L., SOUZA, A. T. C. P., CALIMAN, E., GHESTI, G. F., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Modificação de Calorímetro Isoperibol para Titulações Heterogêneas In: 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP.

Química é Energia: Transforma a vida e preserva o ambiente. , 2006. v.1.

18. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L., SALES, M.J.A.

Síntese e Caracterização ácida de Catalisadores contendo $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ In: 29 Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia-SP.

Química é Energia: preserva a vida e preserva o ambiente. , 2006. v.1. p.109 -

19. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Estudo da Degradação Térmica dos Precursores de Cobre e Nióbio na Preparação de Catalisadores Contendo $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ In: 28ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas - MG.

Química para o Desenvolvimento Sustentável e Inclusão Social. , 2005.

20. GARCIA, F. A. C., DIAS, J. A.

Síntese e Caracterização de Catalisadores de $\text{CuO/Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ In: XI Congresso de Iniciação Científica da UnB/2º Congresso de Iniciação Científica do DF, 2005, Brasília-DF.

XI Congresso de Iniciação Científica da UnB/2º Congresso de Iniciação Científica do DF. , 2005.

21. GARCIA, F. A. C., DIAS, J. A., PAULO, M., DIAS, S. C. L., BRAGA, V. S.

Impregnação Simultânea e Seqüencial de Pentóxido de Nióbio em Sílica-Alumina, Dopado com Óxido de Cobre In: 27ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, 2004, Salvador-Ba.

27ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química - Livro de Resumos. , 2004.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

1. 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 CeO_2/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.

2. OLIVEIRA, C. F., GARCIA, F. A. C., MACEDO, J. L., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.

Preparação, caracterização estrutural e estudo da acidez de óxidos mistos $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 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.

3. 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.

4. BRAGA, V. S., MACEDO, J. L., GARCIA, F. A. C., BARROS, I. C.L., RESCK, I. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.

Esterificação de Ácido Oléico Utilizando Catalisadores Contendo Pentóxido de Nióbio Suportado em Cinza de Casca de Arroz. In: 6 Encontro de Catálise/Escola de Catálise CAJUCAT, 2006, Aracajú-SE.

6 Encontro de Catálise/Escola de Catálise CAJUCAT. , 2006.

5. GARCIA, F. A. C., SILVA, J. C. M., MACEDO, J. L., BRAGA, V. S., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.
MCM-41 de Silício: Síntese e estudo da remoção do direcionador In: 6°ENCAT/ Escola de Catálise CAJUCAT, 2006, Aracajú-SE.

6°ENCAT/ Escola de Catálise CAJUCAT. , 2006.

6. GARCIA, F. A. C., SANTOS, M. M., BRAGA, V. S., BARBALHO, D. S. T., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.
Esterificações de Alcoóis com Ácido Acético Utilizando Catalisador de Óxidos Binário: CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ In: V Encontro Norte-Nordeste de Catálise, 2004, Recife - PE, 2004.

7. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., DIAS, S. C. L., DIAS, J. A.
Preparação por Impregnação Simultânea e Caracterização de Catalisadores Contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ In: V Encontro Norte-Nordeste de Catálise, 2004, Recife, 2004.

Produção Técnica

Trabalhos técnicos

1. DIAS, J. A., DIAS, S. C. L., MACEDO J.L., GARCIA, F. A. C., SILVA J.C.M.
Preparação de Catalisadores Heterogêneos para Reações de Oxidação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Gerados na Gaseificação de Biomassa, 2007

2. DIAS, S. C. L., DIAS, J. A., GARCIA, F. A. C., SILVA, J. C. M.
Síntese de Catalisadores Heterogêneos para Reduzir a Emissão de Particulados de Diesel, 2006

Demais produções técnicas

1. GARCIA, F. A. C., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L.
Desenvolvimento e Aplicação de Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/CeO₂ em Processos Oxidativos, 2007.
(Relatório de pesquisa)

2. GARCIA, F. A. C., DIAS, J. A.
Caracterização Ácida e Redox de Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃., 2006. (Relatório de pesquisa)

3. GARCIA, F. A. C., BRAGA, V. S., DIAS, J. A.
Síntese e Caracterização de catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃, 2005. (Relatório de pesquisa)

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.**
(Congresso)

Síntese e Caracterização da Zeólita CuO/USY.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **236th ACS Annual Meeting/Exposition**, 2008. (Congresso)
Synthesis and characterization of CuO/Nb₂O₅/MCM-41 for the catalytic oxidation of diesel soot.

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **14º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2007. (Congresso)
Síntese, caracterização e aplicação de CuO/Nb₂O₅/CeO₂ na oxidação de particulados de diesel.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XV Congresso Argentino de Catalisis/4º Congresso de Catalisis del Mercosur**, 2007. (Congresso)
Síntese, caracterização e aplicação de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 na oxidação catalítica de particulados de diesel.

5. Apresentação Oral no(a) **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2007. (Congresso)
Síntese e aplicação de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ modificados por promotores químicos na oxidação catalítica de particulados de diesel..

6. Apresentação Oral no(a) **II Encontro Regional do Distrito Federal da Sociedade Brasileira de Química/ V Semana da Química da UCB**, 2007. (Congresso)
Síntese e aplicação de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ modificados por promotores químicos na oxidação catalítica de particulados de diesel..

7. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XX Simpósio Ibero-americano de Catálise (XXSiCat)**, 2006. (Congresso)
Aplicação de Catalisadores de Pentóxido de Nióbio Suportado em Sílica-Alumina na Esterificação do Ácido acético com Alcoóis.

8. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XII Congresso de Iniciação Científica da UnB/3º Congresso de Iniciação Científica do DF**, 2006. (Congresso)
Caracterização Ácida e Redox de Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.

9. Apresentação de Poster / Painel no(a) **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2006. (Congresso)
29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

10. Apresentação de Poster / Painel no(a) **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2005. (Congresso)
Estudo da Degradação Térmica dos Precursores de Cobre e Nióbio na Preparação de Catalisadores Contendo CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.

11. Apresentação de Poster / Painel no(a) **XI Congresso de Iniciação Científica da UnB/XI Congresso de Iniciação Científica da UnB/2º Congresso de Iniciação Científica do DF**, 2005. (Congresso)
Síntese e Caracterização de Catalisadores de CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃..

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicado em periódico.....	6
Trabalhos publicados em anais de eventos.....	34

Produção Técnica

Trabalhos técnicos (elaboração de projeto).....	2
Relatório de pesquisa.....	3

Eventos

Participações em eventos (congresso).....	11
---	----



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>.

Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica–alumina catalysts[☆]

Valdeilson S. Braga^{a,1}, Ivoneide C.L. Barros^b, Fillipe A.C. Garcia^c,
Sílvia C.L. Dias^{c,*}, José A. Dias^{c,*}

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

^b Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Av. Gen. Rodrigo Octávio Jordão Ramos 3000, Manaus, AM 69077-000, Brazil

^c Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Caixa Postal 04478, Brasília, DF 70904-970, Brazil

Available online 19 February 2008

Abstract

Supported niobium pentoxide catalysts are active for a variety of acid and redox catalyzed reactions such as dehydration, hydrogenation and esterification. In this work, niobium pentoxide has been supported on silica–alumina using two methods: grafting in CH_2Cl_2 or ethanol solution with NbCl_5 precursor, and impregnating in aqueous solution with ammonium niobium oxalate. XRD, TG/DTG/DTA, FTIR, DRIFTS, FT-Raman, and calorimetric titration with pyridine were used to characterize the materials. Calcination of the materials at 800 °C produced crystalline Nb_2O_5 (T-phase) for the samples prepared by grafting, while a mixture of T- and H-phases are formed by aqueous impregnation, indicating the higher stability of the former materials. Thermal analysis confirmed a stronger interaction of niobium oxide species on the silica–alumina surface for the grafting procedure. On the other hand, partial neutralization of hydroxyl groups occurred on the support surface by grafting process, and the neutralization reaction is practically complete at 25 wt.% of Nb_2O_5 by impregnation. The catalysts with about 10 wt.% of Nb_2O_5 prepared by aqueous impregnation reached the monolayer, while by grafting it predominates bulk Nb_2O_5 , as demonstrated by FT-Raman. These catalysts also showed the highest acidity, when calcined at 300 °C. Based on these results, liquid phase esterification reactions of acetic acid were carried out with different alcohols (ethanol, *n*-butanol, and *iso*-pentanol). The yields were about the same, independent of the preparation method for 10 wt.% Nb_2O_5 catalysts. The conversions using molar ratio 2:1 (acid:alcohol) after 8 h showed good results (83, 87, and 91%, respectively) and 100% selectivity for all esters.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Esterification; Niobium pentoxide; Silica–alumina; Supported catalyst; Solid acid

1. Introduction

Many catalysts based on niobium have been applied on different processes due to the high activity, selectivity, and stability of these materials [1–3]. Reactions such as hydrogenation, hydrocarbon conversion, selective oxidation, condensation, and esterification are reported among others [4–7]. In addition, water tolerant properties of niobium

pentoxide are important for applications involving water in the medium [8].

Supported niobium oxides are interesting catalysts because they have surface properties dependent on the niobium content, nature of support, calcination temperature, etc. In most of the cases, it is possible to differentiate the surface species that are formed by different preparation methods through the use of *in situ* techniques [9]. Those species are responsible for the new active sites generated on the material surface and may act selectively for certain types of reactions [10]. As supported phase, the interaction of Nb_2O_5 with the surface depends on the nature of the support. Acidic supports react via hydroxyl groups (Brønsted sites) and basic supports react preferentially on the Lewis sites [11,12].

Esters obtained from small chain acid and alcohols are very important industrially. For example, *n*-butyl acetate is used in

[☆] Contribution from Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF 70910-970, Brazil, <http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/labcatálise.htm>.

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

E-mail addresses: scdias@unb.br (S.C.L. Dias), jdias@unb.br (J.A. Dias).

¹ Tel.: +55 77 3612 0363; fax: +55 77 3612 0363.

PHASE TRANSITION IN NIOBIUM PENTOXIDE SUPPORTED ON SILICA-ALUMINA

V. S. Braga¹, F. A. C. Garcia², J. A. Dias^{2*} and Sílvia C. L. Dias²

¹Universidade Federal da Bahia (UFBA), Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável (ICADS)
Rua Professor José Seabra S/N, Barreiras-BA, 47805-100, Brazil

²Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, caixa postal 04478, Brasília-DF, 70904-970, Brazil

Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃ were prepared with a wide loading range (2, 5, 10, 15, 20 and 25 mass%) and analyzed by simultaneous thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA). The materials presented a phase transition close to 1364°C. This phase transition was studied by XRD, FTIR and Raman spectroscopy. A mixture of orthorhombic (T) and monoclinic (H and M) crystalline phases was evidenced in the supported samples, which is coverage dependent, in contrast to the formation of only the monoclinic phase (H and M) when pure Nb₂O₅ is heated under the same conditions. These results indicate the stabilization of Nb₂O₅ on silica-alumina surface.

Keywords: niobium pentoxide, phase transition, silica-alumina, supported catalyst, thermal analysis

Introduction

Niobium pentoxide supported on high surface area oxides is used as an acid-redox catalyst for a variety of chemical reactions (e.g., esterification, hydration, etc.) [1–3]. Depending on the surface coverage, mono-oxo isolated, polymerized or bulk species may be formed [4]. These surface species are responsible for the new properties and enhanced catalytic activity of these materials [5].

Thermal stabilities of the supported oxides change dramatically in comparison with the bulk oxide. For instance, a mixed oxide containing 25 mass% of Nb₂O₅ and 75 mass% of SiO₂ heated at 1000°C forms a hexagonal (TT) phase of Nb₂O₅, while pure Nb₂O₅ forms the same phase at 450–500°C [6]. The phase transition of Nb₂O₅ can be used as a criterion to establish the degree of interaction between the two oxides [6].

The polymorphism in Nb₂O₅ is temperature dependent and crystallization is influenced by the starting material, impurities, and interaction with other components. The main crystalline forms of Nb₂O₅ are hexagonal (TT), orthorhombic (T or γ), monoclinic (M or β), and monoclinic (H or α) [7]. There is some controversy whether TT and M phases are really crystalline forms. Nevertheless, the existence of these polymorphs is important for the reactivity of any niobium containing material [6].

The structure of niobium oxide supported on silica-alumina has recently been characterized [8]. A phase transition for the material pre-calcined at 800°C was observed about 1356°C by simultaneous

TG/DTA analysis. Even though the process occurred at high temperature, the crystalline form of supported niobium pentoxide was not fully characterized. Therefore, the goal of this work was to characterize in detail the crystalline phase formed using thermal analysis, X-ray diffraction (XRD), infrared (FTIR) and Raman spectroscopy.

Experimental

Preparation of Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃

An aqueous solution of ammonium niobium oxalate, NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂](H₂O)_n, obtained from Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), was added to a glass round bottom flask containing silica-alumina (Aldrich) at 1:10 mass ratio of solid to water. Silica-alumina was activated by calcination at 550°C for 12 h in order to transform it from ammonium to protonated form. The amount of niobium precursor was calculated to obtain 2, 5, 10, 15, 20 and 25 mass% loadings of Nb₂O₅. The system was stirred at 80°C until the water had completely evaporated. The solid was removed, ground to finer particles and placed in an oven at 150°C for 2 h before further analysis.

Thermoanalytical, XRD and spectroscopic analyses

Thermal analysis data were obtained in a simultaneous TG-DTA model SDT 2960 from TA Instruments, at a scan rate of 10°C min⁻¹ in the 25–1400°C range under nitrogen (99.999%) flow of 110 mL min⁻¹. Platinum

* Author for correspondence: jdias@unb.br

Copper oxide and niobium pentoxide supported on silica-alumina: Synthesis, characterization, and application on diesel soot oxidation

Valdeilson S. Braga, Fillipe A.C. Garcia, José A. Dias *, Sílvia C.L. Dias *

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

Received 19 October 2006; revised 16 December 2006; accepted 30 December 2006

Available online 14 February 2007

Abstract

Copper oxide and niobium pentoxide were supported on silica-alumina by two methods: co-impregnation and sequential impregnation, with CuO:Nb₂O₅ ratios of 1:10 and 1:1. These new materials showed different characteristics according to the preparation method. The copper and niobium precursors totally decomposed after treatment at 300 °C for 6 h. The materials prepared by sequential impregnation exhibited lower thermal stability than the analogous ones prepared by co-impregnation based on the Nb₂O₅ transition phase. Whereas that transition occurs at about 1356 °C in the absence of CuO, it occurs at 1340 and 1290 °C using the co-impregnation and sequential processes, respectively. In addition, the materials with a CuO:Nb₂O₅ ratio of 1:1 and copper oxide content >2 wt% did not present that transition phase. This indicates a strong influence of CuO over Nb₂O₅ crystallites. XRD studies confirmed this interaction, showing the patterns of Cu and Nb oxides (for most of the samples prepared by both methods) and the presence of a third component (copper niobium oxide) on the samples with CuO content ≥10 wt% when calcined at 800 °C for 6 h. FTIR, DRIFTS, and FT-Raman studies provided additional evidence of that interaction, which occurs not only on the surface hydroxyl groups of silica-alumina, but also on the surface hydroxyl groups of niobium pentoxide. The application of CuO/Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃ materials in the oxidation of diesel soot particulates is promising; mixtures of the catalyst with a model particulate (Printex® U) lowered the oxidation temperature from 622 to 518 °C.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

Keywords: Copper oxide; Niobium pentoxide; Silica-alumina; Diesel soot oxidation

1. Introduction

Materials containing metal oxide supports have been studied largely because of the various interactions among the different phases as well as their wide applications, including catalysis [1,2]. Niobium pentoxide is one of the most widely studied oxides. Despite its hydrophilic properties, the catalyst keeps its high acidity on the surface, exhibiting enhanced activity, selectivity, and stability over many other solid acids. This water-tolerant behavior makes this catalyst an interesting alternative for reactions in which water is involved [3]. Several roles and applications of niobium in catalysis have been detailed recently [4,5].

Supporting small amounts of oxides on high-specific surface area matrices produces new surface species with structural

features that control the activity and selectivity of these new materials. The combination of two or more metal oxides on the surface produces a complex system with multiple functions of each oxide and often leads to new properties. As a result, these studies have become an important research area in catalysis [6–8].

Supported Nb₂O₅ on silica-alumina has been characterized recently, and preliminary catalytic activity has been observed in esterification reactions [9]. The supported material showed greater thermal stabilization of niobium pentoxide than the pure oxide. Supported niobium pentoxide crystallizes, forming a mixture of only orthorhombic and monoclinic phases with thermal treatments at 800 °C; in comparison, pure Nb₂O₅ forms the first crystalline phase (hexagonal, TT) at 450 °C. At Nb₂O₅ concentrations of 2–5 wt%, isolated species may predominate, whereas at about 10–15 wt%, a two-dimensional overlayer is formed on the SiO₂-Al₂O₃ surface [9]. Accordingly, different

* Corresponding authors. Fax: +55 61 3368 6901.

E-mail addresses: jdias@unb.br (J.A. Dias), scdias@unb.br (S.C.L. Dias).

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

Benzene transalkylation with C9+ aromatics over supported 12-tungstophosphoric acid on silica catalysts

José A. Dias^{a,*}, Maria do Carmo Rangel^{b,1}, Sílvia C.L. Dias^a,
Ednéia Caliman^a, Fillipe A.C. Garcia^a

^a Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Caixa Postal 04478, 70904-970 Brasília, DF, Brazil²

^b Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Rua Barão de Geremoabo, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador, BA, Brazil³

Received 5 December 2006; received in revised form 28 May 2007; accepted 3 June 2007

Available online 15 June 2007

Abstract

Silica-supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (H_3PW) catalysts (8, 15, 20 and 25 wt.% H_3PW) were prepared and their catalytic activities were evaluated in benzene transalkylation with C9+ aromatics, using an industrial stream. This reaction is a convenient way to upgrade the low value of the stream produced in naphtha reforming and gasoline pyrolysis, by improving the production of xylenes. It was found that the activity and selectivity to xylenes changed with the acid loading and this was related to optimum acid strength and dispersion as well as specific surface area of the solids. The most active catalyst was the sample with 15 wt.% H_3PW , which showed the adequate combination of the three parameters cited above. This solid was also the most stable, showing the lowest rate of deactivation under the reaction conditions, producing the least amount of coke. In addition, it presented the highest activity and selectivity to xylenes, even when compared to a mordenite commercial catalyst. Consequently, this catalyst represents a promising catalyst for industrial applications.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Benzene transalkylation; 12-Tungstophosphoric acid; Silica; Supported heteropoly acid

1. Introduction

Polioxometalates (POMs) with the Keggin structure are important catalysts for a number of acid and redox reactions [1–6]. The possibility of controlling acidity and redox properties of these materials is one of the main features that allows their design at atomic-molecular level [7]. A convenient route to obtain these solids is to disperse the POM in matrixes such as silica, alumina, titania and carbon, which enhances their specific surface area and allows them to be used more efficiently for surface type catalysis [8,9].

Among the POMs, the 12-tungstophosphoric acid (H_3PW) has recently been pointed out as a versatile environmentally

friendly catalyst for several reactions [10,11]. The heterogenization of H_3PW on silica significantly improves the access of the reactants to the acid sites of H_3PW [12] by increasing the specific surface area of the catalyst, which is essential for catalytic reactions involving non-polar substrates.

Aromatic compounds are important raw materials for many intermediates of valuable petrochemicals and fine chemicals, such as monomers for polyesters, engineering plastics, as well as intermediates for detergents, pharmaceuticals, agricultural-products and explosives [13]. Among them, benzene, toluene and xylenes (BTX) are by far the most important raw materials, extensively used for most intermediates of aromatic derivatives [14]. The major commercial sources of BTX, the reforming and gasoline pyrolysis, also produce appreciable contents of trimethylbenzene and toluene. A convenient way to upgrade the low value C7 and C9 aromatics consists of converting them to benzene and xylenes [15]. The recent market reduction of benzene as a consequence of environmental restrictions increased the importance of benzene transalkylation with C9+ aromatics as a potentially important reaction for commercial

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

E-mail addresses: jdias@unb.br (J.A. Dias), mcarmov@ufba.br (M.d.C. Rangel).

¹ Tel.: +55 71 3237 5784; fax: +55 71 3235 5166.

² <http://www.unb.br/iq/labpesq/qi/labcatálise.htm>.

³ <http://www.geccat.ufba.br>.

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%



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.

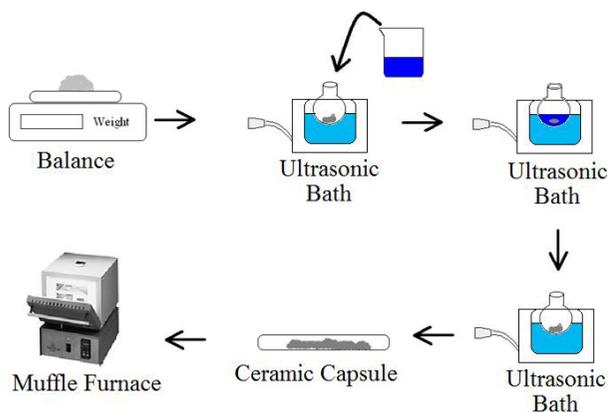


Abstract

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

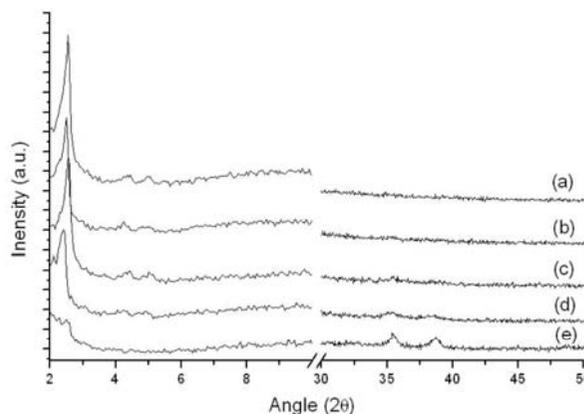


Figure1. XRD results of CuO/Nb₂O₅/Si-MCM-41, calcined at 300 °C for 6 h, with: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) and 25 wt.% of oxides (e).

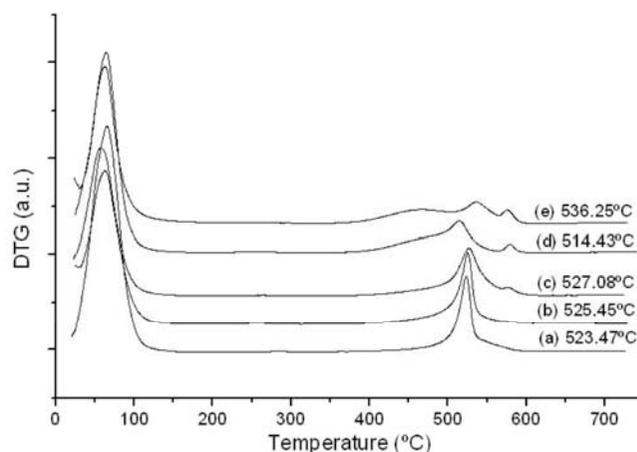


Figure3. DTG curves of 1:20 Printex-U:Catalyst mixtures (air at 110 mL min⁻¹ and rate of 10 °C min⁻¹) with: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d) and 25 wt.% (e) of oxides. T_{ox} values are listed for each catalyst.

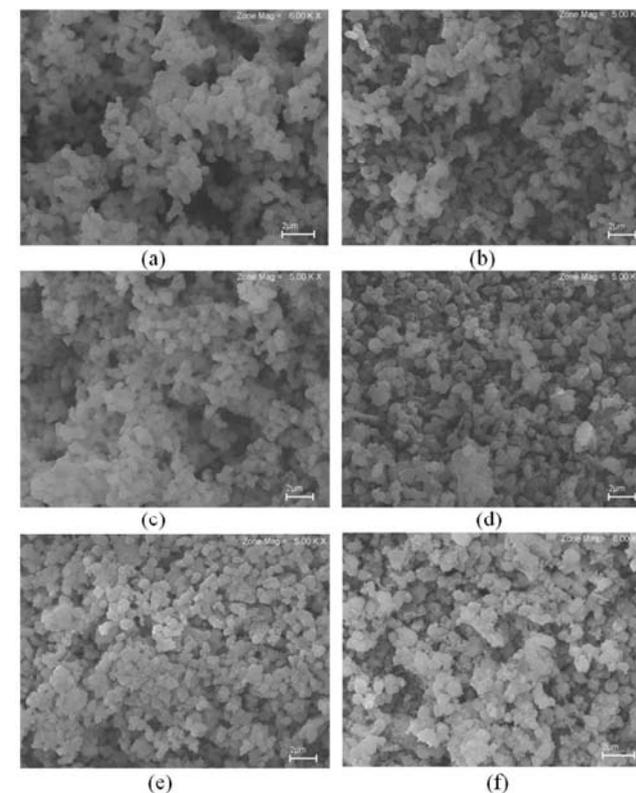


Figure2. SEM images of Si-MCM-41 (a) and the supported catalysts containing: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) and 25 wt.% of oxides (f), calcined at 300 °C for 6 h.

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.

Abstract #108258

Raman Spectroscopy Comparative Characterization of Primary and Permanent Teeth Enamel

S.R. M T CORREIA¹, [A.C. BEZERRA](#)², S. COELHO LEAL³, F.A. C GARCIA⁴, J.N. FABER⁵, and O.A. TOLEDO⁵, ¹Faculdade de Ciencias da Saude - Universidade de Brasília, Distrito Federal, Brazil, ²Faculdade de Ciencias da Saude - Universidade de Brasilia DF Brazil, Brasília DF, AZ, Brazil, ³Faculdade de Ciencias da Saude - Universidade de Brasília Brasilia DF Brazil, Distrito Federal, Brazil, ⁴Instituto de Química, Distrito Federal, Brazil, ⁵Faculdade de Ciencias da Saude - Universidade de Brasília Brasilia DF Brazil, Brasília DF, Brazil

Objective: this study aimed characterization of primary and permanent teeth enamel through Raman spectroscopy that identifies organic and inorganic contents through polarization changes associated with molecule vibration modes. Methods: third permanent (n=15) and second primary molars (n=15) were used. Raman spectra were obtained at room temperature (25°C) and samples analyzed for Fourier Transform Raman with 256 scans resolution of 4cm⁻¹ on a Bruker FRA 106/S module attached to Bruker Equinox 55 spectrometer. Liquid N₂ cooled Ge detector collected the Raman signal. Results: Raman spectra displayed nine distinct bands ranging from 200 cm⁻¹-3000 cm⁻¹ showing strong vibration of PO₄-3 at 960 cm⁻¹ which was also evident for ν_3 phosphate at 1028-1075 cm⁻¹, ν_1 phosphate at 591 cm⁻¹ and ν_2 phosphate at 430 cm⁻¹. The band at 1070 cm⁻¹ was assigned to type B carbonate. The bands at 1245 cm⁻¹, 1451 cm⁻¹, 1667 cm⁻¹ and 2940 cm⁻¹ were identified as amide III, CH₂, amide I, and CH₂. CH, CH₂, amide I, amide III groups identify linkages featured as organic matter, while phosphate and carbonate groups identify linkages featured as inorganic matter. Data were analyzed using Student's t Test ($p \leq 0.006$). There was no statistically significant difference between phosphate bands values for primary and permanent enamel. Deciduous enamel contained significantly more carbonate than permanent enamel ($p = 0.003$). The CH, amide I and amide III was also significantly higher in deciduous than in permanent enamel (with $p = 0.0001$, $p = 0.002$, and $p = 0.0018$ respectively). No statistically significant difference between the CH₂ band values for primary and permanent teeth enamel was found. Conclusion: based on employed methodology it could be concluded that enamel of primary teeth has higher amount of organic components, as well as carbonate content. The difference of chemical behavior of the enamel can probably be able to modify their structural characteristics.

Abstract ID#: 108258

Password: 571443

Submitter's or presenter's Email: acrisbarreto@gmail.com

Program Selection: Mineralized Tissue

Consider for Poster Presentation ONLY: N

The presenter is interested in becoming an oral session chair.

Keywords: Pedodontics, Chemical, Enamel, Minerals, Raman Spectroscopy

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.

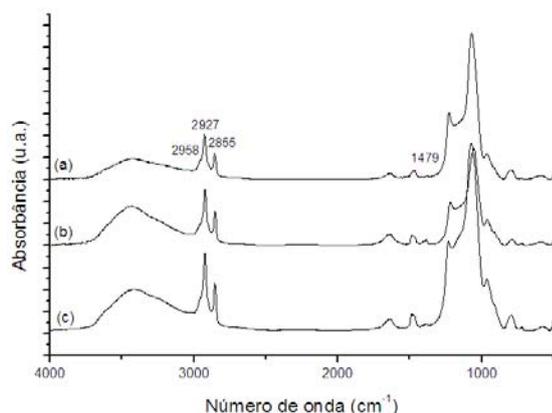


Figura 1. Espectro de FTIR da (a) Si-MCM-41 (b) Ce-MCM-41-50 (c) Ce-MCM-41-25, antes da calcinação.

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.

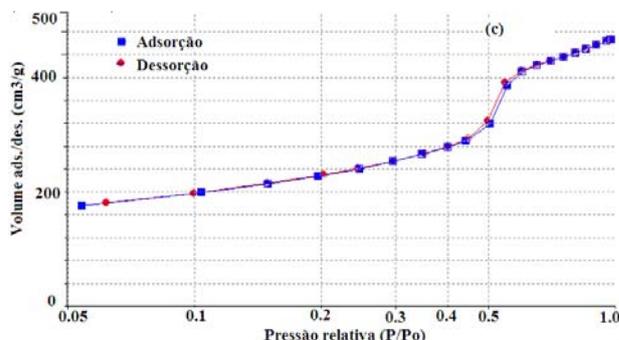


Figura 2. Isoterma de adsorção de nitrogênio da Ce-MCM-41-50.

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.

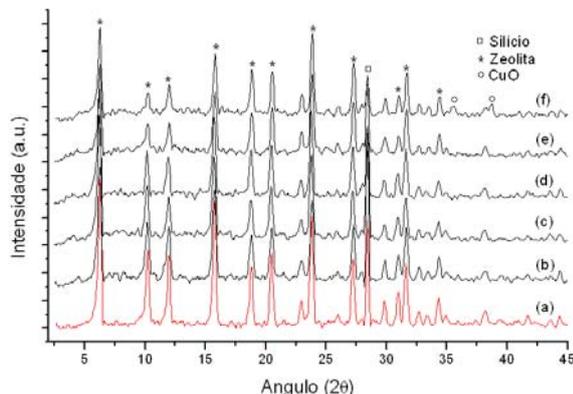


Figura 1. Difratogramas da USY (a) e CuO/USY com: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e) e 25 (f).

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 $2\theta \cong 35,5^\circ$ 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 ($\text{T}=\text{Si}$, Al) e em 1180 , 816 e 590 cm^{-1} às ligações externas entre os TO_4 [2].

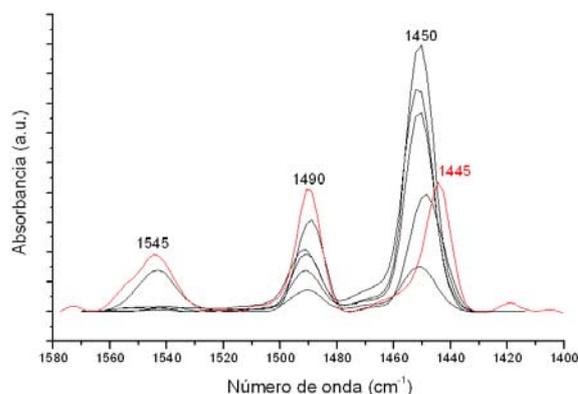


Figura 2. Espectros de FTIR da CuO/USY após adsorção de piridina. O espectro da USY é apresentado em vermelho.

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, 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}

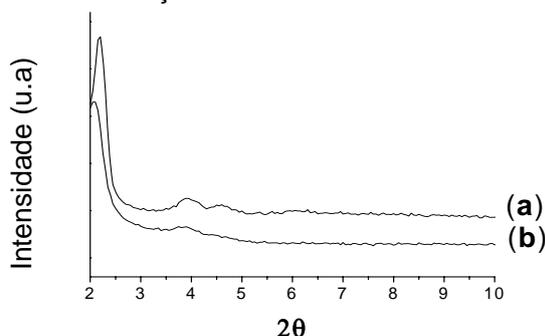


Figura 1. DRX das amostras calcinadas (a) Si-MCM-41 e (b) Al-MCM-41.

Os espectros de FTIR mostraram uma diminuição na intensidade das bandas em torno de 800 e $544cm^{-1}$, 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

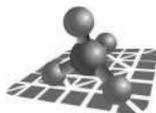
Conclusões

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.



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.



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
4^{to} CONGRESO DE CATÁLISIS DEL MERCOSUR

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

ESTABILIDADES TÉRMICAS E APLICAÇÃO DE SAIS MISTOS DO TIPO $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}_y\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ NA OXIDAÇÃO DE PARTICULADOS DE DIESEL

Joicy S. dos Santos*, **Fillipe A. C. Garcia**, **Liana S. Almeida**, **Sílvia C. L. Dias**, **José A. Dias***
Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campos Universitário Darcy Ribeiro, caixa postal 04478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil. E-mail: joicy_santamalvina@hotmail.com; jdias@unb.br

Palavras-Chaves: Derivados de amônio e céso do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, particulado de diesel, sais mistos do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Resumo

Sais mistos derivados de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (H_3PW) foram sintetizados nas seguintes estequiometrias: $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Cs}_2\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{Cs}_1\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ e caracterizados por FT-IR, TG e DRX. Os espectros de FT-IR confirmam a presença do ânion de Keggin e do íon amônio no qual a intensidade do pico N-H característico aumenta à medida que a quantidade de NH_4 aumenta. Usando análises térmicas foram comparadas as curvas DTG/DTA aos espectros de FT-IR dos sais calcinados a várias temperaturas em ordem a verificar a estabilidade dos materiais. Na caracterização por DRX as amostras foram tratadas a 200 °C e verifica-se que os materiais são cristalinos com picos distintos dos materiais de partida. A atividade catalítica redox desses materiais foi analisada pela reação de oxidação de um padrão de material particulado de diesel (Printex U) e comparadas com padrões de H_3PW , $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ e $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$. Os sais que obtiveram melhor resultado foram os que continham a maior quantidade de íons de Cs em suas estequiometrias, obtendo-se as menores temperaturas de oxidação em relação ao material puro.

Abstract

Mixed salt derivatives from $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (H_3PW) were synthesized with the following stoichiometries: $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{Cs}_2\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_{1.5}\text{Cs}_1\text{H}_{0.5}\text{PW}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ and characterized by FT-IR, TG e XRD. The FT-IR spectra confirm the presence of the Keggin and ammonium ions, which the intensity of the characteristic N-H peak increases as the amount of NH_4 ion increases. Thermal analysis curves (DTG/DTA) were compared to FT-IR spectra of the samples thermally treated at different temperatures, in order to verify the material stabilities. XRD characterization indicates that the salts treated at 200 °C for 4 h are crystalline and have patterns distinct from the started synthesis materials. The redox activity of these catalysts was analyzed on the oxidation of diesel soot (Printex U) and compared with the patterns of H_3PW , $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$ and $(\text{NH}_4)_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}$. The best results were found for those salts that have the highest amount of Cs ion in their stoichiometrics.



Síntese, caracterização e aplicação de CuO/Nb₂O₅/CeO₂ 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 CuO/Nb₂O₅/CeO₂ com razão 1:1 (CuO:Nb₂O₅) 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 Nb₂O₅, 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 CuO/Nb₂O₅/CeO₂ 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.

CuO/Nb₂O₅/CeO₂ catalysts with 1:1 (CuO:Nb₂O₅) 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 Nb₂O₅ 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, CuO/Nb₂O₅/CeO₂ 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.



Catalisadores contendo pentóxido de nióbio suportado em cinzas de casca de arroz e suas aplicações em reações de esterificação de ácido oléico e transesterificação de óleo de soja com etanol.

Valdeilson S. Braga^{1*}, Julio L. de Macedo², Ivoneide C. L. Barros², Fillipe A. C. Garcia², Grace F. Ghesti², Inês S. Resck², Sílvia C. L. Dias² e José A. Dias^{2*}

¹Universidade Federal da Bahia – Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável-Campus Prof. Edgard Santos; Barreiras/BA; 47805-100; Brasil; E-mail: vsbraga@ufba.br

²Universidade de Brasília – Instituto de Química - Laboratório de Catálise – Campus Darcy Ribeiro-Asa Norte, caixa postal 04478, Brasília/DF; 70904-970; Brasil; E-mail: jdias@unb.br

Resumo - Abstract

Os catalisadores de 5-25% em massa de Nb₂O₅/CCA cristalina e 10% Nb₂O₅/CCA amorfa (CCA = cinza de casca de arroz) foram preparados por impregnação incipiente, tendo como precursor o oxalato amoniacal de nióbio. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, TG-DTA, FTIR, FT-Raman e também submetidos a testes catalíticos nas reações de esterificação do ácido oléico e transesterificação de óleo de soja com etanol. Os resultados obtidos indicaram boa dispersão das espécies superficiais de óxido de nióbio sobre a CCA e uma forte interação entre o Nb₂O₅ e o suporte. A conversão de 97 mol% do ácido oléico sob 10% Nb₂O₅/CCA cristalina no período de 4h mostrou o alto potencial catalítico deste material. Por outro lado, a conversão de 100 % do óleo de soja em 22 h, sob 10% Nb₂O₅/CCA amorfa, ilustra a boa atividade deste material.

The catalysts of 5-25 wt.% Nb₂O₅/CCA crystalline and 10 wt.% Nb₂O₅/CCA amorphous (CCA = rice husk ash) have been prepared by incipient impregnation using ammonium niobium oxalate as the precursor. The obtained materials were characterized by XRD, TG-DTA, FTIR, FT-Raman as well as subjected to catalytic tests in the reactions of esterification of oleic acid and transesterification of soybean oil with ethanol. The results indicated good dispersion of the niobium oxide surface species on the CCA and a strong interaction between the Nb₂O₅ and the support. The conversion of 97 mol% of the oleic acid under 10 wt.% Nb₂O₅/CCA crystalline in the period of 4h showed the high catalytic potential of this material. On the other hand, the conversion of 100 % of the soybean oil under 10 wt.% Nb₂O₅/CCA amorphous in 22 h attests good activity of this material.

Palavras-Chave: cinza de casca de arroz, transesterificação, esterificação, pentóxido de nióbio.



Synthesis and Application of $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ on Elimination of Diesel Soot Particulates

Fillipe A.C. Garcia, Julio L. de Macedo, Valdeilson S. Braga, Jose A. Dias, Sílvia C.L. Dias

Instituto de Química - Universidade de Brasília, Brazil.



Abstract

The catalysts containing $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ were synthesized by simultaneous impregnation with 2, 5, 10, 15 and 25wt% oxide loadings, 1:1 ($\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$) mass ratio. The catalytic activity was evaluated on the oxidation of diesel soot particulate (Printex-U) through TG-DTG-DTA. The catalysts shifted the maximum temperature of oxidation (T_{ox}) of the non-catalytic process (622°C) to lower temperatures proportionally to the oxide loadings. The catalyst with 25wt% presented the higher temperature shift ($T_{\text{ox}} \cong 518^\circ\text{C}$) and oxidation rate, as well as the smallest oxidation range. The addition of chemical promoters (K_2O , KCl , Cs_2O e CsCl) shifted the T_{ox} to even lower temperatures and decreased the thermal stability of catalysts in all cases, except the ones with 2.5wt% of K_2O and 7.5wt% of Cs_2O . These materials had the best activity ($T_{\text{ox}} \cong 450^\circ\text{C}$) and onset temperatures lower than 370°C .

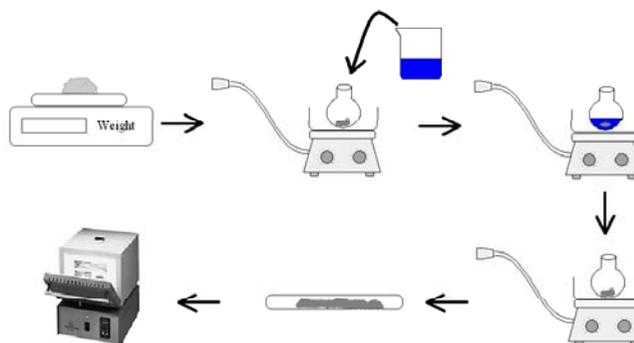
Introduction

Particulate matter (PM), nitrogen and sulfur oxides, and unburned hydrocarbons are among the main pollutants in diesel engine emissions¹. The solutions proposed to meet the standards frequently involve catalytic oxidation reactions carried out in particulate filters¹⁻². The catalyst containing $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ with different oxide loadings was recently characterized and exhibited promising results on the catalytic oxidation of diesel particulates³.

This work deals with the preparation of $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts modified by the addition of chemical promoters (KCl , CsCl , K_2O and Cs_2O) and their application on the oxidation of diesel soot particulates.

Experimental

The catalysts were prepared using the wet impregnation method in which $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (VETEC, Brazil) and $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (CBMM, Brazil) were added simultaneously to $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich) with a 1:1 ($\text{CuO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$) mass ratio and 25wt% oxide loading. The preparation is represented below.



Results

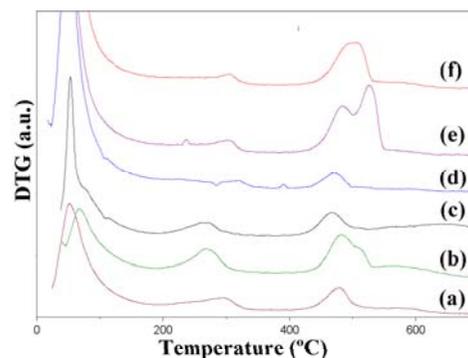


Figure1. DTG curves of $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ with: 2.5, 5 and 7.5wt% of KCl (a-c) and CsCl (d-f).

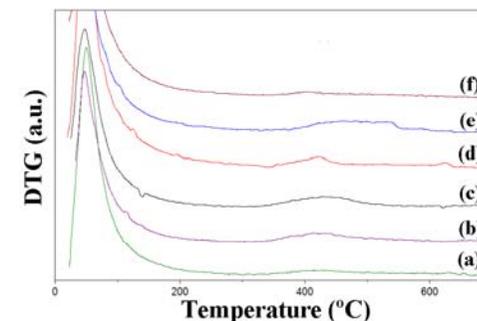


Figure2. DTG Curves of $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ with: 2.5, 5 and 7.5wt% of K_2O (a-c) and Cs_2O (d-f).

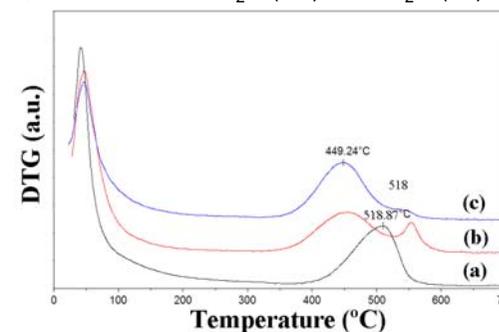


Figure3. DTG curves of $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ with: no promoter (a), 2.5wt% of K_2O (b) and 7.5wt% of Cs_2O (c).

Conclusions

$\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with KCl , K_2O , CsCl , Cs_2O were not thermally stable up to 600°C , except for those with 2.5wt% of K_2O or 7.5wt% Cs_2O . These modifications shifted the T_{ox} from 518°C ³ to 449°C .

References

- 1- J.W. Geus, A.J. Van Dillen, in: F.J.J. G. Janssen, R.A. van Santen (Eds.), *Environmental Catalysis*, 1999, p. 151.
- 2- S. Braum, L.G. Appel, M. Schmal, *Quim. Nova* 27 (2003) 472.
- 3- V.S. Braga, F.A.C. Garcia, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *J. Catal* 247 (2007) 68

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.

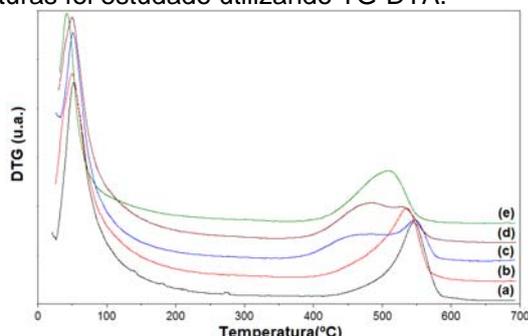


Figura 1. Curvas de DTG para as misturas 1:20 (fuligem:catalisador) contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com: 2 (a); 5 (b); 10 (c); 15 (d); 25%(e) dos óxidos.

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 .

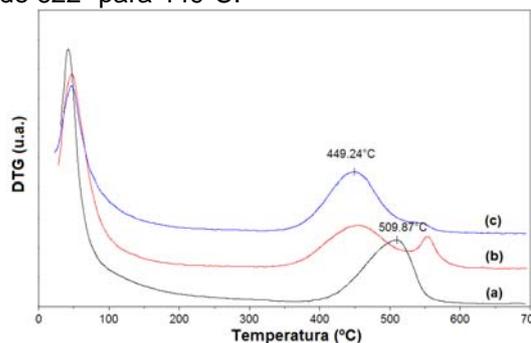


Figura 2. Curvas de DTG para as misturas 1:20 (fuligem:catalisador) contendo $\text{CuO}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com 25% dos óxidos e: nenhum promotor (a), 2,5% de K_2O (b) e 7,5% de Cs_2O (c).

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 ≅ 68, 232, 272 e 293°C indicando perda de água e decomposição do precursor até 300°C.

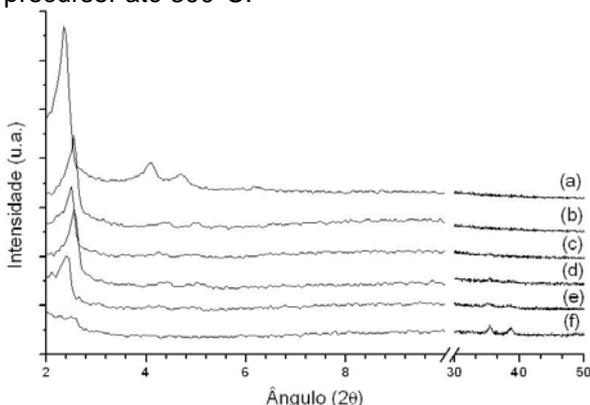


Figura1. Difratomogramas da MCM-41 (a) e de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com: 2 (b), 5 (c), 10 (d), 15 (e), 25% em massa (f), calcinados em 300°C/6h.

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<2θ<10) o que sugere que o suporte está coberto pelos óxidos. Também possui duas reflexões em 2θ = 35,5 e 38,7° 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.

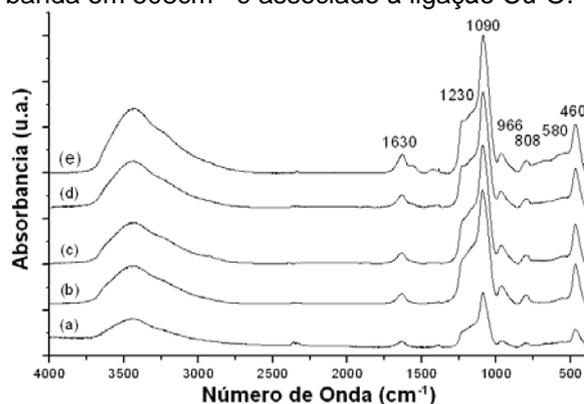


Figura2. FTIR de CuO/Nb₂O₅/MCM-41 com: 2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 25% (e), calcinado 300°C/6h.

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**.

Oxidação de Material Particulado Catalisada por Polioxometalatos do tipo $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}_y\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

Joicy S. Dos Santos (IC), Filipe A. C. Garcia (IC), Claudinei F. De Oliveira (PG), Sílvia C. L. Dias (PQ), José A. Dias (PQ).

Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Catálise, Campus Darcy Ribeiro - Asa Norte, c.p. 04478, Brasília-DF, 70904-970; E-mail: joicy_santamalvina@hotmail.com

Palavras Chave: Material Particulado, Heteropoliácidos.

Introdução

Motores a diesel emitem grande quantidade de material particulado, causador da chamada névoa fotoquímica.¹ É um material multicomponente complexo, que consiste principalmente de partículas carbônicas de fuligem e também compostos moleculares menores, que são normalmente tóxicos. Uma abordagem alternativa para o controle de emissão de diesel é adotar a conversão catalítica desse material a outros não tóxicos como CO_2 e H_2O .²

O objetivo deste trabalho é estudar a eficácia de sais mistos derivados do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (aqui chamado de H_3PW) na oxidação do material particulado de diesel.

Resultados e Discussão

Os sais foram preparados por troca iônica a partir da solução de H_3PW (Aldrich) com quantidades estequiométricas de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Vetec) e $\text{Cs}_2(\text{CO}_3)$ (Aldrich) nas substituições dos hidrogênios do ácido, formando os compostos $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. Os carbonatos foram secos a vácuo por 2h antes da preparação das soluções e misturados a solução do ácido com volumes correspondentes as estequiometrias desejadas, a uma taxa de adição de 1 mL min^{-1} sob agitação constante. Ao final das adições, as amostras foram mantidas em repouso por 12h e posteriormente evaporadas a 40°C até a secura.

A combustão do particulado foi simulada a partir do estudo das curvas de DTG (Fig 1). O máximo das curvas pode ser relacionado ao processo oxidativo no qual através da comparação com o máximo da curva sem catalisador, podemos avaliar a performance dos catalisadores. A atividade catalítica dos sais foi avaliada com um particulado padrão (Printex U, obtido da Degussa). As amostras foram preparadas numa proporção de 1:20 fuligem:catalisador, misturadas e pulverizadas num almofariz para assegurar que as partículas de ambos materiais ficassem bem unidas.

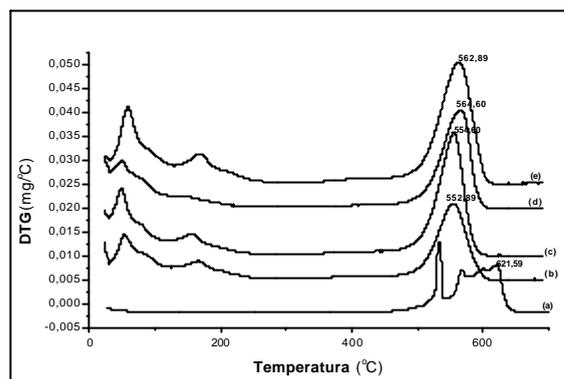


Figura 1. Curvas de DTG de: (a) Printex U e Printex U misturado com: $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{Cs}_2\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (b); $(\text{NH}_4)_1\text{Cs}_{1,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (c); $(\text{NH}_4)_{1,5}\text{Cs}_1\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (d); $(\text{NH}_4)_2\text{Cs}_{0,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (e).

As curvas de DTG mostram que todos os sais são ativos no abaixamento da temperatura de oxidação da fuligem e que sua capacidade catalítica varia conforme a quantidade de íons Cs^+ , sendo mais efetivo quanto maior o coeficiente estequiométrico deste íon. Dessa forma pode-se deduzir que a atividade catalítica do sal está diretamente relacionada à quantidade de Cs em cada polioxometalato.

Conclusões

Os sais mistos de HPW mostraram boa atividade catalítica na oxidação do material particulado apresentando uma diminuição da temperatura de oxidação em relação ao material puro. Dos quatro sais analisados, os que apresentaram melhor atividade catalítica contêm a maior quantidade de Cs^+ .

Agradecimentos

IQ/UnB, FiNATEC, FAPDF/SCDT/CNPq, CNPq.

¹ Fino, D. e Specchia, V., C. Eng. Sci. **2004**, 59, 4825.

² Harrison, P. G.; Ball, I. K.; Daniell, W.; et al., Eng. Sci. **2003**, 95, 47.

³ An, H.; Kilroy, C. e McGinn, P. J., Catal. Today **2004**, 98, 423.

E agora, José?

A festa acabou,
a luz apagou,
o povo sumiu,
a noite esfriou,
e agora, José ?
e agora, você ?
você que é sem nome,
que zomba dos outros,
você que faz versos,
que ama protesta,
e agora, José ?

Está sem mulher,
está sem discurso,
está sem carinho,
já não pode beber,
já não pode fumar,
cuspir já não pode,
a noite esfriou,
o dia não veio,
o bonde não veio,
o riso não veio,
não veio a utopia
e tudo acabou
e tudo fugiu
e tudo mofou,
e agora, José ?

E agora, José ?
Sua doce palavra,
seu instante de febre,
sua gula e jejum,
sua biblioteca,
sua lavra de ouro,

seu terno de vidro,
sua incoerência,
seu ódio - e agora ?

Com a chave na mão
quer abrir a porta,
não existe porta;
quer morrer no mar,
mas o mar secou;
quer ir para Minas,
Minas não há mais.
José, e agora ?

Se você gritasse,
se você gemesse,
se você tocasse
a valsa vienense,
se você dormisse,
se você cansasse,
se você morresse...
Mas você não morre,
você é duro, José !

Sozinho no escuro
qual bicho-do-mato,
sem teogonia,
sem parede nua
para se encostar,
sem cavalo preto
que fuja a galope,
você marcha, José !
José, pra onde ?

Carlos Drummond de Andrade