

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

TESE DE DOUTORADO

**Utilização dos Catalisadores Zeolíticos
Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na Decomposição dos Óxidos
de Nitrogênio**

Artur José Santos Mascarenhas

Orientadora: Profa. Heloise de Oliveira Pastore

Campinas – SP

2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	<u>3</u>
Nº CHAMADA	<u>Unicamp</u>
	<u>M373u</u>
V	EX
TOMBO BC	<u>58644</u>
PROC.	<u>16-117-04</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>11,00</u>
DATA	<u>23-06-04</u>
Nº CPD	

CM00198308-1

Bibid: 317474

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

M373u

Mascarenhas, Artur José Santos.

Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio / Artur José Santos Mascarenhas. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Heloise de Oliveira Pastore.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Zeólito MCM-22. 2. Síntese hidrotérmica.
3. Decomposição de N₂O. 4. Decomposição de NO. I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedicatória

À minha querida mãe, **María Lúcia Santos**, que partiu levando sua luz para outras esferas...

Ao meu pai, **Joaquim Mascarenhas Sales**, pela força e estímulo constante.

Ao **Mestre Jesus**, amigo incondicional de minha vida.

Ao **Pai**, inteligência suprema e causa primária de todas as coisas, sem o qual nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração de muitas pessoas. Gostaria de expressar a minha profunda gratidão a todos aqueles que participaram comigo nesta jornada:

À Profa. Dra. **Heloise de Oliveira Pastore (Lolly)**, pela orientação e pela amizade desenvolvida ao longo dos anos de trabalho.

À Profa. Dra. **Heloyza Martins Carvalho Andrade**, da Universidade Federal da Bahia, pela co-orientação e excelente acolhida durante os experimentos catalíticos e de redução termoprogramada executados em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. **Leonardo Marchese**, da Università del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”, Alessandria, Itália, e seus alunos **Alberto Frache, Marcella Cadoni, Chiara e Giorgio** pela colaboração na caracterização espectroscópica dos catalisadores Cu-MCM-22 e pela maravilhosa acolhida durante minha estada na Itália.

À Profa. Dra. **Maria do Carmo Rangel**, pelos experimentos de redução termoprogramada realizadas em seu laboratório.

Ao Prof. Dr. **Edson Corrêa da Silva**, IFGW-UNICAMP, pelos espectros de ESR e discussão dos resultados.

Aos companheiros do GPMMM (Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas): **Marilene, Nancy, Ana Lúcia, Carolina, Tereza, Gustavo, Ângela, Sílvia, Juan, Silviane e Elem**.

À **Erica Cristina de Oliveira**, pela amizade profunda desenvolvida durante este período.

A **Marcelo Munsignatti**, técnico de laboratório e amigo leal.

A **Maurício Assugeni**, membro *honoris causa* do GPMMM e amigo do peito.

Aos companheiros de laboratório: **Ricardo, Silvana, José Daniel, Ivan, Kai, Vanderlei, Antônio, Rita, Denise, Roberto**, etc.

À **Raquel Miller**, técnica da difração de raios-X, amiga e cúmplice.

À **Maria Helena**, técnica do XRF e do ICP-AES, amiga e conselheira.

Aos técnicos do IQ-UNICAMP: **Cássia, Daniel, Renata, Lúcia, Luciane, Sônia, Márcia**, entre outros.

Ao Prof. Dr. **Celso Davanzo**, pela discussão dos espectros de infravermelho e excelentes contribuições nos exames de qualificação geral e de área.

À **Rosenira Serpa da Cruz**, amiga de longas datas e arauto na minha vida profissional.

Ao Prof. Dr. **Ulf Schuchardt**, seus alunos: **Malu, Guerreiro, Axé, ET, Atropelo, Pedro, Dalmo, Pipoca**, etc. e técnicos **Valquíria e Carlinhos**.

Ao Prof. **Oswaldo Alves** e seus alunos: **Ledjane, Alexilda, Iara, Célia, Ítalo, Carla, Pedro, Marcela, Bujiu, Odair**, etc.

À Profa. Dra. **Regina Buffon**.

À Profa. Dra. **Inês Valéria** e alunos: **Nádia, Luís, Simone**, etc.

À Profa. Dra. **Inês Joekes** e alunos: **Euler, Nádia, Maria Alice, Atilio**, etc.

Aos amigos e companheiros do LABCAT, do IQ-UFBA: **Tânia, Rosemário, Paulo Henrique, Angélica, Walter, Eliseu, Pimentel, Lúcia, Dôra, Eric, Roberto, Denise, Ana Cecília, Olivalter, Magno, Ednaldo, Fábio, Jessília e Janaína**.

Aos companheiros da Pensão Mizosoe: **Juan, Pedro, Alexandre, Carlos, Diego, Paulo, Maristela, Fábio, Paola, Adriana, Rodrigo, Conceição, Elisângela, Clarice, Vanessa, Henrique, Teógenes, Eudemário, Irênio, Arismar, Tarciana, André** e, porque não, **Lucas e Rogério “Vegetal”**.

Aos proprietários da Pensão Mizosoe: **Ruy e Nilza Mizosoe**, pela amizade e amparo.

Aos meus familiares: **Joaquim (pai), Maria Lúcia (mãe), Elizabeth, Rose, Nêi, Joane (irmãos), Elisângela, Márcio, Cíntia, Thom, Nathália, Lucas, Mariana, Larissa, Madu e Carlos Victor (sobrinhos), Dilaila (cunhada)**, por terem sabido silenciar a saudade com amor, carinho e muito afeto.

Aos amigos da **Sociedade de Educação Espírita da Bahia**, pela compreensão, amizade e apoio espiritual, em especial aos amigos **Miréia, Ariston, Marcelo e Fernando**, que estiveram em contato telefônico e eletrônico comigo durante todo o tempo que morei em Campinas.

Aos que chegaram de última hora: **Maristela, Joeli e Claudinho**, pois “os últimos serão os primeiros”...

À **CAPES** – Comissão de Aperfeiçoamento do Pessoal do Ensino Superior, pela bolsa de estudos nos primeiros meses de doutorado.

À FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo, pela bolsa de estudos e reserva técnica (Processo 98/01262-7).

Currículo Acadêmico

Formação

1998 – 2004

Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP

Doutorado em Química Inorgânica

Título: “Utilização dos Catalisadores Zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na Decomposição dos Óxidos de Nitrogênio”

1995 – 1997

Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA

Mestrado em Química Inorgânica.

Título da Tese: “Influência da Presença de O₂, H₂O, NO, CO, CO₂, CH₄ e SO₂ sobre a Atividade de Catalisadores Cu-ZSM-5 na Decomposição do Óxido Nitroso”

1990 – 1994

Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA

Bacharelado em Química.

Publicações em periódicos

1. FRACHE, A.; CADONI, M.; BISIO, C.; MARCHESI, L.; **MASCARENHAS, A. J. S.**; PASTORE, H.; NO and CO Adsorption on Over-Exchanged Cu-MCM-22: A FTIR Study. *Langmuir* 18 (2002) 6875.
2. **MASCARENHAS, A. J. S.**; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; Peneiras Moleculares: Selecionando Moléculas por seu Tamanho. *Química Nova na Escola – Cadernos Temáticos: Novos Materiais*, 2 (2001) 25.
3. **MASCARENHAS, A. J. S.**; ANDRADE, H. M. C.; PASTORE, H. O.; Transition Metal Exchanged-MCM-22 Catalysts for N₂O Decomposition. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135 (2001) 322.
4. MUNSIGNATTI, M.; **MASCARENHAS, A. J. S.**; MARQUES, A. L. S.; PASTORE, H. O.; Magadiite-Intercalated MCM-22. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135 (2001) CD.
5. PASTORE, H. O.; Munsignatti, M.; **MASCARENHAS, A. J. S.**; One-step Synthesis of Alkyltrimethylammonium-Intercalated Magadiite. *Clays and Clay Minerals*, 48 (2000) 3483.
6. **MASCARENHAS, A. J. S.**; ANDRADE, H. M. C.; Effects of Additional Gases on the Catalytic Decomposition of N₂O over Cu-ZSM-5. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 64(2) (1998) 215.
7. CRUZ, R. S. da; **MASCARENHAS, A. J. S.**; ANDRADE, H. M. C.; Co-ZSM-5 Catalysts for N₂O Decomposition. *Applied Catalysis. B: 18* (1998) 223.

Estágios no Exterior

01/Jul – 28/Jul/2001

Alessandria – Itália

Università del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”

Dipartimento di Scienze e Technologie Avanzate

Participações em Congressos

2003

25^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas – MG

- “Estabilidade Hidrotérmica de Catalisadores Cu-MCM-22 na Decomposição de N₂O”

- “Oxidação de Tolueno com N_2O sobre Montmorilonitas Regionais Pilarizadas com Óxido de Ferro”

2002

2nd International FEZA Conference, Taormina, Itália

- “Spectroscopic and Catalytic Studies on Cu-MCM-22: Effect of Copper Loading”

25^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas – MG

- “Decomposição de NO sobre catalisadores Cu-MCM-22”
- “Utilização de Carvão Ativado como Suporte para Catalisadores na Decomposição de N_2O ”

2001

International Catalysis Workshop for Young Scientists, Beijing – China

- “Optimized Conditions for Preparing High Loading Cu-MCM-22 Zeolite. Spectroscopic and Catalytic Studies”

13th International Zeolite Conference, Montpellier – França

- “Transition Metal Exchanged-MCM-22 for N_2O Decomposition”.
- “Magadiite-intercalated MCM-22”.

24^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas – MG

- “Estudos de Adsorção de NO e CO sobre Cu-MCM-22”.
- “Utilização de Aminas Cíclicas e Heterocíclicas na Obtenção de Zeólitos”.

2000

CBCiMat – Congresso Brasileiro em Ciências dos Materiais

São Pedro – SP

- “Novas Rotas de Síntese para Aluminofosfatos e Magnesoaluminofosfatos Mesoporosos”.

23^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas – MG

- “Estudos de Parâmetros Reacionais na Síntese Estática do Zeólito MCM-22”.

1999

10^o. Congresso Brasileiro de Catálise – Instituto Brasileiro do Petróleo, Salvador – BA

- “Decomposição de N_2O sobre Catalisadores Cu- e Co-MCM-22” (apresentação oral)

22^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas – MG

- “Síntese e Caracterização de HMTA-ZSM-39”.

1998

21^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Poços de Caldas – MG

- “Decomposição Simultânea de Óxido Nitroso (N_2O) e Óxido Nítrico (NO) sobre Catalisadores Cu-ZSM-5”.

2002

Universidade Federal da Bahia, Salvador –BA

Seleção para professor substituto no Departamento de Química Geral e Inorgânica (20 horas)

1997

Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA

Seleção para professor substituto no Departamento de Físico-Química (20 horas)

Participações em Concursos

RESUMO

O zeólito MCM-22 é um material relativamente novo, que apresenta em sua estrutura dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al): um dos sistemas de canais é formado por canais senoidais bidimensionais ($4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$), semelhantes aos encontrados no zeólito ZSM-5; o outro sistema é formado pelo empilhamento de supercavidades ($7,1 \times 18,2 \text{ \AA}$). Como os catalisadores M-ZSM-5 são muito ativos no abatimento de N_2O e NO_x , esta semelhança sugere que o MCM-22 também seja um catalisador muito ativo.

A síntese do zeólito MCM-22 foi estudada, visando a obtenção de materiais com razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 30, 50$ e 80 , em sínteses estáticas (não-agitadas) e dinâmicas (agitadas). A obtenção do MCM-22 por sínteses estáticas é possível nas três razões, mas nas razões molares $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ e 80 , é imprescindível a diminuição da alcalinidade, visando evitar a formação de silicatos lamelares, tais como a magadiíta e a quenaiíta. Para sínteses dinâmicas, só foi possível obter o zeólito MCM-22 com razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 30$, usando-se aluminato de sódio como fonte de alumínio. Os materiais apresentam características físico-químicas semelhantes, com pequenas variações devidas às diferentes razões molares SiO_2/Al_2O_3 , mas importantes variações na morfologia dos cristalitos.

Materiais obtidos por síntese dinâmica foram trocados com Fe^{3+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} , apresentando alta atividade na decomposição de óxido nitroso (N_2O). O catalisador mais ativo, Cu-MCM-22, foi investigado quanto ao efeito do grau de troca iônica, do tipo de pré-tratamento na decomposição dos contra-íons, da presença de O_2 e H_2O nos afluentes reacionais. O catalisador com 143% ($Cu/Al = 0,72$) de troca, tratado em O_2 , apresentou atividade e estabilidade hidrotérmica comparáveis às do Cu-ZSM-5.

Os catalisadores Cu-MCM-22 também foram investigados na decomposição de óxido nítrico (NO) e comparados ao Cu-ZSM-5, mostrando-se mais ativo apenas em temperaturas inferiores a 623 K . O desempenho catalítico em ambas as reações foi correlacionado às espécies de cobre identificadas por TPR- H_2 , FTIR – CO e FTIR – NO. O mecanismo da decomposição de NO sobre Cu-MCM-22 parece ser diferente daqueles propostos para o zeólito Cu-ZSM-5.

ABSTRACT

Zeolite MCM-22 is a relatively new material, whose peculiar structure consists of two independent channel systems, both accessed by 10-membered ring windows. One of the channel systems comprises bidimensional sinusoidal channels of 10MR, very similar to that found in ZSM-5 zeolite. The other system is composed of supercavities of 12MR, whose inner diameter and height are respectively of 7.1 and 18.2 Å. The similarities between MCM-22 and ZSM-5 suggest that transition metal exchanged MCM-22 should be very active in the N₂O and NO_x abatement.

Synthesis of MCM-22 was studied, in view of obtaining materials with SiO₂/Al₂O₃ = 30, 50 and 80, both in static and stirred crystallizations. Static conditions produce MCM-22 in the three reported SiO₂/Al₂O₃ ratios, but the decrease of OH⁻/SiO₂ and Na⁺/SiO₂ ratios is necessary to produce the samples with SiO₂/Al₂O₃ = 50 and 80, thus avoiding the formation of lamellar silicates, like magadiite and kenyaite. For stirred conditions, MCM-22 can be obtained only for SiO₂/Al₂O₃ = 30, when sodium aluminate is used as aluminum source. These materials have shown similar physical-chemistry characteristics, with small variations due to the different SiO₂/Al₂O₃ ratios, but very different crystallite morphology depending on the crystallization conditions.

Stirred materials were cation exchanged with Fe³⁺, Co²⁺ or Cu²⁺, presenting high activities in nitrous oxide decomposition. The most active catalyst, Cu-MCM-22, was further investigated to determine the effects of cation exchange levels, type of pretreatment used to eliminate counterions, presence of oxygen and water vapor during the catalytic reaction. Cu-MCM-22 with 143% cation exchange level, pretreated in oxygen, has shown activity and hydrothermal stability comparable to those presented by over-exchanged Cu-ZSM-5 catalysts.

Cu-MCM-22 were also tested in the nitric oxide decomposition and compared to Cu-ZSM-5, showing higher activities only at temperatures below 623 K. The catalytic behaviour, in both reactions, were correlated to the copper species identified by TPR-H₂, FTIR – CO and FTIR – NO. The mechanism of nitric oxide decomposition over Cu-MCM-22 catalysts seems to be different of those proposed to Cu-ZSM-5 catalysts.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	xxiii
ÍNDICE DE TABELAS	xxxv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxxvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O ZEÓLITO MCM-22 E SUA ESTRUTURA	3
1.1.1. Simetria da Estrutura MWW	5
1.2. ESTRUTURAS ISOMÓRFICAS	7
1.2.1. Zeólito PSH-3	7
1.2.2. Zeólito SSZ-25	8
1.2.3. ITQ-1: O Isomorfo Silícico do MCM-22	10
1.2.4. O Borossilicato ERB-1	12
1.2.5. O Zeólito MCM-49: Estrutura 3D Completa	12
1.3. MATERIAIS DERIVADOS DO MCM-22	14
1.4. SÍNTESE DO MCM-22: ESTADO DA ARTE	18
1.5. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ZEÓLITO MCM-22	30
1.5.1. Propriedades Adsorptivas e Difusivas	30
1.5.2. Simulações Computacionais da Adsorção e Difusão	32
1.5.3. Propriedades Ácidas do Zeólito MCM-22	35
1.5.3.1. Dessorção Termoprogramada de Amônia	35
1.5.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	36
1.5.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	39
1.5.4. Morfologia dos Cristais de MCM-22	41
1.5.5. Propriedades de Troca Iônica	43
1.6. APLICAÇÕES EM CATÁLISE – ESTADO DA ARTE	45
1.6.1. Catálise Ácida	47
1.6.2. Catálise Bifuncional	52
1.6.3. Catálise Redox	54
1.6.4. Comportamento Catalítico dos Materiais Derivados do MCM-22.	55
1.7. CATÁLISE AMBIENTAL	56

1.7.1. Óxidos de Nitrogênio e Química Atmosférica	56
1.7.2. Tecnologias para Eliminação dos Óxidos de Nitrogênio	59
1.7.3. Decomposição Catalítica dos Óxidos Nítrico e Nitroso	60
1.7.3.1. Decomposição de NO _x	60
1.7.3.2. Decomposição de Óxido Nitroso (N ₂ O)	62
1.7.3.3. Cu-MCM-22: Um Catalisador Viável?	63
2. OBJETIVOS	65
3. PARTE EXPERIMENTAL	66
Parte I – Estudos em Síntese	66
3.1. SÍNTESE DE MCM-22	66
3.1.1. Estudos Preliminares	66
3.1.1.1. Método MCM-22	66
3.1.1.2. Método PSH-3	67
3.1.1.3. Método MCM-22 Sistematizado	68
3.1.2. Estudo de Parâmetros Reacionais na Síntese Estática de MCM-22	69
3.1.3. Estudo de Parâmetros Reacionais na Síntese Dinâmica de MCM-22	69
3.1.4. Calcinação das amostras	70
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	70
3.2.1. Difratomia de Raios-X (XRD)	70
3.2.2. Análise Elementar (ICP-AES) e Área Específica (BET)	71
3.2.3. Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)	71
3.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	71
3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	72
Parte II – Estudos em Catálise	86
3.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	86
3.3.1. Catalisadores Fe-, Co- e Cu-MCM-22	86
3.3.2. Catalisadores Cu-MCM-22 com Diferentes Graus de Troca Iônica	87
3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	88

3.4.1. Análise Elementar (ICP-AES)	88
3.4.2. Área Específica (BET)	88
3.4.3. Difractometria de Raios-X (XRD)	88
3.4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	89
3.4.5. Redução Termoprogramada (TPR)	89
3.4.6. Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)	89
3.4.7. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	89
3.4.8. Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)	90
3.4.9. Adsorção de NO e CO sobre os Catalisadores Cu-MCM-22	90
3.5. TESTES CATALÍTICOS	91
3.5.1. Decomposição de Óxido Nitroso (N ₂ O)	91
3.5.2. Decomposição de Óxido Nítrico (NO)	92
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
Parte I – Estudos em Síntese	93
4.1. Síntese de MCM-22	93
4.1.1. Estudos Preliminares	93
4.1.1.1. Método MCM-22	93
4.1.1.2. Método PSH-3	100
4.1.1.3. Método MCM-22 sistematizado	101
4.1.2. Estudo de parâmetros reacionais na síntese estática de MCM-22	102
4.1.3. Estudo de parâmetros reacionais na síntese dinâmica de MCM-22	112
4.2. Caracterização dos Materiais	115
4.2.1. Difractometria de Raios-X (XRD)	115
4.2.2. Análise Elementar (ICP – AES) e Área Específica (BET)	119
4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	120
4.2.4. Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)	122
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	126
Parte II – Estudos em Catálise	129
4.3. Catalisadores Fe-, Co- e Cu-MCM-22	129

4.3.1. Preparação e Caracterização	129
4.3.1.1. Difratometria de raios-X (XRD)	129
4.3.1.2. Análise Elementar (ICP-AES) e Área Específica (BET)	130
4.3.1.3. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	131
4.3.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹ Si	132
4.3.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ²⁷ Al	134
4.3.1.6. Redução Termoprogramada (TPR)	135
4.3.2. Testes catalíticos: Decomposição de Óxido Nitroso (N ₂ O)	138
4.4. Catalisadores Cu-MCM-22	142
4.4.1. Preparação e Caracterização	143
4.4.1.1. Redução Termoprogramada	144
4.4.2. Caracterização Espectroscópica dos Catalisadores Cu-MCM-22	149
4.4.2.1. Adsorção de CO a temperatura ambiente	149
4.4.2.2. Adsorção de NO a temperatura ambiente	154
4.4.2.2.1. Efeito do grau de troca iônica	156
4.4.2.2.2. Efeito do pré-tratamento para eliminação dos íons nitrato	157
4.4.2.2.3. Comparação com Cu(200)-ZSM-5	159
4.4.2.3. Adsorção de NO a temperatura do nitrogênio líquido	163
4.4.3. Testes Catalíticos na Decomposição de N ₂ O	167
4.4.3.1. Efeito do grau de troca iônica	167
4.4.3.2. Influência da estrutura zeolítica	168
4.4.3.3. Efeito do pré-tratamento para eliminação de íons nitrato	170
4.4.3.4. Efeito da presença de excesso de oxigênio	173
4.4.3.5. Efeito da presença de excesso de oxigênio e vapor d'água	177
4.4.3.6. Estabilidade em condições hidrotérmicas	180

4.4.4. Testes Catalíticos na Decomposição de NO	183
4.4.4.1. Efeito do grau de troca iônica	183
4.4.4.2. Efeito da presença de excesso de oxigênio	188
4.4.4.3. Efeito da presença de excesso de oxigênio e vapor d'água	189
5. CONCLUSÕES	191
6. SUGESTÕES	194
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	195
Anexo I – Catalisadores Excessivamente Trocados	216
Anexo II – Princípios de ESR (Ressonância de Spin Eletrônico)	219
Anexo III – Equação de Antoine (uso do saturador)	233
Anexo IV – Cálculo da Atividade Catalítica	234
Anexo V – Caracterização da amostra Cu(200)-ZSM-5	236

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da hexametilenoimina (HMI), o direcionador da estrutura do zeólito MCM-22. Os números 1, 2 e 3 indicam os átomos de carbono quimicamente distintos por RMN de ^{13}C . 3

Figura 2: Representação esquemática da estrutura MWW: (A) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si, (B) a grande cavidade MWW, que está no centro da representação A e (C) a pequena cavidade $\{4^35^66^3[4^3]\}$ indicando os sítios T cristalograficamente distintos. Os átomos de oxigênio foram omitidos por motivos de clareza [17]. 4

Figura 3: Cavidade $[4^35^66^3]$, dodecasil – 1H (a) e cavidade $\{4^35^66^3[4^3]\}$, constituinte da estrutura MWW (b) [21]. 6

Figura 4: Difrátogramas de raios-X dos zeólitos: a) PSH-3 [24] e b) MCM-22 [14], de acordo suas respectivas patentes. 7

Figura 5: Estruturas dos cátions trimetiladamantanamônio: a. N,N,N – trimetil – 1 – adamantanamônio e b. N,N,N – trimetil – 2 – adamantanamônio. 9

Figura 6: Difrátogramas de raios-X característicos dos zeólitos: a. SSZ-25 [27] e b. MCM-22 [14], de acordo as suas patentes. 9

Figura 7: Difrátogramas de raio-X [17] das amostras MCM-22, SSZ-25, (TMAda⁺)ITQ-1 e (TMAda⁺ + HMI)ITQ-1 (de baixo para cima): (a) amostras recém sintetizadas e (b) amostras calcinadas. 11

Figura 8: Comparação entre os difratogramas de raio-X dos zeólitos MCM-22 e MCM-49: a. MCM-22 recém-sintetizada; b. MCM-49 recém sintetizada e c. MCM-22 ou MCM-49 calcinadas [37]. 14

Figura 9: Difratoogramas de raio-X na conversão de MCM-22 a MCM-36 [43]: a. MCM-22 recém sintetizado; b. MCM-22 calcinado; c. MCM-22 intercalado com CTAOH e d. MCM-36 (amostra c pilarizada com TEOS). 16

Figura 10: Representação esquemática da preparação de novos materiais a partir do precursor MCM-22 [45]. Os círculos amarelos indicam a hexametilenoimina no interior dos poros. As elipses vermelhas representam os cátions CTA^+ usados no intumescimento do MCM-22. Os retângulos cinza representam os pilares de sílica formados após a adição de TEOS e subsequente hidrólise. 17

Figura 11: Ilustração esquemática de uma lamela de MCM-22, mostrando as supercavidades superficiais e as janelas de acesso aos canais senoidais [16]. 17

Figura 12: Sensibilidade da cristalização de MCM-22 à composição do gel de síntese em termos da fração molar de Al e HMI. Dados para as preparações de ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-35 foram incluídos para comparação [56]. 19

Figura 13: Cinética de cristalização do MCM-22 (ou MCM-49?) na presença de sementes. Difratoogramas de raio-X das amostras recém-sintetizadas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ [56]. 21

Figura 14: Nuvens de benzeno determinadas pelo Grande Canônico Monte Carlo, mostrando os sítios na estrutura MWW ao longo do eixo z [84]. 34

Figura 15: Sítios de troca iônica possíveis no zeólito MCM-22 e suas designações [52]. 43

Figura 16: Estrutura da cavidade MWW na estrutura do zeólito MCM-22, mostrando as localizações dos sítios de troca iônica [53]. 45

Figura 17: (a) Projeção da estrutura MWW no plano (001) e (b) Representação esquemática da projeção na direção [001] em $z = \frac{1}{2}$, mostrando os canais senoidais do zeólito MCM-22 e os possíveis caminhos difusionais [16]. 46

Figura 18: Orientação da 4-terc-butilcicloexanona na supercavidade MWW. As setas indicam, respectivamente, o sítio de alumínio preferencial para a adsorção da cetona e o átomo de oxigênio da carbonila cetônica [103]. 51

Figura 19: Esquema experimental do reator tubular de fluxo contínuo usado nos experimentos de decomposição catalítica de N_2O e NO . 91

Figura 20: Difratogramas das amostras preparadas por tratamento hidrotérmico dinâmico: 1) Amostra preparada com aluminato de sódio, AJ005, $SiO_2/Al_2O_3 = 30$; 2) Amostras preparadas com nitrato de alumínio: a) AJ077, $SiO_2/Al_2O_3 = 30$, b) AJ084, $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ e c) AJ088, $SiO_2/Al_2O_3 = 80$. Os picos assinalados com **M** são característicos da magadiíta e os picos assinalados com **Q** são típicos do α -quartzo. 95

Figura 21: Sínteses de MCM-22 com razões $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ e 80 , usando $TMA^+/SiO_2 = 0,10$: a) tratamento hidrotérmico estático; b) tratamento hidrotérmico dinâmico. Os picos assinalados com **Q** são típicos do α -quartzo, com **F** os picos da ferrierita, com **M** os picos de magadiíta e com **K** os picos da queniaíta. 98

Figura 22: Difratograma característico do zeólito NU-1/RUB-10, preparado usando TMAOH como direcionador (amostra AJ087). 98

Figura 23: MCM-22 ($SiO_2/Al_2O_3 = 50$) contaminada com α -quartzo resultante da cristalização de géis preparadas com $Na/SiO_2 = 0,20$. Os picos assinalados com **Q** são referentes ao α -quartzo. 100

Figura 24: Difratoograma de raios-X de mordenita, contaminada por α -quartzo, sintetizada pelo método PSH-3 ou usando silicato de sódio coloidal e nitrato de alumínio como fontes de silício e alumínio, respectivamente. Os picos de α -quartzo estão marcados com Q. 101

Figura 25: Difratoogramas das amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, nitrato de alumínio e envelhecimento a 333 K, em vários tempos de tratamento hidrotérmico: a) AJ146 - 10 dias, b) AJ147 - 15 dias e c) AJ121 - 28 dias. 104

Figura 26: Difratoogramas das amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, nitrato de alumínio e envelhecimento a 298 K, em vários tempos de tratamento hidrotérmico: a) AJ128 - 10 dias, b) AJ129 - 15 dias, c) AJ130 - 28 dias e d) ferrierita preparada em laboratório. 105

Figura 27: Difratoogramas das amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, aluminato de sódio, envelhecimento a 298 K (A) ou a 333 K (B), em vários tempos de tratamento hidrotérmico: a) 10 dias, b) 15 dias e c) 28 dias. O sinal * indica os picos de quartzo e ∇ indica os picos da ferrierita. 106

Figura 28: (A) Difratoogramas de raios-X de amostras preparadas neste trabalho: a. MCM-22 puro; b. MCM-22 contaminado por ferrierita; c. MCM-22 contaminado por queniaíta e d. MCM-22 contaminado por magadiíta e α -quartzo. (B) Difratoogramas de raios-X dos padrões das fases contaminantes. 107

Figura 29: Influência da alcalinidade na síntese do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$: a. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,10$ (AJ257); b. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,15$ (AJ267); c. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,20$ (AJ255) e d. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,30$ (AJ252). O símbolo * indica os picos distintivos da contaminação por queniaíta. 108

Figura 30: Influência da alcalinidade na síntese do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$: a. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,10$ (AJ258); b. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,15$ (AJ270); c. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,20$ (AJ256) e d. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,30$ (AJ253). Os picos distintivos da contaminação por queniaíta e magadiíta estão marcados com K e M, respectivamente. 109

Figura 31: Influência do tempo de tratamento hidrotérmico na síntese de MCM-22: (A) com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,20$: a. 10 dias (AJ255); b. 12 dias (AJ289) e c. 15 dias (AJ281). (B) com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,10$: a. 10 dias (AJ258); b. 15 dias (AJ265) e c. 18 dias (AJ298). O símbolo (★) indica os picos distintivos da contaminação por queniaíta. 110

Figura 32: Influência do tempo de tratamento hidrotérmico na síntese de MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,15$: a. 10 dias (AJ270) e b. 12 dias (AJ282). 111

Figura 33: Difratoograma de raios-X: (a) amostra padrão de MCM-22, contaminada por magadiíta (AJ160), obtida por cristalização em sistema agitado de gel preparado com NaAlO_2 e envelhecido a 298 K; (b) magadiíta pura, preparada em laboratório. 113

Figura 34: Difratogramas de raios-X de amostras de MCM-22 contaminadas por magadiíta (1) e magadiíta preparada no laboratório (2): a. antes da calcinação; b. depois de calcinação. 114

Figura 35: Difratogramas de raios-X das amostras recém-sintetizadas do zeólito MCM-22 obtidas por síntese estática: a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) e c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$). 115

Figura 36: Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas do zeólito MCM-22 obtidas por síntese estática: a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) e c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$). 117

Figura 37: Difratogramas de raios-X de amostras do zeólito MCM-22 recém-sintetizadas (1) e calcinadas (2), com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, obtidas por diferentes tratamentos hidrotérmicos: a. estático (AJ128) e b. dinâmico (AJ005). 118

Figura 38: Espectros na região do infravermelho das amostras recém-sintetizadas (A) e calcinadas (B): a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$); c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) e d. AJ005 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). 121

Figura 39: Curvas TG e DTG para as amostras de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$: (a) AJ128 e (b) AJ005 recém-sintetizadas, obtidas com taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de argônio. 122

Figura 40: Termogravimetria derivativa das amostras: a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) e c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$). 124

Figura 41: Micrografia de varredura eletrônica para amostra do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparada por tratamento hidrotérmico dinâmico, com aumento de: (A) 5000 vezes e (B) 20000 vezes. 126

Figura 42: Micrografia de varredura eletrônica para amostra do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparada por tratamento hidrotérmico estático, com aumento de: a) 1500 vezes e b) 3500 vezes. 128

Figura 43: Difratogramas de raios-X dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22. 129

Figura 44: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22. 131

Figura 45: Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22. 133

Figura 46: Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22. 134

Figura 47: Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores MCM-22: B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22. 136

Figura 48: Curvas de atividade versus temperatura na decomposição de N_2O , na ausência e na presença de oxigênio. GHSV = 45000 h^{-1} , 0,5% N_2O e 7% O_2 em hélio. ■, N_2O sobre Cu-MCM-22; □, $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ sobre Cu-MCM-22; ▲, N_2O sobre Co-MCM-22; △, $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ sobre Co-MCM-22; ●, N_2O sobre Fe-MCM-22; ○, $\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$ sobre Fe-MCM-22; ✕, N_2O sobre Na-MCM-22. 139

Figura 49: Espectro ESR para as amostras: B. Na-MCM-22 calcinada; E. Fe-MCM-22 antes do teste e E*. Fe-MCM-22 depois do teste catalítico em presença de N_2O . 142

Figura 50: Difratogramas de raios-X das amostras Cu-MCM-22: A. MCM-22 recém-sintetizada; B. MCM-22 calcinada; C. Cu(50)-MCM-22; D. Cu(100)-MCM-22; E. Cu(150)-MCM-22 e F. Cu(200)-MCM-22. 144

Figura 51: Perfis de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores Cu-MCM-22, tratados a 773 K sob argônio: A. Cu(50)-MCM-22; B. Cu(100)-MCM-22; C. Cu(150)-MCM-22; D. Cu(200)-MCM-22 e E. Cu(200)-ZSM-5. 145

Figura 52: Perfis de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores Cu-MCM-22, tratados a 773 K sob oxigênio: A. Cu(50)-MCM-22; B. Cu(100)-MCM-22; C. Cu(150)-MCM-22 e D. Cu(200)-MCM-22. 147

Figura 53: Espectros na região do infravermelho de CO adsorvido a temperatura ambiente sobre a amostra Cu(200)-MCM-22 tratada em O₂ (curva 1, p_{CO} = 35 Torr, curva 14, sob vácuo, pressão residual = 1,0 x 10⁻⁴ Torr). 150

Figura 54: Espectros na região do infravermelho obtidos após adsorção de CO (p = 35 Torr) e evacuação (pressão residual = 1,0 x 10⁻⁴ Torr) nos catalisadores Cu-MCM-22 com diferentes teores de cobre, tratados em oxigênio: a. Cu(50); b. Cu(100); c. Cu(150) e d. Cu(200)-MCM-22. 151

Figura 55: Espectros na região do infravermelho obtidos após adsorção de CO (p = 35 Torr) e evacuação (pressão residual = 1,0 x 10⁻⁴ Torr) nos catalisadores Cu(200)-MCM-22 tratados em diferentes atmosferas: a. argônio e b. oxigênio. 153

Figura 56: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido em Cu(200)-MCM-22 na temperatura ambiente, de 0,05 Torr (curva 1) a 10 Torr (curva 17), e depois de 45 min de contato (curva 18). 154

Figura 57: Espectros na região do infravermelho de todas as amostras Cu-MCM-22 após adsorção de NO em altas pressões (10 Torr) e 45 minutos de contato: a. Cu(50)-MCM-22; b. Cu(100)-MCM-22; c. Cu(150)-MCM-22 e d. Cu(200)-MCM-22. 156

Figura 58: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido em Cu(150)-MCM-22 tratado em argônio, na temperatura ambiente, de 0,05 Torr (curva 1) a 10 Torr (curva 17). 158

Figura 59: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido na temperatura ambiente sobre Cu(200)-ZSM-5, pré-tratado em argônio, de 0,05 Torr (curva 1) a 10 Torr (curva 12) e após 75 minutos de contato (curva 13). 160

Figura 60: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido sobre Cu(200)-MCM-22 a 77K e dessorvido a 100-120 K, (a) sob altas pressões de NO (3,5 Torr, curva 1, a 0,1 Torr, curva 15), (b) sob baixas pressões de NO (0,1 Torr, curva 15, a 0,001 Torr, curva 26). 164

Figura 61: Curvas de conversão em função da temperatura na decomposição de N₂O sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, com diversos níveis de troca iônica (GHSV = 45000 h⁻¹, 0,5% N₂O em hélio): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5. 167

Figura 62: Comparação das atividades de catalisadores do tipo Cu-zeólito na decomposição do óxido nitroso (0,5% de N₂O em hélio, GHSV = 45000 h⁻¹): ◆, Cu(200)-MCM-22 tratada em argônio; ●, Cu(200)-Y; ■, Cu(200)-ZSM-5; ---, simulação considerando que 3:4 dos sítios do Cu-MCM-22 são semelhantes aos do Cu-Y e que 1:4 é semelhante ao do Cu-ZSM-5. 169

Figura 63: Efeito do pré-tratamento durante a preparação de catalisadores Cu-MCM-22 com diversos graus de troca iônica sobre a atividade na decomposição de N₂O (0,5% de N₂O em hélio, GHSV = 45000 h⁻¹): *, Cu(50)-MCM-22/O₂; ○, Cu(100)-MCM-22/O₂; ◇, Cu(150)-MCM-22/O₂ e △, Cu(200)-MCM-22/O₂. 171

Figura 64: Espectros na região do infravermelho de adsorção de CO após adsorção a 35 Torr e evacuação a 1,0 x 10⁻⁴ Torr para as amostras: a. Cu(150)-MCM-22 tratada em argônio; b. Cu(150)-MCM-22 tratada em oxigênio. 172

Figura 65: Decomposição de 0,5% de N₂O em presença de 8% de O₂ (GHSV = 45000 h⁻¹) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, com diversos graus de troca iônica: ✕, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5. 174

Figura 66: Decomposição de 0,5% de N₂O em presença de 8% de O₂ (GHSV = 45000 h⁻¹) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, com diversos graus de troca iônica: ✱, Cu(50)-MCM-22/O₂; ○, Cu(100)-MCM-22/O₂; ◇, Cu(150)-MCM-22/O₂ e △, Cu(200)-MCM-22/O₂. 176

Figura 67: Decomposição de 0,5% de N₂O em presença de 8% de O₂ e 10% de vapor d'água (GHSV = 45000 h⁻¹) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, com diversos graus de troca iônica: ✕, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5. 177

Figura 68: Decomposição de 0,5% de N₂O em presença de 8% de O₂ e 10% de vapor d'água (GHSV = 45000 h⁻¹) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, com diversos graus de troca iônica: ✱, Cu(50)-MCM-22/O₂; ○, Cu(100)-MCM-22/O₂; ◇, Cu(150)-MCM-22/O₂ e △, Cu(200)-MCM-22/O₂. 179

Figura 69: Estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(200)-ZSM-5 na decomposição de N₂O a 723 K, na presença de 8% de oxigênio e 10% de água (GHSV = 45000 h⁻¹). 180

Figura 70: Estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(150)-MCM-22, tratado em argônio, na decomposição de N₂O a 723 K, na presença de 8% de oxigênio e 10% de água (GHSV = 45000 h⁻¹). 181

Figura 71: Estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(150)-MCM-22, tratado em oxigênio, na decomposição de N₂O a 723 K, na presença de 8% de oxigênio e 10% de água (GHSV = 45000 h⁻¹). 182

Figura 72: Decomposição de NO sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, com diversos níveis de troca iônica (GHSV = 45000 h⁻¹, 0,5% N₂O em hélio): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5. 184

Figura 73: Decomposição de 0,5% de NO na presença de 8% de oxigênio sobre catalisadores Cu-MCM-22 com diversos níveis de troca iônica (GHSV = 45000 h⁻¹): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5. 188

Figura 74: Decomposição de 0,5% de NO na presença de 8% de oxigênio e 10% de vapor d'água sobre catalisadores Cu-MCM-22 com diversos níveis de troca iônica (GHSV = 45000 h⁻¹): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5. 190

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Condições de síntese utilizadas na obtenção do zeólito MCM-22 conforme a literatura.	26
Tabela 2: Fontes globais de NO_x e sua contribuição no desbalanceamento atmosférico [139].	57
Tabela 3: Sínteses conduzidas ao longo do desenvolvimento do trabalho experimental desta tese, com suas respectivas razões molares, tipo de tratamento hidrotérmico, fases detectadas por XRD e outras observações importantes.	73
Tabela 4: Resultados dos estudos preliminares na síntese estática pelo método MCM-22.	94
Tabela 5: Uso de ácidos na obtenção de MCM-22 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$.	97
Tabela 6: Obtenção do zeólito MCM-22 estático com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$ e $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,20$.	99
Tabela 7: Síntese de MCM-22 pelo método estático sistematizado.	102
Tabela 8: Estudo de parâmetros reacionais na síntese estática de MCM-22.	103
Tabela 9: Estudo de parâmetros reacionais na síntese dinâmica de MCM-22	112
Tabela 10: Análise elementar e áreas específicas das amostras do zeólito MCM-22, com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 , obtidas por tratamento hidrotérmico estático e dinâmico.	119

Tabela 11: Distribuição da perda de massa relativa nas amostras de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ por região de temperatura. 123

Tabela 12: Análise elementar (composição de celas unitárias, razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, teor de ferro e níveis de troca iônica) e áreas específicas dos catalisadores MCM-22: B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22, D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22. 130

Tabela 13: Análise quantitativa da redução termoprogramada dos catalisadores MCM-22. 137

Tabela 14: Análise elementar e áreas específicas dos catalisadores Cu-MCM-22. 143

Tabela 15: Análise quantitativa da redução termoprogramada dos catalisadores Cu-MCM-22 tratados em diferentes atmosferas. 148

Tabela 16: Absorções na região do infravermelho dos complexos carbonílicos formados por adsorção de CO a temperatura ambiente sobre as amostras Cu-MCM-22. 153

Tabela 17: Absorções na região do infravermelho dos complexos formados durante os experimentos de adsorção de NO sobre os catalisadores Cu-MCM-22 na temperatura ambiente e na temperatura do nitrogênio líquido. 166

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

(em ordem alfabética)

β , Zeólito Beta, código IZA: BEA

ΔG° , função de Gibbs padrão

π^* , orbitais pi anti-ligantes

χ , conversão

Ω , Zeólito Ômega, código IZA: MAZ

\square , representação genérica para sítio ativo

2θ , ângulo de Bragg

3D, tridimensional

6mm, um dos grupos cristalográficos de simetria hexagonal

a , atividade ou taxa de reação

a, b e c, parâmetros cristalográficos da cela unitária

A, Zeólito A, código IZA: LTA (*Linde Type A*)

AI-MWW, aluminossilicato com estrutura MWW, ou seja, o próprio zeólito MCM-22

Al_{oh}, alumínio octaedricamente coordenado

C₃, eixo de simetria

CI (*Constrain Index*), índice de constrição

Cmmm, um dos grupos cristalográficos de simetria ortorrômbica

CTA⁺, cátion cetiltrimetilamônio (surfactante catiônico)

CTABr, brometo de cetiltrimetilamônio

CTAOH, hidróxido de cetiltrimetilamônio

CuK_α, radiação na frequência de raios-X da linha K_α do átomo de cobre

DOH, cavidade dodecasil-1H

E, Zeólito E ou bellbergita, código IZA: EAB

E_a, energia de ativação

ELO (*Extra-Lattice Oxygen*), oxigênio extra-reticular

ERB-1, Borossilicato ERB-1, isomorfo do MCM-22, código IZA: MWW

EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Spectroscopy*), Espectroscopia Fina por Absorção de Raios-X Extendidos

F, vazão molar

FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), catalisador de craqueamento em leito fluidizado

FER, código IZA para a estrutura do zeólito ferrierita

FKS, correlação entre as espectros de zeólitos na região do infravermelho e a organização dos tetraedros TO_4 , proposta por Flanigen-Khatami-Szymanski

G, Gauss

g, tensor **g** ou fator de desdobramento espectroscópico (ou fator de Landé)

$g_{||}$, componente paralela do tensor **g**

g_{\perp} , componente perpendicular do tensor **g**

GHSV (Gás Hourly Spacial Velocity), Velocidade Espacial Gás-Hora

H⁺-HMI, hexametilenoimina protonada

HMDS, 1,1,1,3,3,3 – hexametildisilazano

HMI, hexametilenoimina

HPIPZ, hidropiperazina

ITQ-1, isomorfo silícico do zeólito MCM-22, código IZA: MWW

ITQ-2, MCM-22 deslaminada, produzida por intumescimento com CTA^+ e sonicação

IZA – SC (*International Zeolite Association – Scientific Comission*), Associação Internacional de Zeólitos – Comissão Científica

kG, quilogauss

KV, quilovolts

L, Zeólito L, código IZA: LTL

Ln, cátion lantanídeo

mA, miliampère

MCM-22 (*Mobil Composition of Matter - 22*), Zeólito MCM-22, código IZA: MWW

MCM-36, material derivado do MCM-22 por intumescimento com CTA^+ e pilarização com SiO_2

MCM-41 (*Mobil Composition of Matter-41*), amulinossilicato mesoporoso hexagonal

MCM-49, Zeólito MCM-49, isomorfo do MCM-22, código IZA: MWW

MCM-56, material derivado do MCM-22 por interrupção de síntese

Mⁿ⁺, cátion genérico de carga +n

MOR, código IZA para a estrutura do zeólito mordenita

MPV, reação de Meirwein-Ponndorf-Verley

MTT, código IZA para a estrutura do zeólito ZSM-23

Na-P1, Zeólito Na-P1 (Gismondina), código IZA: GIS

NO_x, designação comumente usada para NO e NO₂

NSCR (*Non-Selective Catalytic Reduction*), Redução Catalítica Não-Seleativa

NU-1, Zeólito NU-1, isomorfo ao borossilicato RUB-10, código IZA: MTN

NU-87, Zeólito NU-87, código IZA: NES

P6/m, um dos grupos cristalográficos de simetria hexagonal

P6/mmm, um dos grupos cristalográficos de simetria hexagonal

PAN, nitrato de peroxiacetila

ppbv, partes por bilhão volumétrico

PSH-3, Zeólito PSH-3, isomorfo do MCM-22, código IZA: MWW

Q⁴, sítios Si(4Si) detectados por RMN de ²⁹Si

SCR (*Selective Catalytic Reduction*), Redução Catalítica Seletiva

SSZ-13, Zeólito SSZ-13, código IZA: CHA

SSZ-24, Zeólito SSZ-24, isomorfo do AlPO₄-5, código IZA: AFI

SSZ-25, Zeólito SSZ-25, isomorfo do MCM-22, código IZA: MWW

T, átomo capaz de formar tetraedros TO₄, geralmente Si ou Al

T, Tesla

%T.C., grau de troca catiônica

T.H., tratamento hidrotérmico

TBHP, terc-butil hidroperóxido

TEOS, tetraetoxissilano (ou tetraetilortossilicato)

[Ti]-β, titanossilicato isomorfo do zeólito β, código IZA: BEA

[Ti]-MCM-41, titanossilicato mesoporoso hexagonal

[Ti]-MOR, titanossilicato isomorfo da mordenita, código IZA: MOR

Ti-MWW, titanossilicato isomorfo ao zeólito MCM-22

TMA⁺, tetrametilamônio

TMAda⁺, cátion N,N,N – trimetil – 1 – adamantanamônio

TMAdaOH, hidróxido de N,N,N – trimetil – 1 – adamantanamônio

TMS, tetrametilsilano

TO, ligação química entre um átomo T (formador de tetraedros TO₄) e um átomo de oxigênio

TON, código IZA para a estrutura do zeólito ZSM-22

Torr, mmHg

TOT, ângulo de ligação entre dois átomos T em ponte com um oxigênio

TS-1, titanossilicalita-1, titanossilicato isomorfo do zeólito ZSM-5, código IZA: MFI

TS-2, titanossilicalita-2, titanossilicato isomorfo do zeólito ZSM-11, código IZA: MEL

USY (*Ultra Stable Y Zeolite*), zeólito Y ultra-estável

UTD-1, Zeólito UTD-1, código IZA:???

VPI-5, aluminofosfato VPI-5, código IZA: VFI

VPI-8, Aluminofosfato VPI-8, código IZA: VET

WIF (*weight flow ratio*), razão massa/vazão (proporcional ao tempo de contato)

W_{cat}, massa de catalisador

X, Zeólito X, código IZA: FAU (*faujasite*)

Y, Zeólito Y, código IZA: FAU (*faujasite*)

ZK-5, Zeólito ZK-5, código IZA: KFI

ZSM-12, Zeólito ZSM-12, código IZA: MTW

ZSM-2 (*Zeolite Soccony-Mobil – 2*), Zeólito ZSM-2, código IZA: ???

ZSM-35, Zeólito ZSM-35 ou ferrierita, código IZA: FER

ZSM-5 (*Zeolite Soccony-Mobil – 5*), Zeólito ZSM-5, código IZA: MFI

1. INTRODUÇÃO

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos basicamente de unidades tetraédricas TO_4 (onde $T = Si$ ou Al), que se encadeiam formando estruturas tridimensionais [1]. A rede de aluminossilicato dá origem a uma estrutura porosa bem definida, composta de canais e/ou cavidades, que permitem acesso ao interior do espaço intra-reticular. A substituição isomórfica de silício por alumínio nestes materiais leva ao surgimento de cargas negativas estruturais, que precisam ser compensadas por cátions, a fim de que a eletroneutralidade seja mantida [2]. Esta estruturação possibilita [3]:

1. A substituição dos cátions de compensação por outros, dando origem à propriedades de troca iônica;

2. Propriedades ácidas de Brønsted (originadas quando as cargas são compensadas por prótons, H^+) ou de Lewis, que podem ser moduladas controlando-se a razão molar SiO_2/Al_2O_3 nestes materiais;

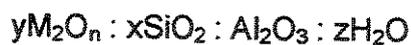
3. Alta capacidade adsortiva, devido às grandes áreas da superfície interna e aos sítios de adsorção localizados internamente;

4. Propriedades de peneiramento em dimensões moleculares, devido ao tamanho definido de canais, cavidades e janelas de acesso ao espaço intracristalino.

Os canais e cavidades dos zeólitos podem também ser utilizados como nano-reatores, já que permitem o acesso seletivo de moléculas de tamanhos e geometrias específicas, que podem sofrer reações catalíticas nos sítios ácidos ou de oxi-redução (cátions metálicos redox introduzidos em sítios de troca iônica) [4].

São conhecidos 34 zeólitos naturais e centenas de zeólitos sintéticos [5]. Novas estruturas vêm sendo relatadas, graças aos esforços de síntese em grupos de pesquisas em peneiras moleculares em todo o mundo [6, 7].

A síntese clássica de zeólitos consiste basicamente no tratamento hidrotérmico a baixas temperaturas de géis alcalinos de composição genérica:



onde M^{n+} é um cátion alcalino ou alcalino terroso e x, y e z são coeficientes que podem ser variados, a fim de obter géis com diferentes razões SiO_2/Al_2O_3 , alcalinidades e diluições [1, 3].

Os zeólitos obtidos nestas condições apresentam grandes quantidades de alumínio estrutural (baixas razões SiO_2/Al_2O_3), o que resulta num grande número de sítios ácidos de Brønsted, porém com menor força ácida [8]. Além disso, as estruturas obtidas estão restritas a alguns análogos sintéticos de zeólitos naturais e um número mínimo de novas estruturas. Alguns materiais importantes assim obtidos são os zeólitos A, X e Y, o primeiro sem análogo natural e os dois últimos isoestruturais à faujasita.

Na segunda metade da década de 60 iniciou-se o estudo sistemático da inclusão de aminas e sais de amônio quaternários nas misturas sintéticas [9], permitindo assim a preparação de novos zeólitos, tais como β , ZK-5, Ω e ZSM-5, altamente silícicos e, conseqüentemente, com um menor número de sítios ácidos, porém mais fortes. Esses compostos orgânicos teriam, assim como alguns sais e cátions inorgânicos, o papel de agentes direcionadores de estrutura.

Os agentes direcionadores podem auxiliar na organização da estrutura de zeólitos, mas raros são os compostos orgânicos que orientam seletivamente a formação de uma topologia específica. O cátion tetrametilamônio, $(CH_3)_4N^+$, por exemplo, é utilizado na síntese de gismondita, gmelinita, faujasita, zeólito A, hidratos de sodalita e cancrinita, bellbergite (zeólito E), mazzita (Ω), edingtonita, phillipsita, chabazita, ZK-5 e ZSM-2 entre outros [10].

Uma mesma estrutura zeolítica também pode ser obtida usando-se diferentes compostos orgânicos como direcionadores estruturais. É o caso do ZSM-5 (estrutura MFI), que pode ser obtido utilizando-se o cátion tetrapropilamônio [11], $NH_2(CH_2)_6NH_2$ [12], n-alquilaminas primárias ($C_2 - C_{12}$) [13], etc.

O grande interesse na obtenção de novos zeólitos deve-se, principalmente, ao amplo campo de aplicações industriais destes materiais como adsorventes e catalisadores no refino de petróleo, petroquímica, síntese orgânica e química fina [4], portanto é desejável a obtenção de zeólitos com propriedades específicas para cada aplicação, seja do ponto de vista da acidez/basicidade, hidroflicidade/hidrofobicidade e seletividade geométrica.

1.1. O ZEÓLITO MCM-22 E SUA ESTRUTURA

O zeólito MCM-22 foi sintetizado pela primeira vez em 1990, pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation [14]. O material foi preparado por tratamento hidrotérmico de géis com composição molar geral:



onde X é tipicamente Al, mas também pode ser B, Fe ou Ga; Y é tipicamente Si ou ainda Ge; R é a hexametilenoimina, substância utilizada como direcionador da estrutura (Figura 1), embora outras aminas cíclicas e heterocíclicas também pareçam capazes de orientar a formação do MCM-22.

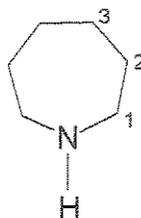
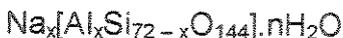


Figura 1: Estrutura da hexametilenoimina (HMI), o direcionador da estrutura do zeólito MCM-22. Os números 1, 2 e 3 indicam os átomos de carbono quimicamente distintos por RMN de ^{13}C .

O MCM-22 possui uma estrutura peculiar [15], que consiste em dois sistemas de canais independentes, ambos acessados por janelas de 10 membros TO_4 (T = Si ou Al). O primeiro sistema é constituído por canais senoidais bidimensionais de 10 membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$ [16] e o segundo por empilhamento de supercavidades de doze membros, cujo diâmetro é de $7,1 \text{ \AA}$ e altura de $18,2 \text{ \AA}$. Cada supercavidade se comunica com as supercavidades vizinhas por seis anéis de 10 membros, cujo diâmetro livre é de $4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$ [16]. A cela unitária tem simetria hexagonal e contém 72 átomos T, de maneira que sua composição química pode ser expressa como:



Os parâmetros refinados da cela unitária são $a = 14,1145 \text{ \AA}$ e $c = 24,8822 \text{ \AA}$.

A Comissão de Estrutura da *International Zeolite Association* (IZA-SC) denominou essa topologia de MWW (Mobil tWenty tWo) e as supercavidades encontradas no zeólito MCM-22 foram denominadas cavidades MWW [17]. A Figura 2 mostra a representação esquemática da estrutura do MCM-22, da cavidade MWW e da pequena cavidade $\{4^35^66^3[4^3]\}$, através das quais a rede é construída.

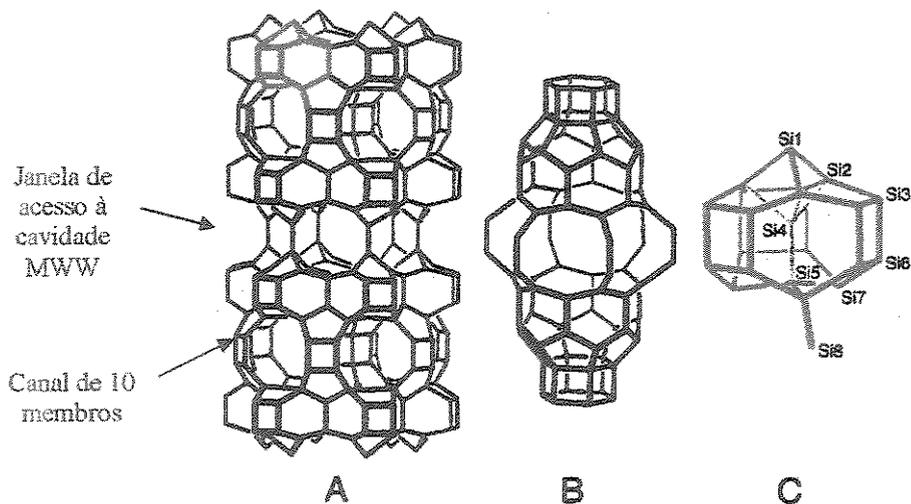


Figura 2: Representação esquemática da estrutura MWW: (A) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si – O – Si, (B) a grande cavidade MWW, que está no centro da representação A e (C) a pequena cavidade $\{4^35^66^3[4^3]\}$ indicando os sítios T cristalograficamente distintos. Os átomos de oxigênio foram omitidos por motivos de clareza [17].

Uma das características mais interessantes deste novo zeólito é que sua estrutura tridimensional só se completa após calcinação. O material precursor, MCM-22 (P), obtido após o tratamento hidrotérmico é de natureza lamelar, onde cada lamela é constituída por uma dupla camada de arranjos da unidade $\{4^35^66^3[4^3]\}$, contendo o canal senoidal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades MWW, que durante a calcinação, se condensam via a formação de uma ponte $Si_1 - O - Si_1$, originando a cavidade MWW completa. Conseqüentemente, a superfície externa dos cristalitos de MCM-22 é rica nestas semicavidades, ou “boisões”, que possuem propriedades zeolíticas.

1.1.1. Simetria da Estrutura MWW

O refinamento de Rietveld aplicado em dados de difratometria de raio-X usando radiação síncrotron mostrou que a estrutura do zeólito MCM-22 tem idealmente simetria hexagonal, P6/mmm. No entanto a estereoquímica das ligações Si₁ – O – Si₁ para este grupo espacial imporia ângulos de 180° a essas ligações. Se os ângulos lineares forem evitados, a simetria se reduz ao grupo espacial ortorrômbico, Cmmm [15].

Kennedy *et al.* [18] propuseram a simetria ortorrômbica, baseados em estudos de RMN de ²⁹Si, mas Kolodziejski *et al.* [19] mostraram posteriormente que os dados experimentais de RMN de ²⁹Si do zeólito MCM-22 não se adequam perfeitamente nem ao espectro simulado da simetria ortorrômbica, nem ao da hexagonal.

Nicolopoulos *et al.* [20], usando análise *ab initio* de dados de difração de elétrons, obtiveram resultados coerentes com os obtidos por Leonowicz *et al.* [15]. A estrutura do MCM-22, conforme determinada por cristalografia eletrônica, consistiria de um sistema de poros grandes de 12 membros, conectados por anéis hexagonais, orientados de maneira levemente diferente da obtida via difratometria de raios-X síncrotron. As supercavidades teriam topologia [4²5⁸10²] e se empilhariam umas sobre as outras ao longo do eixo cristalográfico c, originando os canais senoidais intercamadas, acessados por anéis de 10 membros, levemente elípticos. A simetria seria hexagonal, P6/mmm. Ambos os sistemas de canais estão indicados na Figura 2.

Combinando estudos de XRD-síncrotron e HREM (Microscopia Eletrônica de Alta Resolução), Lawton *et al.* [21] explicaram como a estrutura MWW seria construída, baseados nas semelhanças entre as conectividades da MCM-22 e o dodecasil-1H (DOH). Em vez de cavidades dodecasil-1H, [4³5⁶6³], no MCM-22 esta cavidade seria substituída por uma nova cavidade, {4³5⁶6³[4³]}, onde dois tetraedros tiveram suas orientações revertidas ao longo do eixo C₃ e no topo da cavidade existe um grupo TO₃, formando uma pequena unidade [4³] (Figura 3). As novas unidades formam lamelas, que se interconectam via o átomo T da unidade [4³], originando aberturas de 10 membros, que acessam a supercavidade. Estas se empilham através de anéis duplos de 6 membros, formando os canais de 10 membros. Um estudo de minimização de energia realizado sobre a topologia proposta, propõe o grupo espacial Cmmm, permitindo ângulos T – O – T que se distanciam da linearidade.

A discussão em torno da simetria na estrutura do zeólito MCM-22 levou Njo *et al.* [22] a realizar um estudo computacional baseado em cálculos de mecânica molecular. Estes estudos mostraram que os ângulos T-O-T de 180° podem de fato existir na estrutura MWW e que as simetrias P6/mmm e Cmmm não são estáveis. A simetria P6/m, hexagonal, seria a mais adequada.

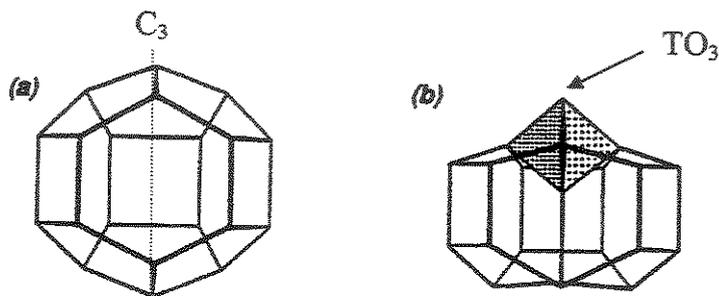


Figura 3: Cavidade $[4^3 5^6 6^3]$, dodecasil – 1H (a) e cavidade $\{4^3 5^6 6^3 [4^3]\}$, constituinte da estrutura MWW (b) [21].

Este estudo, entretanto, não finaliza as discussões em torno da simetria mais adequada para o MCM-22. O refinamento Rietveld para o isomorfo de sílica pura do zeólito MCM-22, o ITQ-1 (ver adiante), mostra que existe uma densidade eletrônica residual em torno dos átomos de oxigênio localizados no eixo C_3 e sugerem que os ângulos Si – O – Si impostos pela simetria P6/mmm não são realmente lineares [17].

Usando o programa ZeoTsites, Sastre e Gale [23] realizaram uma análise detalhada das distâncias TO e TT, bem como dos ângulos TOT no zeólito MCM-22, mostrando que ambas as simetrias propostas apresentam anomalias: enquanto a simetria hexagonal apresenta ângulos TOT de 180° , a simetria ortorrômbica apresentaria algumas distâncias TO muito incomuns.

Novos e mais aprofundados estudos são requeridos para solucionar este problema.

1.2. ESTRUTURAS ISOMÓRFICAS

Os zeólitos PSH-3, SSZ-25, ERB-1, MCM-49 e ITQ-1 têm sido relatados na literatura como sendo isoestruturais ao zeólito MCM-22.

1.2.1. Zeólito PSH-3

A síntese do PSH-3 foi relatada na literatura pela primeira vez em 1984, atribuída à Bayer, o que significa que este foi o primeiro zeólito com estrutura MWW [24]. A síntese típica consiste em preparar um gel de composição:



onde R = hexametilenoimina e as fontes de sílica e alumina são, respectivamente, silicato de sódio coloidal (27% SiO₂ e 8%Na₂O) e sulfato de alumínio. O gel é levado a tratamento hidrotérmico por 3 – 4 dias, a 423 K, em autoclave com agitação interna. O material obtido foi caracterizado por difração de raios-X (Figura 4a) e é ativo na conversão catalítica de álcoois e éteres alifáticos de cadeia curta em hidrocarbonetos insaturados com baixo teor de aromáticos.

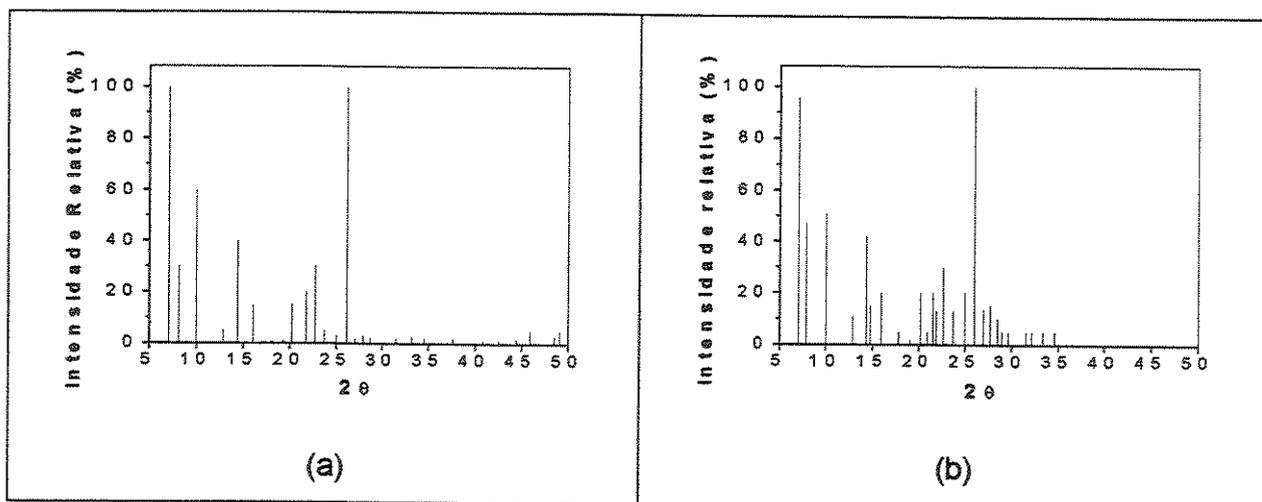


Figura 4: Difratogramas de raios-X dos zeólitos: a) PSH-3 [24] e b) MCM-22 [14], de acordo suas respectivas patentes.

Sobrepondo os difratogramas dos zeólitos PSH-3 e MCM-22, ver-se-á que as posições dos picos de difração e as intensidades relativas dos mesmos são muito próximas. Comparando a síntese de PSH-3 com a síntese de MCM-22, conforme descritas em suas patentes, percebe-se que as únicas diferenças estão nas matérias primas utilizadas como fontes de silício e alumínio e nas razões Na/SiO₂ e R/SiO₂, levemente maiores para PSH-3 que para MCM-22. Desde que um grande número de fontes de sílica e alumina, bem como uma ampla faixa de razões de síntese, são descritas em ambas as patentes, é razoável supor que se tratam exatamente do mesmo zeólito, e conseqüentemente, que possuem a mesma topologia descrita anteriormente.

De fato essas semelhanças nos difratogramas de raios-X já haviam sido descritas na literatura, de modo que alguns pesquisadores, nos primeiros estudos realizados sobre o zeólito, referiam-se a ele como PSH-3/MCM-22 [25, 26]. Depois da elucidação da estrutura MWW [15], o nome MCM-22 passou a ser usado indistintamente, quer o material fosse sintetizado pelo método da Bayer, quer pelo da Mobil.

1.2.2. Zeólito SSZ-25

Outro caso de estrutura isotípica que merece destaque é o do zeólito SSZ-25 [27]. Também sintetizado anteriormente ao MCM-22 nos laboratórios da Chevron Research Company (1989), o SSZ-25 é obtido usando hidróxido de N,N,N – trimetil – 1 (ou 2) – adamantanamônio como direcionador de estrutura (Figura 5). As fontes típicas de silício e alumínio são, respectivamente, sílica coloidal e alumina, embora diversas outras fontes sejam sugeridas. A maior dificuldade na preparação deste zeólito encontra-se na síntese do direcionador orgânico a partir da 1 – adamantamina e também no fato de que os cátions trimetiladamantanamônio não são agentes direcionadores seletivos para a topologia MWW, orientando a cristalização de pelo menos mais cinco estruturas zeolíticas: SSZ-13 (CHA), SSZ-23 (STT), SSZ-24 (AFI), SSZ-31 e zeólitos com a mesma topologia do aluminofosfato VPI-8 (VET) [28].

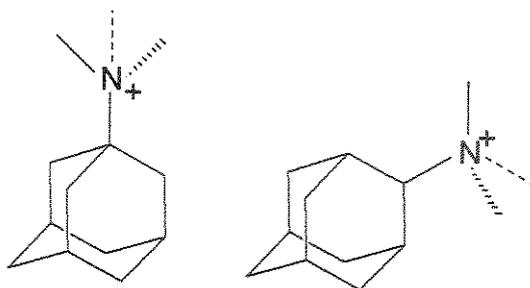


Figura 5: Estruturas dos cátions trimetiladamantanamônio: a. N,N,N – trimetil – 1 – adamantanamônio e b. N,N,N – trimetil – 2 – adamantanamônio.

A Figura 6 apresenta os difratogramas comparativos dos zeólitos SSZ-25 e MCM-22. Nem todos os picos de difração são relatados nas respectivas patentes, apenas aqueles que os autores consideraram característicos e mais importantes. As semelhanças observadas entre as posições dos picos de difração e suas intensidades relativas induzem a pensar que ou os zeólitos em questão possuem a mesma estrutura, ou que as estruturas são intimamente relacionadas.

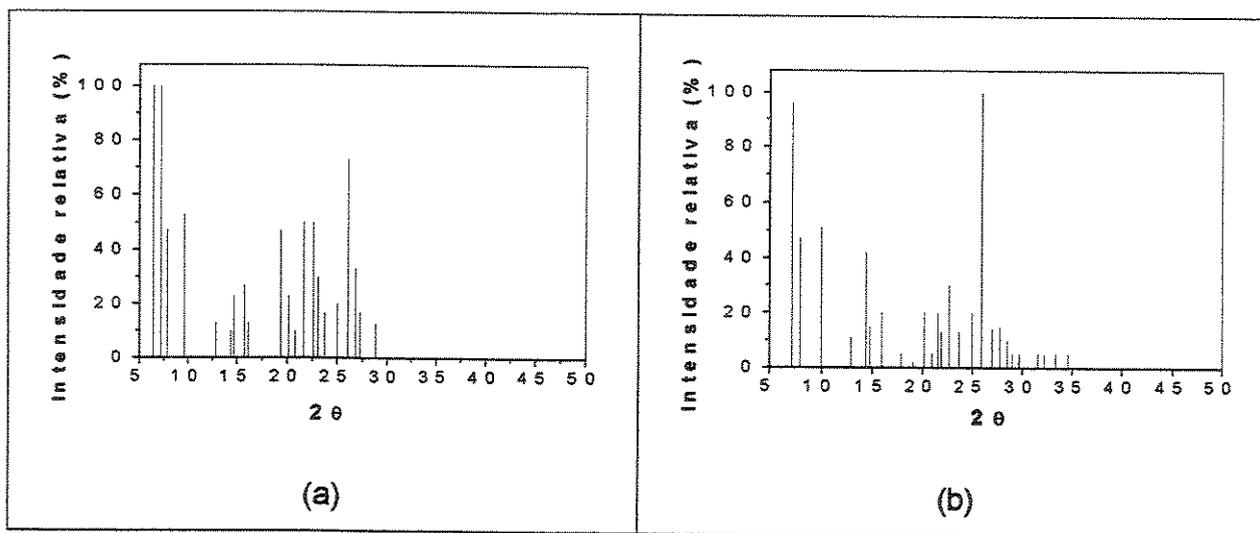


Figura 6: Difratogramas de raios-X característicos dos zeólitos: a. SSZ-25 [27] e b. MCM-22 [14], de acordo as suas patentes.

Embora a patente do zeólito SSZ-25 seja anterior a do zeólito MCM-22, os estudos encontrados na literatura para elucidação da estrutura cristalográfica focalizaram apenas este último. Somente em 1995, Chan *et al.* [29] estudaram mais

profundamente o SSZ-25, usando difratometria de raios-X, RMN de ^{13}C e microscopias eletrônicas (SEM, TEM, HREM), concluindo que a estrutura deste zeólito é consistente com as dos zeólitos PSH-3 e MCM-22, ambos preparados usando-se hexametilenoimina. A ressonância de ^{13}C confirma a existência de grandes cavidades no material, dentro das quais o direcionador, cuja secção transversal é de 6,6 – 7 Å [16], estaria alojado e com sua estrutura intacta. A microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) sugere a existência de um outro sistema de canais na estrutura, enquanto a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revela um arranjo hexagonal dos poros. Estes dados são coerentes com a topologia encontrada para o MCM-22.

Yuen *et al.* [30], usando azocompostos lineares (diazocarboxilatos cromóforos) como moléculas-sonda para caracterizar os microporos de peneiras moleculares, mostraram que os poros do zeólito SSZ-25 têm dimensões intermediárias entre aqueles dos zeólitos de poros médios (MFI, TON, MTT) e os de poros grandes. Esse resultado reforça a idéia de que os materiais têm a mesma topologia.

Estudos posteriores concluíram o que os resultados acima apenas sugeriam. González-Calbet e Nicolopoulos [31] e Nicolopoulos *et al.* [32] realizaram estudos de determinação estrutural, baseados em difração de elétrons e microscopia eletrônica de alta resolução com processamento de imagens cristalográficas (HREM – CIP), mostrando que a topologia dos zeólitos SSZ-25, MCM-22 e do porosil ITQ-1 (ver adiante) é a mesma, pelo menos ao longo do eixo *c*, o que indica o isomorfismo destas estruturas. Além disso, os padrões de microdifração representam uma simetria ideal 6mm, compatível com o grupo de simetria P6/mmm.

1.2.3. ITQ-1: O Isomorfo Silícico do MCM-22

O ITQ-1, o isomorfo silícico dos zeólitos MCM-22 e SSZ-25, foi sintetizado por Cambior *et al.* [33], usando hidróxido de N,N,N – trimetil – 1 – adamantanamônio (TMAdaOH – o mesmo direcionador usado para o zeólito SSZ-25) em sínteses dinâmicas (423 K, 17 dias, 60 rpm). A Figura 7 mostra os difratogramas de raios-X dos zeólitos MCM-22, SSZ-25 e ITQ-1 recém-sintetizados e calcinados. Pode-se observar que são praticamente idênticos, à exceção de que para o ITQ-1, os picos são mais definidos como geralmente observado para isomorfos sem alumínio.

A cristalização de ITQ-1 é acelerada pela adição de uma amina secundária ao gel de síntese [17, 33]. Quando esta amina é a hexametilenoimina (HMI), a síntese se torna altamente reprodutiva, mesmo usando apenas 3 dias de tratamento hidrotérmico. Experimentos de ressonância de ^{13}C e $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ sugerem que o cátion TMA^+ estabilizaria as cavidades de 12 membros, enquanto a HMI estabilizaria os canais de 10 membros.

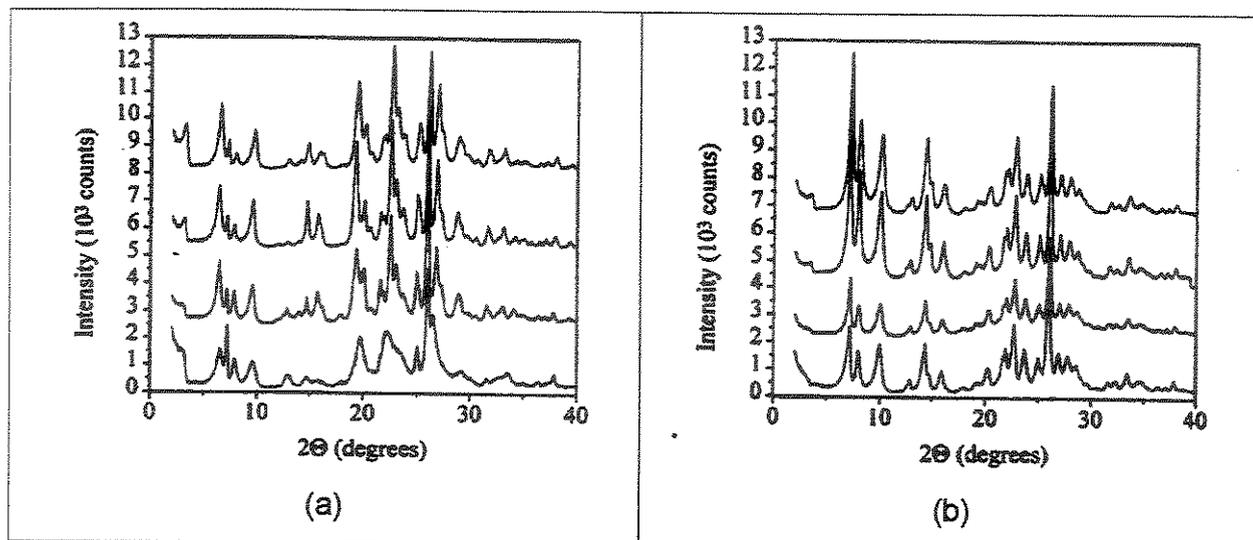


Figura 7: Difratogramas de raio-X [17] das amostras MCM-22, SSZ-25, $(\text{TMAda}^+)\text{ITQ-1}$ e $(\text{TMAda}^+ + \text{HMI})\text{ITQ-1}$ (de baixo para cima): (a) amostras recém-sintetizadas e (b) amostras calcinadas.

Mostrou-se também que assim como o MCM-22, os zeólitos SSZ-25 e ITQ-1 recém-preparados, isto é, após o tratamento hidrotérmico, correspondem a um material lamelar e que a estrutura tridimensional destes zeólitos, a conexão entre as lamelas, só se completa após a calcinação [17, 33]. A formação da rede 3D durante a calcinação ocorreria por condensação de grupos $\text{T}_1 - \text{OH}$, onde T_1 é o sítio tetraédrico na estrutura hexagonal proposta para o MCM-22 (ver Figura 2).

Outra característica particular e diferenciadora do ITQ-1, em relação aos seus isomorfos, é uma ressonância forte a $-94,2$ ppm no espectro de ressonância de ^{29}Si [33], que foi atribuída a uma alta concentração de sítios $\text{Si} - \text{OH}$, devido à baixa conectividade entre os sítios T_2 e T_3 [17]. Após calcinação este sinal desaparece.

Uma outra propriedade interessante do ITQ-1 é que este material apresenta uma expansão térmica fortemente negativa, ou seja, ocorre contração dos parâmetros

reticulares “a” e “c” com o aumento da temperatura, o que pode afetar o comportamento deste material em aplicações catalíticas [34].

1.2.4. O Borossilicato ERB-1

O borossilicato ERB-1, cuja estrutura também seria isomórfica a do zeólito MCM-22, foi sintetizado em 1988 utilizando piperidina como direcionador de estrutura [35]. Este material pode também ser preparado com composição de boroaluminossilicato e sendo lamelar possui propriedades de intercalação frente a moléculas polares, tais como etilenoglicol, isopropanol e [2,2,2]-azabiciclooctano.

A piperidina, bem como outras aminas cíclicas ou heterocíclicas, é um potencial direcionador orgânico para a estrutura MWW [36, 37] e considerando que o MCM-22 pode também ser sintetizado como borossilicato ou aluminoborossilicato, é possível supor que o ERB-1 não possua uma topologia diferente. De fato, a amostra de MCM-22 utilizada por Leonowicz *et al.* [15] para elucidação da estrutura cristalográfica do mesmo, foi uma amostra borossilicato e não aluminossilicato.

1.2.5. O Zeólito MCM-49: Estrutura 3D Completa

Foi discutido que os zeólitos PSH-3 e MCM-22, ambos sintetizados com hexametilenoimina, são aparentemente o mesmo material com nomes diferentes, em consequência das patentes da Bayer e da Mobil. O mesmo não pode ser dito do SSZ-25 em relação ao MCM-22, quando ambos estão recém-sintetizados, tendo em vista possuírem compostos orgânicos muito diferentes ocluídos em suas estruturas. Por outro lado, após a calcinação, as redes de aluminossilicatos resultantes são indistinguíveis, e conseqüentemente, podem ser tratados como o mesmo material. O porosil ITQ-1 pode ser considerado como qualquer um destes zeólitos cuja razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$, embora na forma recém-preparada ele seja mais como o zeólito SSZ-25, do que como o PSH-3/MCM-22, porque o direcionador orgânico, TMAOH, ainda sustenta sua estrutura.

Caso completamente diferente é o do zeólito MCM-49. Sintetizado nos laboratórios da Mobil Oil Corporation em 1993 [38], o MCM-49 também é obtido usando

hexametilenoimina como direcionador orgânico, sílica coloidal ou sílica pirolisada, como fonte de silício, e sulfato de alumínio ou aluminato de sódio, como fonte de alumínio. Embora a síntese seja muito semelhante à do MCM-22, este só é favorecido quando a razão $\text{HMI}/\text{Na}^+ > 2$, enquanto para razões $\text{HMI}/\text{Na}^+ < 2$ há formação de MCM-49. Além da razão HMI/Na^+ , o zeólito MCM-49 parece cristalizar-se em razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (34 – 44) menores que as encontradas para o zeólito MCM-22 (42 – 62).

O material obtido na síntese descrita possui um difratograma de raios-X diferente do obtido para os zeólitos PSH-3, MCM-22 e SSZ-25 recém-preparadas (Figura 8), mas é indistinguível daquele obtido quando o MCM-22 é calcinado [37, 38].

Se considerarmos a sequência: MCM-22 (recém-preparada) \rightarrow MCM-49 \rightarrow MCM-22 (calcinação), o parâmetro c da célula unitária diminui, resultando nas seguintes diferenças: i) O pico largo a $6,60^\circ$ se move em direção a $7,03^\circ$, tomando-se mais estreito; ii) O pico em aproximadamente 13° se move para 14° e iii) O pico que aparece após 26° , seguido de uma cauda descendente suave, desdobra-se em três picos estreitos.

As diferenças encontradas entre as estruturas dos zeólitos MCM-22 e MCM-49 não param nos difratogramas de raios-X. De acordo dados de TPD e RMN de ^{13}C das amostras recém-sintetizadas, o zeólito MCM-49 possui uma menor concentração de HMI intercadas, ou seja, nas supercavidades de 12 membros. Por fim, de acordo a ressonância magnética de alumínio e as diferenças no parâmetro cristalográfico c , os íons alumínio estão preferencialmente em sítios T_1 , na ponte $T_1 - \text{O} - T_1$ intercadas, os quais seriam influenciados pela presença dos cátions alcalinos [37].

Assim, embora a topologia dos dois zeólitos seja exatamente a mesma, as diferenças estruturais estão no fato de que no MCM-22, SSZ-25, ITQ-1 ou ERB-1, a estrutura tridimensional só se completa após calcinação, enquanto que no MCM-49 a estrutura já está completamente formada antes mesmo da calcinação. A localização especial dos sítios de alumínio, associada à topologia atípica da estrutura MWW, resulta em propriedades adsorptivas e catalíticas para o MCM-49 distintas dos demais isomorfos [38].

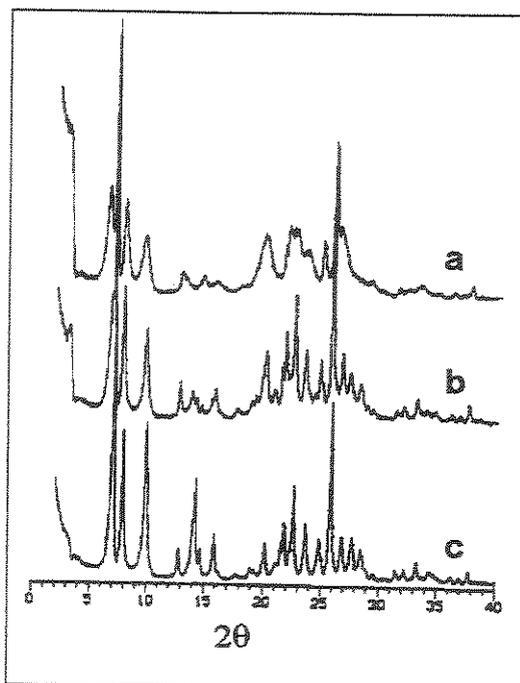


Figura 8: Comparação entre os difratogramas de raio-X dos zeólitos MCM-22 e MCM-49: a. MCM-22 recém-sintetizada; b. MCM-49 recém sintetizada e c. MCM-22 ou MCM-49 calcinadas [37].

1.3. MATERIAIS DERIVADOS DO MCM-22

A natureza lamelar dos materiais de estrutura MWW recém-sintetizados foi proposta inicialmente no caso do borossilicato ERB-1, que apresentou propriedades de intercalação de moléculas orgânicas polares [39]. Desde então, ela tem sido explorada no desenvolvimento de novos materiais, com propriedades interessantes do ponto de vista da catálise.

O primeiro destes materiais descritos na literatura é conhecido como MCM-56 [40]. Neste caso, uma síntese que levaria à formação de MCM-22 ou MCM-49 é interrompida assim que as duplas camadas contendo os canais senoidais de 10 membros são formadas. O material resultante não condensa em uma estrutura tridimensional por efeito da calcinação, como ocorre com o MCM-22, permanecendo lamelar e, conseqüentemente, possuindo uma área específica e capacidade de adsorção de moléculas grandes superior às dos zeólitos MCM-22 e MCM-49.

Recentemente, Juttu e Lobo [41] mostraram que a principal distinção entre o MCM-56 e o MCM-22 é um alargamento dos picos no difratograma de raios-X. As micrografias e a simulação dos difratogramas revelam que os cristallitos do MCM-56 são compostos de lamelas muito finas, correspondendo a uma ou duas células unitárias ao longo do eixo cristalográfico "c". Estas finas lamelas tendem a se curvar quando o material é calcinado, reduzindo o acesso ao espaço interlamelar, o que pode resultar na diminuição da atividade catalítica do MCM-56 quando comparado ao MCM-22.

Outro caso é o do material MCM-36 (Figura 9). Também preparado pela Mobil Oil [42], o MCM-36 é resultante da expansão das lamelas de MCM-22 por entumescimento com cátions cetiltrimetilamônio (CTA^+), seguida de pilarização com TEOS (tetraetoxissilano), gerando assim um material que apresenta mesoporosidade (no espaço interlamelar) e microporosidade (nas lamelas) [43]. A combinação da mesoporosidade gerada com a microporosidade das lamelas concede ao MCM-36 importantes características como adsorvente e catalisador [42].

O mais novo material nessa categoria, o ITQ-2 [44, 45] foi obtido a partir da deslaminação do precursor MCM-22, através do intumescimento com solução de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), separação das lamelas por sonicação, tratamento ácido e subsequente calcinação. O ITQ-2 apresenta área específica de $\approx 700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, duas vezes maior que a do MCM-56, e um significativo volume de mesoporos. Os canais senoidais de 10 membros são preservados. Este material apresentou propriedades catalíticas interessantes no craqueamento de moléculas grandes, tais como diisopropilbenzeno e as encontradas no gasóleo, apresentando alta seletividade a gasolina e diesel, baixa quantidade de gases e pequena formação de coque, quando comparado ao MCM-22 e MCM-36 [45].

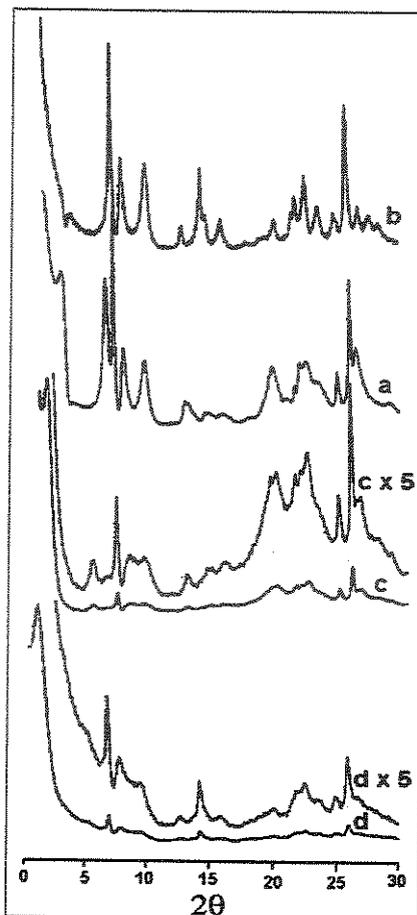


Figura 9: Difratogramas de raio-X na conversão de MCM-22 a MCM-36 [43]: a. MCM-22 recém sintetizado; b. MCM-22 calcinado; c. MCM-22 intercalado com CTAOH e d. MCM-36 (amostra c pilarizada com TEOS).

A Figura 10 mostra, esquematicamente, a formação dos materiais MCM-22, MCM-56, MCM-36 e ITQ-2 a partir do MCM-22 precursor (ou seja, recém-sintetizado).

Um aspecto interessante decorrente do estudo destes materiais derivados foi a possibilidade de verificar a existência de "bolsões" ou "taças", resultantes de supercavidades de 12 membros incompletas na superfície dos cristais destes materiais [16]. Estas semicavidades correspondem à metade de uma supercavidade e possuem $\approx 7 \text{ \AA}$ de profundidade. A Figura 11 traz uma representação esquemática de uma lamela do precursor MCM-22, mostrando as semicavidades de 12 membros superficiais.

Com base em experimentos de troca iônica e adsorção, sugere-se que estas semicavidades existem em alta concentração na superfície externa dos cristalitos do MCM-22 [16] e sejam as maiores responsáveis pelo fato de que, em alguns processos

catalíticos, este zeólito se comporta mais como um zeólito de 12 membros do que como um de 10 membros [26, 46 – 50].

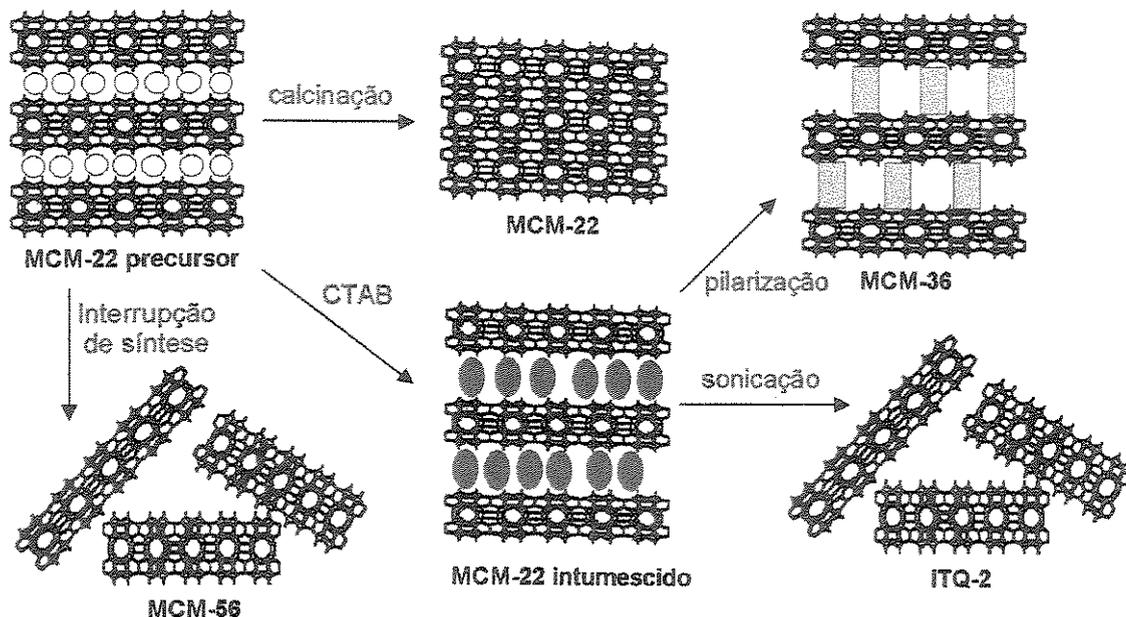


Figura 10: Representação esquemática da preparação de novos materiais a partir do precursor MCM-22 [45]. Os círculos amarelos indicam a hexametileniminina no interior dos poros. As elipses vermelhas representam os cátions CTA^+ usados no intumescimento do MCM-22. Os retângulos cinza representam os pilares de sílica formados após a adição de TEOS e subsequente hidrólise.

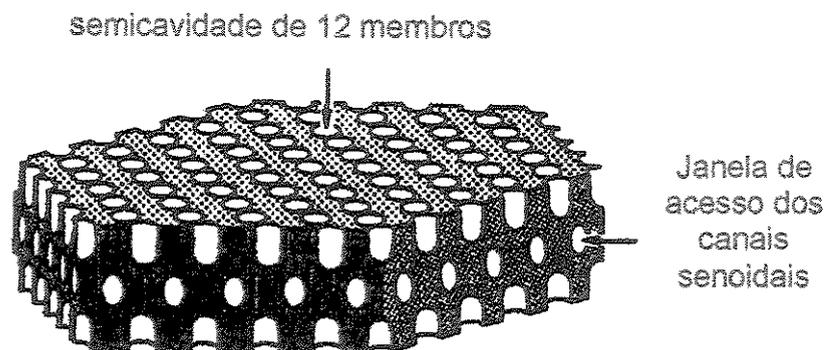


Figura 11: Ilustração esquemática de uma lamela de MCM-22, mostrando as supercavidades superficiais e as janelas de acesso aos canais senoidais [16].

1.4. SÍNTESE DO MCM-22: ESTADO DA ARTE

O número de publicações científicas sobre a síntese do zeólito MCM-22 tem crescido anualmente. A Tabela 1 (página 26) resume as condições de síntese encontradas na literatura.

Um aspecto importante a ser observado na análise da Tabela 1 é que, na grande maioria das sínteses, o MCM-22 é preparado com agitação durante o tratamento hidrotérmico. Corma *et al.* [51] sugeriram que as sínteses estáticas, ou seja, sem agitação durante o tratamento hidrotérmico, resultariam em misturas de MCM-22 e ferrierita, ou na cristalização preferencial deste último zeólito. Contudo, materiais de boa qualidade já foram obtidos a partir de sínteses estáticas, seja usando rotas sintéticas adaptadas da patente do PSH-3 [52, 53] ou da patente do MCM-22 [54, 55].

Outro aspecto interessante é que muitos autores sugerem que mesmo pequenas variações nas condições de síntese, ou no procedimento experimental, resultariam na co-cristalização ou cristalização preferencial de outras fases, tais como a mordenita [25], ZSM-5 [14, 26, 51, 56], ZSM-12 [25, 51, 56] ou ZSM-35 [25, 56].

O zeólito MCM-22 é usualmente preparado com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$. Embora tenham sido obtidas amostras com razões no intervalo de 25 a 100 por síntese direta, frequentemente as razões maiores são obtidas por tratamentos de desaluminação pós-síntese.

Segundo Mochida *et al.* [56] a formação de MCM-22 ocorreria numa faixa estreita de razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figura 12). Para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7 - 9$ foi observada a formação de outros materiais cristalinos, em especial Na-P1 (GIS), mas não de MCM-22. Para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 12$ ocorre a cristalização preferencial de ZSM-35 em longos tempos de tratamento hidrotérmico. Para $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 25 a 30, observou-se cristalização de MCM-22 e para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$, o MCM-22 seria obtido impuro, contaminado com os zeólitos ZSM-5 (MFI) ou ZSM-12 (MTW).

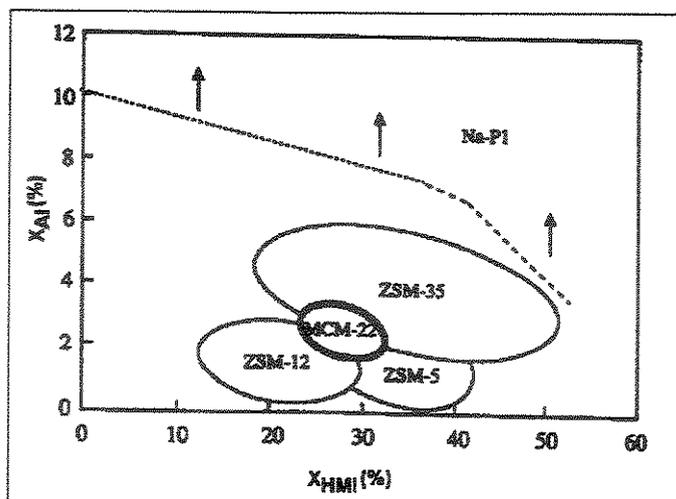


Figura 12: Sensibilidade da cristalização de MCM-22 à composição do gel de síntese em termos da fração molar de Al e HMI. Dados para as preparações de ZSM-5, ZSM-12 e ZSM-35 foram incluídos para comparação [56].

A análise da Tabela 1 leva a crer que realmente a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ é a preferencial para a obtenção do zeólito MCM-22 e permite variações nas demais razões de síntese: OH/SiO_2 e $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,18 - 0,30$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,35 - 0,90$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 19,4 - 45$, partindo de géis preparados usando sílica pirolisada e aluminato de sódio como fontes de silício e alumínio, respectivamente [14, 51]. Para rotas de síntese adaptadas da patente do PSH-3, razões OH/SiO_2 e Na/SiO_2 maiores também são usuais, podendo atingir valores próximos a 0,80 [26, 52, 53, 57]. Eder *et al.* [54] relatam a obtenção de MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) com razões Na/SiO_2 e OH/SiO_2 tão pequenas quanto 0,07.

Para obtenção do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, Corma e colaboradores [19, 51] sugerem a diminuição da razão OH/SiO_2 . Este procedimento parece ser válido apenas quando utiliza-se a rota adaptada da patente do MCM-22, uma vez que Unverricht *et al.* [25] obtiveram MCM-22 com esta razão, usando razão $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,60$, usando um procedimento adaptado da patente do PSH-3. De fato, a análise da Tabela 1 sugere que a rota PSH-3 é mais tolerante que a rota MCM-22 no que diz respeito à alcalinidade e teor de íons Na^+ , para quaisquer razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizadas. Mesmo para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$, a rota PSH-3 admite razões Na/SiO_2 e

$\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,57$ [24], enquanto a rota MCM-22 só foi bem sucedida quando $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,18$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,13$ [51].

Para obtenção de MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, de boa qualidade, além da diminuição da razão OH/SiO_2 , todo o conjunto de variáveis precisa ser ajustado. Coma e colaboradores [19, 32, 51, 58] obtiveram MCM-22, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, diminuindo a alcalinidade, aumentando a quantidade de direcionador orgânico, diminuindo a temperatura ou aumentando o tempo de tratamento hidrotérmico.

Não existem relatos de obtenção de MCM-22 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 100$. A única tentativa de preparação com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ resultou na cristalização preferencial de ZSM-12 [51]. Contudo a existência de um análogo de sílica pura da estrutura MWW, o ITQ-1, sugere que talvez outras razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ podem ser obtidas usando TMA^+OH^- como direcionador orgânico (rota SSZ-25).

Um parâmetro importante na síntese do MCM-22 é o uso ou não de sementes durante a cristalização do gel. Proposta desde a patente do MCM-22 [14], o uso de sementes foi extensivamente estudado por Mochida *et al.* [56]. Sem a adição de sementes, observou-se a cristalização de MCM-22, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$, em aproximadamente 30 horas, atingindo um máximo de cristalinidade em 90 h. Para tempos de tratamento hidrotérmico maiores há formação de uma mistura de MCM-22 e ZSM-35. Quando uma pequena quantidade do material obtido após 22 h de tratamento hidrotérmico foi utilizada como semente, observou-se a cristalização de MCM-22 em 15 h, atingindo máxima cristalinidade em 60 h.

Assim, além de otimizar o tempo de cristalização, o uso de sementes aumenta o controle sobre a nucleação, permitindo que o grau de cristalinidade seja definido com mais certeza que em sínteses não-seminadas.

Embora as amostras de Mochida *et al.* [56] tenham sido preparadas com razão $\text{HMI}/\text{Na} = 2,5$, a grande maioria dos difratogramas de raio-X de MCM-22 apresentados são na verdade do zeólito MCM-49. Para as sínteses seminadas, os zeólitos obtidos após 15 e 20 h de tratamento hidrotérmico são possivelmente MCM-22, mas aqueles obtidos com tempos de cristalização maiores são definitivamente MCM-49 (Figura 13). Isto nos leva a pensar que o zeólito MCM-49 passa por um intermediário muito semelhante ao zeólito MCM-22, ou que o MCM-22 seja este mesmo intermediário.

Estudos de cinética de cristalização dos zeólitos MCM-22 e MCM-49 são requeridos para resolver este impasse.

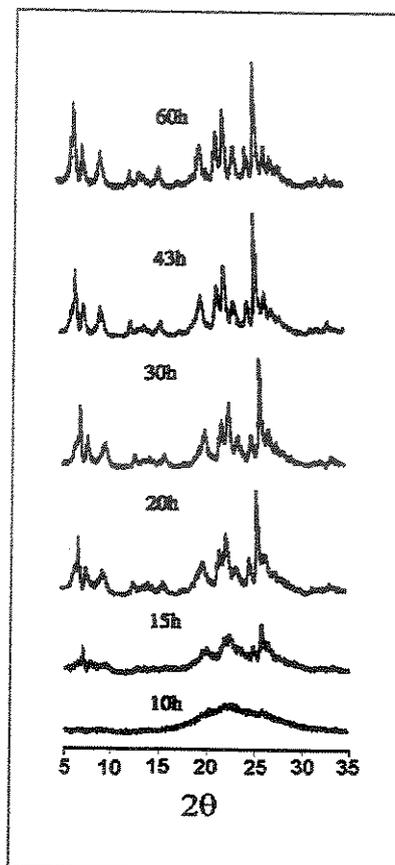


Figura 13: Cinética de cristalização do MCM-22 (ou MCM-49?) na presença de sementes. Difratogramas de raio-X das amostras recém-sintetizadas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ [56].

O uso de envelhecimento do gel foi estudado por Marques *et al.* [55]. Dois aspectos importantes destacam deste trabalho: i) todas os materiais descritos foram obtidos em sistemas onde a cristalização se dá sem o uso de agitação durante o tratamento hidrotérmico (sínteses estáticas) e ii) a obtenção de MCM-49, por efeito da variação da diluição (razão $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) ou da temperatura do envelhecimento antes do tratamento hidrotérmico. Quando a temperatura utilizada é a ambiente, o gel cristaliza como MCM-49. Por outro lado se a temperatura de envelhecimento do gel é em torno de 333 K, este cristaliza preferencialmente como MCM-22. Estes resultados são contrários ao que foi sugerido por Lawton *et al.* [37], que associa a formação de MCM-

49 exclusivamente à concentração de íons Na^+ , resultando no posicionamento preferencial dos íons alumínio em sítios T1.

A comparação entre as sínteses estática e com agitação interna foi estudada por Güray *et al.* [59], mostrando que a faixa de composições em que o MCM-22 cristaliza por sínteses estáticas é mais estreita que a observada em sínteses agitadas. Além disso, foi possível obter MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) com boa cristalinidade em sínteses estáticas, entre 9 e 14 dias de tratamento hidrotérmico, a depender da temperatura utilizada na etapa de envelhecimento, mas somente quando o ácido silícico é utilizado como fonte de silício.

Marques [60], por outro lado, fazendo o acompanhamento da cristalização de géis preparados a partir de sílica Aerosil 200, observou a formação de MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) com boa cristalinidade de 6 a 15 dias de tratamento hidrotérmico. Após este período o material formado é contaminado por ferrierita e α -quartzo. Os géis, com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ou 80 originam MCM-22 contaminado com fases de silicatos lamelares (queniaíta e/ou magadiíta). A obtenção de MCM-22 puro nestas condições requer o ajuste das razões Na^+/SiO_2 , OH^-/SiO_2 e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

O uso de outras aminas cíclicas como possíveis agentes direcionadores da topologia MWW já havia sido proposta anteriormente, mas Rollmann *et al.* [61, 62] estudaram o papel de aminas cíclicas na síntese de zeólitos, tentando correlacionar as aminas e as topologias encontradas. Além da hexametilenoimina (HMI), a hidropiperazina (HPIPZ) também atua na cristalização de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 - 40$. Cálculos computacionais da energia de interação entre os poros do zeólito e as aminas aí incluídas (potenciais Lennard-Jones) revelaram uma boa estabilização de HMI e HPIPZ nos canais e cavidades do MCM-22. A diferença de energia entre os canais senoidais e as supercavidades é significativa, revelando que as moléculas de HMI estão mais fortemente ligadas nos primeiros que nas últimas. Há pelo menos 7 moléculas de HMI por célula unitária do MCM-22 e não se encontram diferenças de energia significativas entre as moléculas de HMI neutra e protonada.

Um outro importante avanço foi a possibilidade de síntese do MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 - 60$) na presença de fluoretos (NaF e KF), evitando assim o uso de hidróxidos [63]. Os cristais de MCM-22 obtidos nestas condições têm a forma elipsóide e tamanhos variando de 5 a 35 μm e são praticamente monodispersos (10 μm) quando

se usa KF. Além disso, o MCM-22 preparado com KF é indistinguível por RMN de ^{13}C , ^{27}Al e ^{29}Si do MCM-22 obtido em meio alcalino.

O efeito da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na formação do MCM-22 foi estudado por Cheng *et al.* [64]. Para razões $\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,27$, $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,5$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$, o zeólito MCM-22 foi obtido como fase pura apenas para a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$. Para razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$ observou-se a formação de MCM-22 com contaminações cada vez maiores por queniaíta. Quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$, observou-se a formação da queniaíta pura. Apesar dos cristalitos de MCM-22 e queniaíta possuírem morfologias bem distintas, nas amostras contaminadas é impossível distinguir os dois materiais, sugerindo intercrescimento das duas estruturas lamelares. O aumento do teor de queniaíta como contaminante resulta num decréscimo da área específica, confirmando esta hipótese. Os espectros de RMN de ^{27}Al indicam que apenas a estrutura MWW é capaz de incorporar alumínio à rede.

Cheng *et al.* [65] também relataram a formação de filmes do zeólito MCM-22 sobre a superfície plana do vidro. Os cristalitos na forma de disco se orientam preferencialmente na direção vertical, crescendo e originando discos espessos e, finalmente, formando filmes contínuos. A orientação dos cristalitos na superfície do vidro é o resultado da nucleação e crescimento dos núcleos, provavelmente por interação destes com a superfície através de moléculas de hexametilenimina.

A obtenção de ferrissilicatos e titanossilicatos com estrutura MWW também é possível, mas vários parâmetros reacionais precisam ser controlados [66, 67, 68].

A síntese de um ferrissilicato com estrutura MWW foi relatada primeiramente por Wu *et al.* [66]. O material obtido apresenta difratograma de raios-X compatível com o do aluminossilicato, embora as intensidades relativas dos picos tenham variado um pouco. Os espectros na região do infravermelho apresentam um deslocamento da banda relativa ao estiramento assimétrico intertetraedros de 1244 para 1229 cm^{-1} (em 15 cm^{-1}), e também uma banda característica na região das hidroxilas, associada à acidez de Brønsted estrutural, $\text{Si}(\text{OH})\text{Fe}$, observada em 3637 cm^{-1} . Este material mostrou-se cataliticamente superior ao [Fe]-MFI na redução de NO com NH_3 , processo de grande importância na catálise ambiental [66].

Testa *et al.* [67] também obtiveram sucesso na síntese de ferrissilicatos de estrutura MWW, especialmente quando alguma fonte de alumínio é introduzida no gel

de síntese. A amostra contendo apenas íons Fe^{3+} apresentou coloração amarronzada, sugerindo que parte das espécies de ferro está fora da rede, o que foi confirmado por ESR, pelos valores do tensor: $g = 2,0$, $g = 2,3$ e $g = 4,3$, atribuídos respectivamente à espécies octaédricas, óxido de ferro e espécies tetraédricas [67]. A presença de ferro(III) isomorficamente substituído foi confirmada por espectroscopia Mössbauer e por FTIR na região das hidroxilas. Determinando as capacidades de troca iônica, também foi possível afirmar que apenas 40% das espécies de Fe(III) permanecem na rede após a calcinação da amostra.

A síntese do titanossilicato de estrutura MWW é inicialmente conduzida como a síntese do borossilicato ERB-1, usando piperidina ou hexametilenoimina como agentes direcionadores de estrutura, para obter um titanoborossilicato [68]. Em seguida o material é tratado em meio ácido para remover o boro e as espécies de titânio fora da rede, resultando no Ti-MWW. Os cristalitoss deste material apresentam morfologia hexagonal quando o direcionador é piperidina, e semelhantes aos do Al-MWW (discóide), quando o direcionador é hexametilenoimina. Nas amostras recém-sintetizadas o titânio está praticamente todo em coordenação tetraédrica, mas a calcinação direta destes materiais resulta na formação de anatásio, dificilmente removido mesmo por tratamento ácido. O tratamento com HNO_3 6 mol.L^{-1} ou H_2SO_4 2 mol.L^{-1} , por 20 h a 373 K, resulta na remoção quase total do boro e do titânio da rede, sem formação de anatásio após a calcinação.

Okumura *et al.* [69], estudaram a influência da rotação da autoclave e da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na síntese do MCM-22. A cristalização de géis com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15$ em 4 dias e frequências de rotação de 0, 15 ou 60 rpm, resultaram em material amorfo, MCM-22 e ZSM-5, respectivamente. O uso de tempos de cristalização maiores resultou em ZSM-35, exceto para as sínteses estáticas, onde nenhum material cristalino foi observado até 7 dias de tratamento hidrotérmico. Ocorre formação de MCM-22 em razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 - 80$. Em razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 15$, ocorre formação de mordenita e em razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 80$ é o zeólito ZSM-12 que cristaliza preferencialmente.

Recentemente, foi proposta uma rota interessante para síntese de peneiras moleculares hidrofóbicas, através de tratamento hidrotérmico de borossilicatos zeolíticos com ácido acético em pH próximo ao ponto isoelétrico da sílica ($\text{pH} = 0 - 2$)

[70]. Através dessa metodologia o borossilicato ERB-1 foi convertido, por desboronação, a uma material semelhante ao ITQ-1. Os resultados de RMN de ^{29}Si revelaram que o material possui poucos defeitos internos, sugerindo que nestas condições ocorre dissolução de sílica (criando mesoporos), seguido da migração da sílica solubilizada até os sítios defeituosos, regenerando-os.

Tabela 1: Condições de síntese utilizadas na obtenção do zeólito MCM-22 conforme a literatura.

Referência	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	HM/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	T(K)	Δt (dias)	Método ^a	Observações
[14], [51], [71], [72]	30	0,18	0,18	0,35	44,9	423	7	D	Ultrasil, NaAlO ₂
[14]	30	0,18	0,18	0,35	19,4	423	7	D	Ultrasil, NaAlO ₂
[14]	30	0,18	0,18	0,35	19,4	416	8	D	Ultrasil, NaAlO ₂
[14]	30	0,18	0,18	0,35	44,9	423	6	D	Ultrasil, NaAlO ₂
[14]	30	0,18	0,18	0,35	19,4	418	2,5	D	Ultrasil, NaAlO ₂
[14]	6,1 ^b	0,06	0,06 ^c	0,30	19	423	8	D	Borossilicato
[14]	12,3 ^b	0,06	0,06	0,30	18,6	573	9	D	Borossilicato
[15]	12,3 ^b	0,06	0,06	0,35	6,4	393	230	E	Borossilicato
[19], [46], [48], [51], [58]	30	0,30	0,30	0,50	40	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[19], [58]	50	0,14	0,14	0,35	45	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[19], [58]	100	0,12	0,12	0,50	45	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[24]	70,6	0,57	0,57	0,51	52,2	423	3	D	Silicato de sódio, Al ₂ (SO ₄) ₃
[24]	70,6	0,57	0,57	0,51	52,2	403	6	D	Silicato de sódio, Al ₂ (SO ₄) ₃
[24]	70,6	0,57	0,57	0,26	52,2	413	4	D	PSH-3 + α-quartzo
[24]	43,3	0,57	0,57	0,51	52,2	423	3	D	Silicato de sódio, Al ₂ (SO ₄) ₃
[25], [73]	31,8	0,17	0,17	0,33	41,7	423	12	D	Cabosil, NaAlO ₂
[25]	49,3	0,59	0,59	0,48	40,2	423	10	D	Silica-sol, Al ₂ (SO ₄) ₃
[26]	29,8	0,66	0,66	0,46	45,3	423	3,3	D	Silicato de sódio, Al ₂ (SO ₄) ₃
[32]	100	0,11	0,11	0,50	45	408	11	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[36]	30	0,17	0,17	0,33	19,3	416	4	D	Ultrasil, NaAlO ₂
[74]	30	0,30	0,30	0,35	40	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[51]	30	0,18	0,18	0,50	45	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[51]	30	0,30	0,30	0,50	35	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂

Continuação da Tabela 1:

[51]	30	0,30	0,30	0,50	40	423	28	E	MWW : FER = 3 : 1
[51]	30	0,30	0,30	0,50	35	423	28	E	Ferrierita (FER)
[51]	50	0,14	0,14	0,35	45	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[51]	70	0,13	0,18	0,35	45	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[51]	70	0,18	0,18	0,35	45	423	7	D	MWW : MFI = 14 : 1
[51]	100	0,12	0,18	0,50	45	423	8	D	MWW : MFI = 2 : 1
[51]	100	0,12	0,18	0,35	35	423	8	D	MWW : MFI = 1 : 3
[51]	100	0,12	0,18	0,50	45	408	8	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[51]	100	0,18	0,18	0,50	45	408	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[51]	200	0,12	0,18	0,50	45	408	8	D	MTW
[71]	100	0,054	0,054	0,50	13,5	408	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[75]	30	0,18	0,18	0,35	40	423	7	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[73], [74]	30	0,30	0,30	0,90	40	408	9	D	Aerosil 200, NaAlO ₂
[57]	29,7	0,66	0,66	0,46	46	423	7	D	Silicato de sódio e Al ₂ (SO ₄) ₃
[52], [53]	29,4	0,78	0,78	0,45	44,7	423	4	E	Silicato de sódio e Al ₂ (SO ₄) ₃
[52]	29,4	0,78	0,78	0,45	44,7	423	4	D	Silicato de sódio e Al ₂ (SO ₄) ₃
[54]	27,6	0,07	0,07	0,50	44,8	423	15	E	Aerosil 200, NaAlO ₂
[56]	25	0,14	0,14	0,35	19,4	443	1,2	D	Aerosil 200, NaAlO ₂ , s/ sementes
[56]	25	0,14	0,14	0,35	19,4	443	1,8	D	Aerosil 200, NaAlO ₂ , s/ sementes
[56]	25	0,14	0,14	0,35	19,4	443	3,8	D	Aerosil 200, NaAlO ₂ , s/ sementes
[56]	25	0,14	0,14	0,35	19,4	443	7	D	s/ sementes, MCM-22 + ZSM-35
[56]	25	0,14	0,14	0,35	19,4	443	0,6 – 2,5	D	Aerosil 200, NaAlO ₂ , c/ sementes
[56]	33,3 ^d	0,30	0,30	?	45	408	11	D	Ferrissilicato
[66]	30	0,22 – 0,25	0,27 – 0,31	0,50 – 0,70	30 – 50	423	28	E	Envelhecimento a 333 K, 30 min
[55]	30	0,22	0,30	0,50	35	403/423	14/14	E	Envelhecimento a 333 K, 30 min

Continuação da Tabela 1:

[55]	30	0,22	0,29	0,60	25	423	28	E	MCM-49 + ZSM-5
[55]	30	0,22	0,30	0,60	30	423	28	E	Envelhecimento a 323 K, 30 min
[55]	30	0,22	0,30	0,60	30	423	28	E	MCM-49, Envelhecimento a 298 K
[55]	30	0,22	0,30	0,60	35	423	28	E	MCM-49, Envelhecimento a 298 K
[55]	50	0,25	0,29	0,60	35	423	28	E	Envelhecimento a 333 K, 30 min
[55]	80	0,22	0,29	0,60	35	423	28	E	MCM-49 + MFI + α -quartzo
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	7	D	Ultrasil, s/ envelhecimento
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	7	D	Silica-gel, s/ envelhecimento
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	7	D	Ácido silícico, s/ envelhecimento
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	20	E	Ultrasil, s/ envelhecimento
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	20	E	Silica-gel, s/ envelhecimento
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	12	E	Ácido silícico, s/ envelhecimento
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	20	E	Ácido silícico, cont. MOR
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	4	E	Ácido silícico, envelhecido a 298 K
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	12	E	Ácido silícico, envelhecido a 298 K
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	14	E	Ácido silícico, envelhecido a 298 K
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	9	E	Ácido silícico, envelhecido a 318 K
[59]	30	0,18	0,18	0,35	19,5	423	10	E	Ácido silícico, s/ envelhecimento
[59]	28	0,20	0,20	0,35	19,5	423	10	E	Ácido silícico, s/ envelhecimento
[59]	30	0,20	0,20	0,35	19,5	423	10	E	Ácido silícico, s/ envelhecimento
[59]	34	0,20	0,20	0,35	19,5	423	10	E	Ácido silícico, s/ envelhecimento
[59]	40	0,20	0,20	0,35	19,5	423	15	E	Ácido silícico, s/ envelhecimento
[59]	20	0,30	0,30	0,35	19,5	423	10	E	MCM-49
[59]	24	0,30	0,30	0,35	19,5	423	10	E	MCM-49
[63]	30	0,67	0,20	0,50	45	423	14	D	$Al(OH)_3$, $F/SiO_2 = 0,67$

Continuação da Tabela 1:

[63]	30	1,0	0,20	0,50	45	423	14	D	Al(OH) ₃ , F/SiO ₂ = 1,0
[63]	30	1,33	0,20	0,50	45	423	7	D	Al(OH) ₃ , F/SiO ₂ = 1,33
[63]	30	1,33	0,20	0,50	45	423	14	D	Al(OH) ₃ , F/SiO ₂ = 1,33
[63]	60	0,67	0,10	0,50	45	423	12	D	MCM-22 + ZSM-51 + ZSM-35
[63]	60	1,0	0,10	0,50	45	423	7	D	F/SiO ₂ = 1,0, MCM-22 + ZSM-51
[63]	60	1,0	0,10	0,50	45	423	14	D	F/SiO ₂ = 1,0, MCM-22 + ZSM-51
[63]	60	1,33	0,10	0,50	45	423	7	D	F/SiO ₂ = 1,33
[63]	60	0,67	0,20	0,50	45	423	14	D	Al(OH) ₃ , F/SiO ₂ = 0,67
[63]	20	0,67	0,15	0,50	45	423	7	D	KF/SiO ₂ = 0,67
[63]	20	0,67	0,15	0,50	45	423	14	D	KF/SiO ₂ = 0,67
[63]	20	1,0	0,15	0,50	45	423	7 - 14	D	KF/SiO ₂ = 1,0
[63]	20	1,33	0,15	0,50	45	423	7 - 14	D	KF/SiO ₂ = 1,33
[63]	30	0,67	0,20	0,50	45	423	7 - 14	D	KF/SiO ₂ = 0,67
[63]	30	1,0	0,20	0,50	45	423	7 - 14	D	KF/SiO ₂ = 1,0
[63]	30	1,33	0,20	0,50	45	423	7 - 14	D	KF/SiO ₂ = 1,33
[63]	60	1,0	0,10	0,50	45	423	7 - 14	D	KF/SiO ₂ = 1,0
[63]	60	1,33	0,10	0,50	45	423	7 - 14	D	KF/SiO ₂ = 1,33
[64]	30	0,27	0,27	0,5	45	423	3	E	MCM-22, sílica-sol, NaAlO ₂
[64]	50	0,27	0,27	0,5	45	423	3	E	MCM-22 + queniafta
[64]	100	0,27	0,27	0,5	45	423	3	E	MCM-22 + queniafta
[64]	∞	0,27	0,27	0,5	45	423	2	E	Queniafta
[65]	30	0,27	0,27	0,5	45	423	1 - 4	E	Filme de MCM-22
[65]	20	0,27	0,27	0,5	45	423	1 - 3	E	Filme de MCM-22

^a E = estático (sem agitação durante o tratamento hidrotérmico) e D = dinâmico (com agitação durante o tratamento hidrotérmico)

^b SiO₂/B₂O₃, ^c K/SiO₂, ^d SiO₂/Fe₂O₃

1.5. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ZEÓLITO MCM-22

Como visto anteriormente as técnicas de Difratoimetria de Raios-X (XRD), Difratoimetria de Elétrons (Cristalografia Eletrônica) e Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HREM) foram essenciais na elucidação da estrutura MWW do zeólito MCM-22 e seus isomorfos. Contudo, diversas técnicas de caracterização físico-químicas contribuíram com importantes informações acerca da natureza do MCM-22. A seguir discutir-se-ão algumas informações obtidas na literatura a partir das principais técnicas de caracterização

1.5.1. Propriedades Adsorptivas e Difusivas

O zeólito MCM-22 apresenta alta capacidade adsorptiva e áreas específicas determinada pelo método BET de aproximadamente $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [14]. O uso de diversos adsorbatos possibilitou inferir outras propriedades dos zeólitos, tais como distribuição de volume de poros, topologia dos canais, natureza dos sítios ácidos, etc. Muitas destas informações foram extremamente úteis, em especial porque antecederam os estudos de elucidação estrutural e foram ratificados por estes [15].

A presença de anéis de 10 membros foi inicialmente sugerida com base nos dados de adsorção de cicloexano, sem contudo ser possível inferir dados da dimensionalidade dos sistemas de canais do MCM-22 [25].

O volume de microporos do MCM-22 ($0,2 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$), determinado por adsorção de Ar, H_2O e He, mostrou-se maior que o do zeólito ZSM-5 (zeólito de microporos médios) e intermediário aos dos zeólitos ZSM-12 e β (zeólitos de microporos grandes). Por outro lado o diâmetro de poros, medido pelo método Horvath-Kawazoe, é da ordem dos encontrados para a mordenita e Y. A adsorção de mesitileno observada para o MCM-22 foi rápida e extensiva (8,5%), levando a pensar que existem neste zeólito aberturas de poros similares às encontradas em zeólitos de poros grandes [26]. Entretanto, estes estudos não levavam em conta a presença das semicavidades abertas na superfície dos cristalitos, o que pode explicar os resultados obtidos com o mesitileno.

A distribuição de volume de poros, também obtido pelo método de Horvath-Kawazoe de fisissorção de argônio, mostrou dois picos distintos na região de 6 – 7 Å, coerente com os dois sistemas porosos propostos para o MCM-22 [43]. Este desdobramento não foi observado ou mostrado anteriormente.

Kumar e Lindford [57] observaram para o MCM-22 isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do tipo II e volume de microporos maior do que 0,2 cm³.g⁻¹. A menos que se trate de um equívoco dos autores, as isotermas do tipo II são encontradas para materiais não-porosos. As isotermas características para o MCM-22 são do tipo IV, onde se observa um *loop* de histerese, devido a presença de mesoporos secundários, resultantes de falhas no empilhamentos das lamelas do material precursor.

Combinando resultados de FTIR, estudos adsorptivos e microcalorimétricos, Corma *et al.* [77] confirmaram a estrutura proposta para o zeólito MCM-22 e estimaram as dimensões dos canais. Os canais de 10 MR possuiriam diâmetros médio de $\approx 5,9$ Å, enquanto as supercavidades de 12 MR de ≈ 7 Å.

Os resultados de difusão de hidrocarbonetos aromáticos concordaram com o esperado para a estrutura proposta do MCM-22 [78]. Os desvios observados da segunda Lei de Fick, modificada para incluir a morfologia do cristal de MCM-22, foram associados à existência de grandes cavidades. A adsorção de xileno sugere a existência de cavidades de 12 membros. Estes estudos permitiram também propor um diâmetro máximo de 6Å para os anéis de 10 membros.

Estudos de adsorção de alcanos, combinados com experimentos termogravimétricos, calorimétricos e de FTIR *in situ*, mostraram que os sítios preferenciais de adsorção ocorreriam nos canais senoidais bidimensionais de 10 membros [56].

Estudos de cinética de adsorção/dessorção do benzeno e o-xileno no zeólito MCM-22 indicaram a existência de 4 ou 5 sítios de adsorção importantes, originados por alumínio extra-reticular, alumínio reticular e por grupos silanol. No mesmo estudo, Wendelbo e Roque-Malherbe [79] mostraram que muitos dos estudos anteriores que sugerem a existência de canais de 12 MR na estrutura do zeólito MCM-22 foram induzidos pela existência de cavidades MWW abertas para a superfície.

1.5.2. Simulações Computacionais da Adsorção e Difusão

Diversos estudos teóricos têm sido conduzidos para simular a adsorção e difusão de uma variedade de adsorbatos na estrutura MWW. O primeiro destes estudos foi conduzido por Corma *et al.* [80], usando Dinâmica Molecular, acerca da difusão do n-heptano e 2-metil-hexano no isomorfo ITQ-1 a 453 K. Nos canais de 10MR as moléculas de 2-metil-hexano ocupam posições fixas (de mínima energia) e não difundem, exceto para um leve movimento de 5Å nas intersecções dos canais, mas a difusão do n-heptano é muito mais favorecida. Nas supercavidades, ambos os adsorbatos preferem as regiões mais estreitas e podem difundir de uma semicavidade para outra, mas os cálculos não sugerem difusão através da janela de 10 membros entre as supercavidades, provavelmente devido ao baixo teor de adsorbatos e às temperaturas relativamente baixas usados na simulação.

Um estudo semelhante foi conduzido acerca da difusão do benzeno e propileno, reagentes na síntese do cumeno, no ITQ-1 a 653 K [81]. Nos canais de 10 membros, enquanto o benzeno é fortemente impedido de difundir, apresentando uma pequena mobilidade em torno de posições de mínima energia, as moléculas de propileno difundem livremente. Nas supercavidades de 12 membros, o benzeno ocupa todas as posições possíveis, mas passa mais tempo na parte central ou nos mínimos de energia em cada cavidade. Não se observa difusão intercavidades exceto a 853 K. Já as moléculas de propileno, apesar de possuírem a mesma difusividade intracavidade que o benzeno, também podem passar de uma supercavidade para outra. Estes resultados possibilitam propor um mecanismo para a formação do cumeno e a energia de ativação do processo, que sugerem que a reação ocorra na superfície externa dos cristais do MCM-22.

O estudo da difusão do 2-metil-hexano no ITQ-2 (MCM-22 deslaminado) por Dinâmica Molecular revela que a presença das semicavidades abertas para a superfície dos cristais, em vez de supercavidades, afeta fortemente o comportamento difusivo, e consequentemente catalítico, neste material [82]. A 453 K as moléculas de 2-metil-hexano ocupam posições de equilíbrio dentro das semicavidades, mas exibem uma maior mobilidade que no MCM-22, pois podem sair das semicavidades, uma vez que não possuem o impedimento dos anéis de 10 membros. A 853 K o mesmo

comportamento é encontrado, mas a migração para fora das semicavidades é mais freqüente. A análise da conformação da molécula do 2-metil-hexano mostra que o esqueleto carbônico está praticamente alinhado ao longo do eixo Z, minimizando as interações da molécula com as paredes da semicavidade, o que favorece o processo de dessorção.

As propriedades adsorptivas do ITQ-1 foram estudadas combinando resultados empíricos e simulações por computador, usando parafinas C_6 (linear e ramificadas) e aromáticos [83]. A adsorção de parafinas C_6 linear e mono-ramificada é rápida no ITQ-1 e mostra um limite de 4 moléculas por célula unitária. A simulação computacional indica que 3 moléculas estão na cavidade MWW e 1 molécula está nos canais senoidais de 10 membros. Ao contrário, a adsorção de parafinas C_6 bi-ramificadas é lenta e apenas 3 moléculas estão presentes por uma cela unitária (apenas na supercavidade). A adsorção de p-xileno é rápida e também apresenta um limite de 3 moléculas por cela unitária (duas na supercavidade e uma nos canais de 10 membros), mas a adsorção de etilbenzeno, apesar de moderadamente rápida, parece ser favorecida nos sítios externos dos cristais de MCM-22/ITQ-1.

A adsorção e a difusão do benzeno no ITQ-1 foram simuladas por dinâmica molecular e pelo Grande Canônico Monte Carlo [84] e comparados aos resultados anteriores [80]. Os resultados mostram que o benzeno está adsorvido em quatro sítios ativos possíveis (Figura 14).

O sítio S_1 encontra-se no interior dos canais de 10 membros e S_2 a S_4 no interior da supercavidade. Nesta, onde o benzeno apresenta maior mobilidade (difusão intracavidade), as moléculas de benzeno preferem sítios S_2 e S_3 , onde adotam um estado sinérgico, isto é, um estado cooperativo de energia menor do que a soma das mínimas energias para cada sítio, indicando que estes sítios são capazes de produzir interações fortes entre aromáticos empilhados (paralelos).

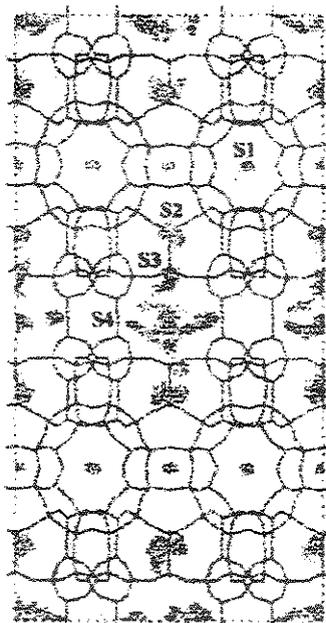


Figura 14: Nuvens de benzeno, determinadas pelo Grande Canônico Monte Carlo, mostrando os sítios na estrutura MWW ao longo do eixo z [84].

A adsorção de benzeno e propileno no ITQ-1 também foi estudada usando simulações computacionais com o Grande Canônico Monte Carlo [85] mostrando que, ao contrário do benzeno, as moléculas de propileno ocupam facilmente os canais senoidais de 10 membros, mas evitam as intersecções dos canais, que devem ser locais de alta energia. Nas cavidades MWW o propileno é capaz de ocupar todas as posições possíveis, inclusive nas janelas de 10 membros que conectam as supercavidades (3 Å de comprimento), o que permite a difusão intercavidades sem barreiras de energias.

Estudos realizados com o Grande Canônico Monte Carlo para tolueno, o-xileno e m-xileno [86] mostram que o tolueno ocupa sítios ativos muito semelhantes aos ocupados pelo benzeno [84], já o orto- e meta-xileno não ocupam o sítio S₁ nos canais senoidais e preferem os sítios S₂ e S₃ na supercavidade. A comparação entre as isotermas simuladas e as experimentais para o- e m-xileno demonstram claramente a dificuldade de difusão intercavidades, especialmente para o-xileno. O cálculo das energias de ativação da migração através de janelas de 10 membros mostra que a barreira de potencial para o-xileno é significativamente maior que para m-xileno.

A influência das interações intermoleculares sobre a mobilidade do heptano nas supercavidades do ITQ-1 foi estudada por dinâmica molecular [87]. A simulação mostra a possibilidade de existência de supercavidades contendo 1, 2 ou 3 moléculas de n-heptano. Nas cavidades onde há apenas 1 molécula de n-C₇ a mobilidade intracavidade é alta. Nas cavidades onde há 2 ou 3 moléculas a mobilidade intracavidade fica impedida, mas na cavidade com 3 moléculas, uma é forçada na direção das janelas de 10 membros, originando pelo menos uma difusão intercavidades. Entretanto os cálculos não mostram energias de ativação importantes no processo e sim que esta terceira molécula apresenta uma orientação espacial adequada para a difusão.

Usando a metodologia da minimização de energias, Waghmode *et al.* [88] estudaram a difusão de o-, m- e p-xileno mostrando que existe um máximo de energia de interação no centro da cavidade MWW e um mínimo no anel de 10 membros que interconecta as supercavidades. As energias de interação calculadas indicam que apesar das grandes dimensões das cavidades, existem barreiras de energia na difusão, justificando parcialmente os resultados catalíticos no desproporcionalmento de tolueno a xilenos.

1.5.3. Propriedades Ácidas do Zeólito MCM-22

1.5.3.1. Dessorção Termoprogramada de Amônia

A técnica de TPD-NH₃ é uma importante ferramenta no estudo dos sítios ácidos de zeólitos, permitindo acessar a distribuição de sítios ácidos segundo sua força ácida. Consiste na adsorção de amônia sobre uma superfície limpa de um determinado material, seguido de remoção de NH₃ fisissorvido e dessorção de NH₃ quimissorvida sob taxa de aquecimento controlado. A amônia dessorvida é quantificada e o resultado final é um perfil de picos, que pode ser interpretado tanto qualitativamente, uma vez que a temperatura de máximo de dessorção de cada pico é função da força ácida, quanto quantitativamente, uma vez que a área de cada pico é função do número de sítios de um determinado tipo encontrados no material sob estudo [89].

Estudos de uma amostra do zeólito MCM-22, submetida à desaluminação com vapores de SiCl₄, revelaram três picos com máximos em 518, 627 e 834 K, os quais

foram atribuídos respectivamente a sítios ácidos de Lewis fracos, sítios ácidos de Brønsted fortes e sítios ácidos de Lewis muito fortes [25]. Corma *et al.* [58] propuseram uma interpretação diferente destes dados, pois observaram, através de experimentos em branco, que em torno de 850 K ocorre desidroxilação do zeólito. Desta forma, cada pico observado seria o resultado da contribuição de sítios de Brønsted e em menor extensão, de sítios de Lewis.

Okumura *et al.* [69] realizaram experimentos de TPD-NH₃ em amostras de MCM-22 sintetizadas com razão molar SiO₂/Al₂O₃ variando entre 15 e 80, observando que a quantidade de sítios ácidos corresponde apenas a 32 – 51% do teor de alumínio, o que foi confirmado por RMN de Al e Si e se deve à existência de sítios de alumínio ocluídos na estrutura do MWW, tais como os sítios mostrados na Figura 2c e os localizados no prisma hexagonal.

Estudos comparativos entre TPD – NH₃ e o TPD de colidina (2,4,6-trimetilpiridina), que é um reagente que promove envenenamento seletivo dos sítios superficiais externos do MCM-22, pois não pode penetrar através de janelas de 10 membros, revelaram que os sítios de Bronsted do MCM-22 (SiO₂/Al₂O₃ = 33) são também uniformes e do tipo forte e que apenas 12% dos sítios totais estão na superfície [90]. A quimissorção de colidina não afeta o acesso aos sítios intracristalinos e, portanto, as baixas atividades na alquilação de benzeno com etileno, descritas na literatura, não se devem ao bloqueio dos poros, confirmando que a reação se dá preferencialmente nos sítios das semicavidades superficiais [91].

1.5.3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de caracterização versátil, permitindo aferir dados acerca dos sítios ácidos de diversos materiais sólidos, especialmente quando combinada com adsorção de moléculas sonda apropriadas [94].

Os primeiros estudos dos sítios ácidos do zeólito MCM-22 por espectroscopia na região de estiramento OH [25] mostraram a existência de três bandas:

- i) 3628 cm⁻¹, devido a sítios ácidos de Brønsted fortes;
- ii) 3670 cm⁻¹, associada a sítios ácidos de Brønsted fracos, resultantes de grupos OH associados a espécies de alumínio fora da rede ou parcialmente fora da rede [93];

iii) 3750 cm^{-1} , devido a grupos silanol terminais.

A adsorção de piridina a 473 K levou ao desaparecimento das bandas "i" e "ii". Por outro lado, na região de 1400 a 1700 cm^{-1} surgem picos em 1545 cm^{-1} , devido à acidez de Brønsted (íons piridínio), e em 1455 cm^{-1} , relativa aos sítios ácidos de Lewis. Quando temperaturas maiores foram utilizadas para ativação (1073 K) observou-se uma diminuição de 50% dos sítios de Brønsted e conseqüente aumento de número de sítios de Lewis, por efeito da desidroxilação do zeólito MCM-22.

Resultados semelhantes foram obtidos por Okumura *et al.* [69] e correlacionados ao teor de Al em amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 - 80$, mostrando que os sítios de Brønsted são predominantes nas amostras com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42 - 80$, enquanto os sítios de Lewis são mais abundantes nas amostras com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 - 28$. Estes resultados são corroborados por experimentos de TPD- NH_3 .

Além das bandas já relatadas na região das hidroxilas, também foram observadas bandas em 3575 cm^{-1} e em 3500 cm^{-1} [58]. A primeira banda é uma forte indicação da inequivalência de localizações das pontes $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$, como confirmado por RMN de ^{27}Al . A segunda banda deve-se a grupos silanóis, pois desaparecem em altas temperaturas.

Os dois sinais relativos a grupos silanóis (≈ 3700 e 3500 cm^{-1}) foram associados à presença de defeitos de rede nos anéis de 12 membros da cavidade MWW ou nos canais de 10 membros, seguindo analogia com as estruturas dos zeólitos Y e ZSM-5 [58]. Wendelbo e Roque-Malherbe [79], entretanto, associaram as respectivas bandas a silanóis em sítios defeituosos internos e externos.

Eder *et al.* [54] observaram que a banda em 3620 cm^{-1} , atribuída a sítios ácidos de Brønsted no MCM-22, decresce até desaparecer quando submetida à adsorção de alcanos. A largura de banda é função do alcano adsorvido, embora o deslocamento na posição da banda seja o mesmo para todos os alcanos estudados.

Usando técnicas de simulação atomística, onde um átomo de alumínio foi introduzido em cada um dos oito sítios T cristalograficamente distintos na estrutura MWW de simetria hexagonal, Sastre *et al.* [94] calcularam as freqüências de estiramento das hidroxilas em ponte geradas em cada situação, bem como o módulo do campo elétrico a que este sítio protônico está submetido. Os valores calculados são coerentes com os determinados experimentalmente e indicam que não há correlação

entre a frequência e as dimensões do canal ou cavidade em que se encontra o sítio de Brønsted, mas sim com o módulo do campo elétrico a que o próton está submetido. Apesar disso, os sítios ácidos mais fortes tendem a se localizar nas supercavidades e os mais fracos nos canais senoidais bidimensionais.

Um estudo detalhado da acidez do zeólito MCM-22 foi conduzido usando espectroscopia na região do infravermelho de N_2 e CO adsorvidos a 77 K [95]. A atribuição das bandas observadas nas amostras evacuadas, calcinadas e na forma ácida é semelhante à descrita por Corma *et al.* [51]. A adsorção de N_2 causa o decréscimo da banda em 3626 cm^{-1} , indicando uma forte interação com os grupos $Si(OH)Al$, e origina uma nova banda entre $2330 - 2335\text{ cm}^{-1}$, que apresenta duas componentes, sugerindo assim a presença de pelo menos dois sítios $Si(OH)Al$ diferentes. Já a adsorção de CO sobre a mostra H-MCM-22 causa uma erosão preferencial da banda em 3626 cm^{-1} na região de baixa frequência e evidenciando uma banda em 3580 cm^{-1} . A deconvolução da banda original pode ser feita considerando no mínimo três componentes: 3626 , 3618 e 3585 cm^{-1} , atribuídas respectivamente a grupos $Si(OH)Al$ na supercavidade, nos canais de 10 MR e no prisma hexagonal que conecta as cavidades. As amostras desaluminadas apresentam banda em 3670 cm^{-1} , devido a grupos $Al(OH)$, que decresce de maneira assimétrica durante as adsorções, sugerindo heterogeneidade das espécies de Al^{3+} fora da rede, o que é coerente com as diferentes localizações sugeridas para a banda $Si(OH)Al$ [95].

A existência de duas componentes na banda em 3624 cm^{-1} foi confirmada pela adsorção de NH_3 , seguida de evacuação em temperaturas constantes [93]. A regeneração das bandas, inclusive a observada em 3580 cm^{-1} , na mesma temperatura, se opõe à proposta de Sastre *et al.* [94] de que a localização da banda referente ao grupo $Si(OH)Al$ seria afetada pela localização do sítio. A adsorção de benzeno sobre as formas H-MCM-22 e D-MCM-22, revela que a formação de ligações de hidrogênio que deslocam a banda referente aos sítios de Brønsted de 294 cm^{-1} e 194 cm^{-1} , respectivamente, que é uma variação inferior às observadas para H-ZSM-5 e H-MOR. A banda em 3580 cm^{-1} permanece inalterada, confirmando a sua inacessibilidade nos prismas hexagonais. A adsorção de olefinas, que sofrem protonação quando adsorvidas em sítios de Brønsted, também causam deslocamentos nas bandas referentes a $Si(OH)Al$ e $SiOH$ e surgimento de bandas referentes aos modos de

estiramento C – H, que são menores que as inicialmente previstas. Assim sendo, a acidez, medida como uma tendência de formar ligações de hidrogênio, aumenta com a diminuição do teor de alumínio. A acidez, medida como a habilidade de transferir prótons, segue uma tendência oposta, mas este contraste parece estar relacionado às restrições estéricas à adsorção de olefinas.

Por FTIR de piridina adsorvida sobre o zeólito MCM-22, submetido a desaluminação hidrotérmica crescente [96], observou-se decréscimo do número de sítios ácidos de Brønsted, mas sua força não é modificada quando o MCM-22 é desaluminado a 773 K, somente ocorrendo para temperaturas maiores que 973 K.

Meloni *et al.* [97] estudaram as propriedades ácidas do MCM-22 por FTIR na região das hidroxilas e por adsorção de piridina, relatando uma nova banda em 3730 cm^{-1} , que também deve estar associada à presença de grupos silanóis. Baseados na deconvolução da banda em 3620 cm^{-1} em três componentes, relacionadas à localização das espécies Si(OH)Al na estrutura MWW, e na sua mudança com a temperatura de dessorção de piridina, foi possível propor que 50 a 70% dos sítios de Brønsted estão localizados nas supercavidades, 20 a 30% nos canais senoidais e 10 a 20% no prisma hexagonal entre as supercavidades, a depender da razão Si/Al do zeólito MCM-22.

No caso em que o zeólito MCM-22 é preparado com composição de ferrissilicato (ou seja, com Fe^{3+} isomorficamente incorporado), a banda referente aos sítios ácidos de Brønsted de grupos Si(OH)Fe apresenta-se em maiores números de onda (3637 cm^{-1}), o que confirma que a força destes sítios é inferior aos de Al-MCM-22 [66].

1.5.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os primeiros estudos de NMR de ^1H para o zeólito MCM-22 foram realizados por Ravishankar *et al.* [98] usando radiofrequências de 300 MHz. Observou-se um sinal largo em 4,8 ppm, devido à água de hidratação do zeólito, e uma linha parcialmente resolvida em 1,6 ppm, que tomou-se evidente por desidratação do MCM-22 e foi atribuída a grupos silanóis em defeitos.

Os estudos de Hunger *et al.* [73] de amostras MCM-22 calcinadas e convertidas a forma ácida usando NMR de ^1H a 400 MHz mostraram sinais em 1,9 ppm, 2,8 ppm, 4,2 ppm e um sinal largo em 6,2 ppm. As linhas em 1,9 e 2,8 ppm foram atribuídas a

grupos silanóis em defeitos da rede e grupos OH em espécies de alumínio extrarreticular. Os grupos ácidos em ponte são responsáveis pelo sinal em 4,2 ppm e o sinal largo em 6,2 ppm é devido a íons amônio residuais da troca iônica que converteu Na-MCM-22 em H-MCM-22. Após adsorção de NH_3 o sinal em 4,2 ppm desaparece e o sinal em 6,8 ppm torna-se mais intenso. Como existe uma correspondência entre o número de moléculas de amônia adsorvidas e o número de sítios $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ foi possível determinar a densidade de grupos ácidos e de grupos silanóis. Observou-se também que para amostras desaluminadas o sinal em 1,9 ppm desdobra-se em dois componentes: 1,8 ppm, para grupos SiOH terminais, e 2,1 ppm, para grupos silanóis internos, originários de ligações desfeitas.

Espectros de NMR de ^1H da forma ácida do zeólito MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 44$), obtidos em frequências de ressonância de 800 MHz, mostraram-se ainda mais bem definidos [99]. Foram observados três sinais distintos em 1,2 ppm, 1,7 ppm e 2,0 ppm, correspondentes a diferentes tipos de grupos silanóis; três sinais em 6,3 ppm, 8,0 ppm e 8,7 ppm, correspondendo a grupos silanóis internos; um sinal em 2,6 ppm, correspondendo a grupos OH ligados a espécies de Al_{OH} ; três sinais em 3,6 ppm, 3,9 ppm e 4,3 ppm, correspondendo a hidroxilas em ponte não perturbadas pela rede do zeólito e um sinal em 5,0 ppm, correspondendo a hidroxilas em ponte perturbadas pela rede do zeólito. Distribuições de energia de desprotonação de $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{ppm}^{-1}$ foram determinadas por cálculos *ab initio*.

Usando medidas em temperaturas variadas, a 300 ou 400 MHz, Baba *et al.* [100] observaram apenas dois sinais em 1,8 e 4,1 ppm para H-MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 31$), correspondendo a sítios não-ácidos e ácidos, respectivamente. Entretanto, foi possível mostrar que os sinais não se deslocam com o aumento da temperatura, apenas sofrem alargamento de banda, que passa por um máximo (523 K) e volta a decrescer. Estes resultados sugerem baixa mobilidade dos prótons no MCM-22, quando comparados aos dos zeólitos ZSM-5 ou mordenita.

Ma *et al.* [101] coletaram espectros a 400 MHz, observando 4 sinais: 6,0; 3,7; 2,2 e 1,7 ppm no MCM-22 recém-preparado. Usando ressonância dupla de spin-eco $^1\text{H} - ^{27}\text{Al}$, foi possível identificar que os dois primeiros sinais estão relacionados à presença de alumínio na rede do zeólito; que o pico em 2,2 ppm está inequivocamente associado a átomos de alumínio fora da rede, enquanto o sinal em 1,6 ppm está associado a

grupos silanóis. O mecanismo de desaluminação hidrotérmica, sugerido nos estudos de reidratação acompanhado por NMR de ^1H , se dá por formação de ilhas de silanóis internos, que expulsam o alumínio reticular, originando espécies tri- e pentacoordenadas de alumínio. As espécies tricoordenadas adsorvem água, originando um sinal fraco em 6,3 ppm.

1.5.4. Morfologia dos Cristais de MCM-22

A morfologia dos cristais do zeólito MCM-22 preparados em sínteses dinâmicas foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) [25], observando-se cristalitos em forma de disco, com diâmetros menores que $1\ \mu\text{m}$ e espessura de aproximadamente $0,1\ \mu\text{m}$. Por outro lado, o material obtido pela rota PSH-3 dinâmica foi descrito principalmente como cristais em placas de $1,5 - 2\ \mu\text{m}$ de diâmetro, aglomerados em partículas de $4\ \text{a}\ 5\ \mu\text{m}$ [26]. Alguns poucos cristalitos aciculares de $1,5 - 2\ \mu\text{m}$ de comprimento também foram observados. A morfologia dos cristalitos não foi afetada pelos procedimentos de calcinação ou pela variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A forma de disco não foi a única morfologia observada para os materiais obtidos pela rota MCM-22. Cristais em placas com tamanho médio de $0,5 \times 0,5 \times 0,05\ \mu\text{m}^3$ foram observados por Roque-Malherbe *et al.* [78] e de fato esta é a morfologia típica do zeólito MCM-22 [54, 57, 71, 77, 79, 101 – 105]. Corma *et al.* [75] observaram que além dos cristais em platelete, o zeólito MCM-22 ocasionalmente forma agregados esféricos de $6 - 8\ \mu\text{m}$. Para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, observou-se que os plateletes são muito finos e de contornos hexagonais, com tamanhos de $\approx 0,3 - 1\ \mu\text{m}$. Observou-se assim que embora a morfologia básica dos cristais de MCM-22 não mude com a variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, as dimensões dos mesmos parecem ser profundamente afetadas.

A morfologia também é essencialmente a mesma para amostras preparadas por procedimentos estáticos e dinâmicos [52], mas os cristais preparados por procedimentos não-agitados são geralmente maiores. Já as preparadas por sínteses agitadas formam agregados irregulares de $5\ \text{a}\ 15\ \mu\text{m}$, mas muito finos. Em ambos os casos as placas quase sempre crescem se interpenetrando.

Para amostras de MCM-22 e MCM-49 obtidas em condições estáticas por 28 dias, Marques *et al.* [55] observaram partículas com morfologias completamente diversas das descritas na literatura. As amostras de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ são partículas cilíndricas de 15 μm de diâmetro por 20 μm de comprimento, com uma depressão no centro das bases, enquanto as amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ são esferas de 15 μm de diâmetro, com uma rachadura central. As amostras de MCM-49 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) são cilindros ocos, com aproximadamente as mesmas dimensões das partículas de MCM-22 com a mesma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Mochida *et al.* [56] mostraram por TEM que existe uma correlação entre a espessura dos plateletes e o tempo de cristalização do zeólito MCM-22 na ausência de sementes. Quando sementes foram adicionadas ao gel de síntese, a formação de estruturas lamelares na superfície de partículas macroscópicas (10 μm) foi observada após 15 h de tratamento hidrotérmico. Após 20 h, toda a partícula foi convertida em uma estrutura do tipo “castelo de cartas” e as lamelas tornaram-se levemente mais espessas. Após 43 h estas lamelas engrossaram cerca de 30 nm, mas a estrutura “castelo de cartas” permanece intacta. Após 90 h as lamelas passaram a se agregar em macrolamelas e para tempos maiores ocorreu cristalização de ZSM-35.

Nicolopoulos *et al.* [32] observaram que os cristais em placas são extremamente texturizados ao longo do eixo cristalográfico “c”, o que foi atribuído a desordem de empilhamento ao longo da direção [0001], com base em experimentos de difração de elétrons em áreas selecionadas (SAED). Micrografias de transmissão (TEM) ao longo desta direção revelam alguma semelhança entre os sistemas porosos dos zeólitos MCM-22 e L, provavelmente devido à presença de canais de 12 membros. A presença deste tipo de anel foi confirmada pelos padrões de Moiré hexagonais.

Os cristalitos do silicato isomorfo ITQ-1 apresentaram a mesma morfologia que a grande maioria dos zeólitos MCM-22 descritos na literatura, porém mais espessos ($\approx 0,15 \mu\text{m}$) [33]. Por outro lado, o zeólito SSZ-25 descrito por Chan *et al.* [29] apresentou espessuras muito menores ($\approx 10 \text{ nm}$) e contorno hexagonal, conforme observado por TEM.

1.5.5. Propriedades de Troca Iônica

Os estudos aqui descritos foram aqueles em que a incorporação de cátions metálicos paramagnéticos, ou que possuam pelo menos um estado de oxidação paramagnético, possibilitaram a aquisição de espectros de ressonância de spin eletrônico (ESR), que fornecem informações acerca da estrutura ou da química do zeólito MCM-22.

A redutibilidade de Ni(II) em Ni,Na-MCM-22 foi estudada através de ressonância de spin eletrônico. Como a redutibilidade do cátion níquel depende da estrutura do zeólito, concentração dos íons, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, etc., Prakash e Kevan [52] propuseram um modelo (Figura 15) dos possíveis sítios de troca iônica no MCM-22, baseados na estrutura MWW e suas analogias com os zeólitos Y e ZSM-5, a fim de interpretar os resultados de ESR.

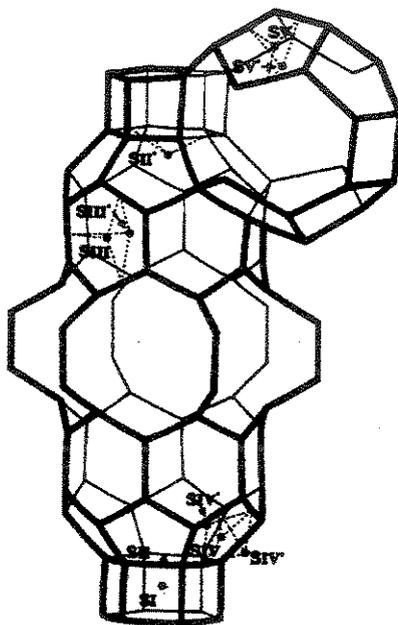


Figura 15: Sítios de troca iônica possíveis no zeólito MCM-22 e suas designações [52].

Neste modelo os sítios SI a SIV estão associados à cavidade MWW, enquanto o sítio SV está nos canais senoidais intracamadas, SI está no centro do prisma hexagonal, SII está no centro de um anel de 6 membros, que constitui a face do prisma hexagonal, SII' corresponde ao deslocamento de SII para o interior da cavidade MWW, SIII está no centro de um anel de 6 membros da cavidade MWW e SIII' corresponde ao deslocamento de SIII para o interior da cavidade MWW.

deslocamento para o centro da mesma. SIV está no centro de uma anel de 5 membros e SIV' e SIV* estão deslocados para fora e para dentro da cavidade MWW, respectivamente. SV está no centro de um anel de 5 membros que constitui o canal senoidal bidimensional e SV' corresponde ao deslocamento de SV para o centro do canal.

Com base neste modelo de possíveis sítios de troca iônica, e levando em consideração a dificuldade de redução de Ni(II) para Ni(I) e a não-redutibilidade de Ni(I) para Ni(0), ambas encontradas experimentalmente, foi possível identificar o sítio SI como sítio preferencial do níquel no MCM-22. O ESR também mostrou a possibilidade de migração de íons Ni(I) para sítios mais acessíveis [52].

Ainda usando o modelo de sítios de troca acima, Prakash *et al.* [104] estudaram o zeólito Pd-MCM-22 obtido por troca iônica com cátions $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Como este cátion é grande, ele deve ocupar preferencialmente uma posição na supercavidade. Durante a decomposição térmica o Pd(II) formado (que não apresenta sinal no ESR) pode ocupar sítios tanto da supercavidade quanto dos canais de 10 membros. Após ativação e redução, o Pd(I) (que é paramagnético) pode ocupar o prisma hexagonal (Sítio SI). A adsorção de ND_3 , C_2D_4 , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, CH_3OD e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ deixa uma fração de Pd(I) ($g_{\parallel} = 2,693$ e $g_{\perp} = 2,136$) não reagido e cujo sinal não muda por longos períodos de tempo. No caso de adsorção de O_2 , D_2O e CO , o sinal de Pd(I) decai completamente, indicando que estas moléculas penetram no prisma hexagonal acessando o Pd(I) no sítio SI, inclusive CO , que é levemente maior que o anel de 6 membros que dá acesso a esse sítio.

A localização de cátions Cu(II) no zeólito Cu-MCM-22 com grau de troca de 25% foi estudada por ESR [53]. Com base num modelo computacional da cela unitária do MCM-22 existiriam apenas quatro sítios de troca potenciais, conforme Figura 16.

Os sítios tipo I estariam em frente a anéis de 6 membros na supercavidade. Os sítios tipo II, em frente a anéis de 5 membros, também na supercavidade. Os sítios tipo III estariam em frente a anéis de 6 membros do prisma hexagonal, e por fim, os sítios tipo IV estariam em frente a anéis de 5 membros nos canais senoidais bidimensionais. Se um sítio tipo II está ocupado, o sítio IV equivalente deve estar vazio e vice-versa. Como os ambientes destes sítios (II/IV) são diferentes apenas a longa distância, os parâmetros ESR devem ser muito similares.

Os espectros ESR experimentais [53] mostraram dois tipos de espécies de Cu(II): A, com $g_{\parallel} = 2,329$ e B com $g_{\parallel} = 2,392$. A espécie A foi identificada como Cu(II) em sítios II e IV, enquanto a espécie B foi atribuída a Cu(II) em sítios III. Foi possível distinguir ainda os isótopos $^{63}\text{Cu(II)}$ e $^{65}\text{Cu(II)}$, graças à estrutura única do MCM-22 desidratado.

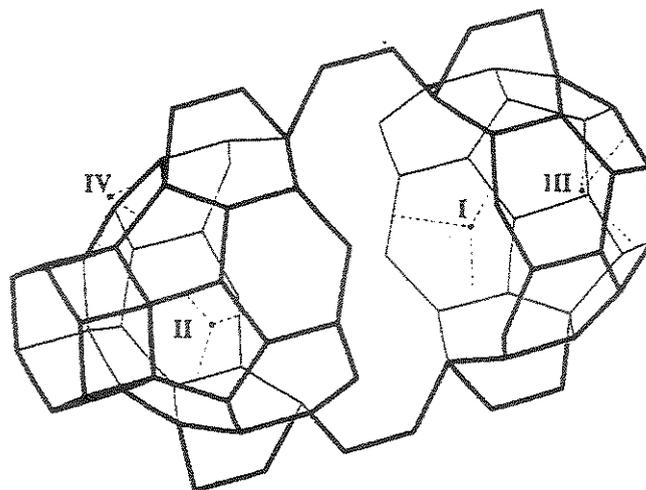


Figura 16: Estrutura da cavidade MWW na estrutura do zeólito MCM-22, mostrando as localizações dos sítios de troca iônica [53].

1.6. APLICAÇÕES EM CATÁLISE – ESTADO DA ARTE

Diversas aplicações do zeólito MCM-22 como catalisador heterogêneo foram propostas desde sua síntese. Devido a sua estrutura complexa, o zeólito MCM-22 combina propriedades dos zeólitos de poros médios e dos zeólitos de poros grandes [25, 46, 106]. Outra importante característica que deve ser levada em consideração é que os canais são mutuamente independentes, ou seja, não se interconectam. Assim sendo, uma molécula reagente difundindo nos canais de 10 membros não pode passar para as supercavidades de 12 membros de uma mesma partícula, ou vice-versa. Conseqüentemente a distribuição de produtos para uma determinada reação catalítica (seletividade) é, freqüentemente, uma combinação das seletividades individuais obtidas em cada sistema de canais [107].

Na Figura 17 encontra-se a representação da estrutura do zeólito MCM-22 no plano XY e uma representação esquemática da projeção dos canais senoidais na direção [001]. O diâmetro livre dos poros deste sistema de poros é $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$ [16]. Como podemos ver, este sistema de canais apresenta um alto grau de tortuosidade e existem vários caminhos difusionais possíveis, o que certamente influenciará as reações catalíticas que ocorrem nos sítios ativos aí localizados. Este sistema de canais é muito semelhante àqueles encontrados no zeólito ZSM-5 e espera-se que o comportamento catalítico dos sítios ativos aí localizados seja similar.

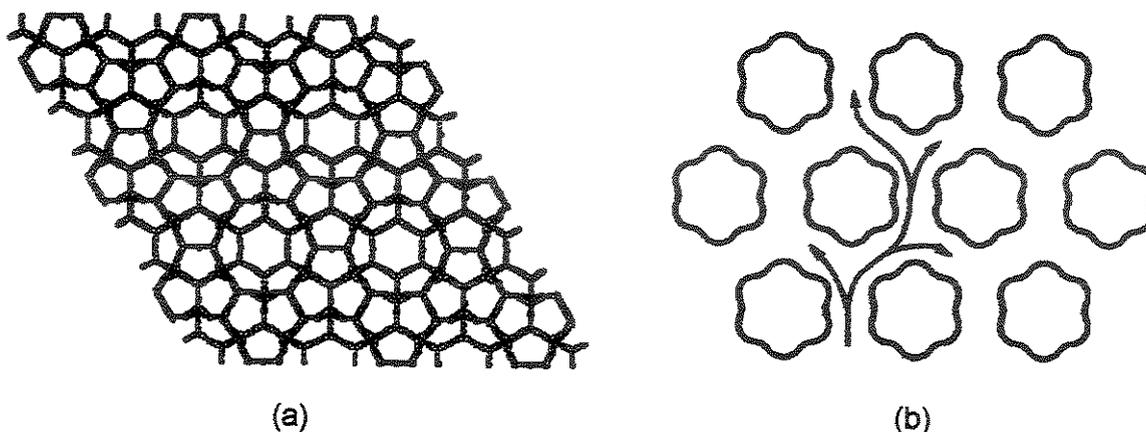


Figura 17: (a) Projeção da estrutura MWW no plano (001) e (b) Representação esquemática da projeção na direção [001] em $z = \frac{1}{2}$, mostrando os canais senoidais do zeólito MCM-22 e os possíveis caminhos difusionais [16].

Por outro lado, a supercavidade MWW, cujas dimensões são $7,1 \times 7,1 \times 18,2 \text{ \AA}^3$, possuem espaço mais que suficiente para abrigar moléculas grandes, tais como aquelas formadas como estados de transição em um grande número de reações sobre os sítios ácidos do zeólito Y (estrutura FAU). Entretanto é preciso considerar que a difusão para dentro e para fora destas cavidades é limitada pela sua janela de acesso de 10 membros ($4,0 \times 5,7 \text{ \AA}$) [15]. Cada supercavidade é conectada a outras seis supercavidades em um arranjo hexagonal, de modo que este sistema poroso também apresenta restrições difusionais importantes, que precisam ser consideradas no efeito catalítico global. De fato, as simulações computacionais pelos métodos da Dinâmica Molecular e pelo Grande Canônico Monte Carlo, revelam que a difusão intracavidade é mais favorecida que a intercavidades [80 – 88]. Além disso, nem todas as supercavidades estão completas e muitas se abrem como semicavidades, permitindo

que alguns sítios ativos estejam disponíveis na superfície externa dos cristalitos do MCM-22, como discutido anteriormente [16, 47, 108].

1.6.1. Catálise Ácida

A patente do MCM-22 [14] propõe que a forma ácida deste zeólito seria ativa num grande número de reações catalíticas, tais como: 1) alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com olefinas variadas; 2) alquilação de fenóis com olefinas ou álcoois; 3) conversão de parafinas leves a olefinas e aromáticos; 4) conversão de olefinas leves a gasolina; 5) hidrocraqueamento; 6) desengraxamento; 7) reação de álcoois com olefinas gerando éteres mistos, etc.

Uma série de estudos de determinação de acidez por diversas técnicas de caracterização [25, 51, 58, 73] e do uso de reações com seletividade de forma como reações modelo confirmaram que o MCM-22 apresentaria comportamento catalítico intermediário entre os observados para zeólitos de poros médios e grandes. As reações mais utilizadas foram:

i) *Isomerização/desproporcionamento de xilenos* [46 – 48, 103].

ii) *Craqueamento de n-decano* [46, 48, 49], que sugeriram que os sítios ácidos nos canais de 10 membros são mais fortes que os encontrados nas supercavidades.

iii) *Alquilação de isobutano a 1-buteno* [106] ou *2-buteno* [105], mostrando que a composição final dos produtos de reação é governada pelo tamanho de poro efetivo, que favorece produtos bi-ramificados e impede a formação de produtos tri-ramificados.

iv) *Craqueamento de n-heptano* [46, 72, 76, 109], tendo mostrado bom desempenho para atuar como aditivo ao catalisador de FCC, especialmente na produção de gasolinas reformuladas, isto é, com alta octanagem. O bom desempenho do MCM-22 se deve principalmente às altas seletividades a olefinas, que mede a habilidade do catalisador de craqueamento de transferir hidrogênio [110], o que confirma o papel predominante do sistema de canais senoidais de 10 membros ao lidar com moléculas que podem difundir “livremente” nestes canais.

Entretanto, de acordo com Komatsu *et al.* [111] o H-MCM-22 é menos seletivo na produção de alcenos do que os catalisadores H-ZSM-5 e H-Ferrierita. Meloni *et al.* [112] mostraram que o H-MCM-22 apresenta dois comportamentos bem distintos no

craqueamento de *n*-heptano. Inicialmente ocorre uma desativação rápida devido à formação de coque nas supercavidades, onde o mecanismo se dá via íon carbênio, com alta seletividade a olefinas, seguida de uma região de atividade constante, resultante do comportamento dos sítios protônicos nos canais senoidais, onde o craqueamento se dá por protólise. Um reflexo imediato dos diferentes mecanismos de craqueamento é que o coque nos canais senoidais é do tipo naftalênico, enquanto nas supercavidades é formado por moléculas metil-poliaromáticas.

v) *Craqueamento de n-hexano* [113]. O H-MCM-22 apresenta conversões levemente inferiores às do H-ZSM-5, mas com taxas de desativação comparáveis. A razão olefinas/parafinas é crescente para o H-MCM-22 e decrescente para o H-ZSM-5, o que pode ser explicado com base na maior força ácida do H-ZSM-5, o qual facilita a transferência de hidrogênio, produzindo mais parafinas e aromáticos.

vi) *Craqueamento competitivo de n-hexano e 3-metilpentano* [114]. Este teste é conhecido como teste do índice de constricção (CI) e foi proposto como ferramenta para investigar os tamanhos relativos de poros e as propriedades de seletividade de forma dos zeólitos [115]. Para a estrutura MWW, o CI varia bruscamente com o tempo de contato, inicialmente apresentando valores indicativos de zeólitos com poros de 12 membros (poros grandes) e depois, valores que sugerem poros de 10 membros. Estas anomalias se devem ao fato de que as cavidades de 12 membros são acessadas por janelas de 10 membros, mas também devido à contribuição das semicavidades abertas para a superfície.

vii) *Conversão de metanol a hidrocarbonetos* [47]. Para temperaturas em torno de 573 K observa-se a formação de aromáticos pesados, tais como tetrametil-, pentametil- e hexametilbenzeno, o que sugere a existência de um sistema poroso grande o suficiente para permitir sua formação.

viii) *Desproporcionamento de tolueno* [108] sobre catalisadores MCM-22 com vários graus de desaluminação. Os sítios ácidos neste caso são preferencialmente localizados na supercavidade MWW. As espécies de Al_{OH} formadas por desaluminação do catalisador parecem estar localizadas principalmente nos canais de 10 membros, mas a maior parte delas não apresenta propriedades ácidas de Lewis. Além disso, as semicavidades abertas para a superfície contribuem significativamente na atividade, o

que foi confirmado por envenenamento seletivo com 2,4-dimetilquinona e pelo craqueamento de 1,3,5-triisopropilbenzeno como reação modelo.

ix) *Desproporcionamento de etilbenzeno* [116]. O zeólito MCM-22 apresenta altas atividades iniciais, mas desativa rapidamente. Este comportamento peculiar se deve à presença de sítios ácidos externos, uma vez que após envenenamento seletivo com 1,1,1,3,3,3 – hexametildisilazano (HMDS) a atividade inicial e a taxa de desativação decresceram rapidamente. A reação é bastante seletiva ao isômero p-dietilbenzeno, sendo os isômeros orto- e meta- formados principalmente por isomerização do p-dietilbenzeno nos sítios ácidos das semicavidades externas.

x) *Desproporcionamento/Isomerização de 1,2,4-trimetilbenzeno* [117]. O catalisador apresenta uma atividade muito inferior a de outros zeólitos contendo canais de 10 membros e cavidades de 12 membros, tais como o NU-87. O envenenamento seletivo com 1,1,1,3,3,3 – hexametildisilazano (HMDS) resulta em atividades inferiores, indicando que a reação ocorre principalmente nos sítios externos e que o substrato apresenta limitações difusivas nos poros do MCM-22.

xi) *Isomerização de 1-buteno* [118]. O MCM-22 é dez vezes mais ativo que outros catalisadores zeolíticos, tais como o ZSM-5, TON e FER, além de apresentar alta seletividade a isobuteno.

xii) *Alquilação de benzeno com olefinas de cadeia curta (eteno e propeno)* [119]. O zeólito MCM-22 apresenta uma atividade inicial na alquilação de benzeno com propeno inferior à observada com o zeólito β , indicando que apenas os sítios abertos para a superfície externa permitem a formação e difusão de cumeno. Entretanto, o MCM-22 é mais estável, uma vez que os oligômeros formados por craqueamento nos canais de 10 membros não afetam a atividade nas semicavidades superficiais. O papel relevante dos sítios externos foi comprovado pelo envenenamento superficial com 2,6 – di-terc-butilpiridina, que inibe a atividade na alquilação de benzeno com propeno, mas não a isomerização de 1-hexeno, que ocorre preferencialmente nos sítios internos dos canais de 10 membros. Além disso, o MCM-22 apresenta uma seletividade semelhante à do zeólito β , mas produz menos produtos indesejáveis, como oligômeros e n-propilbenzeno. Já na alquilação de benzeno com eteno, o MCM-22 apresenta-se tão ativo quanto o zeólito β , mas superior ao ZSM-5 na produção de etilbenzeno, com 90% de seletividade.

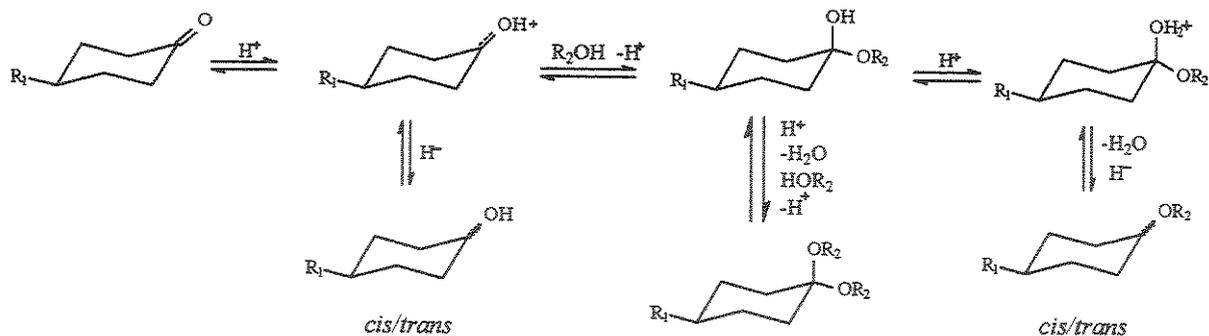
xiii) *Isomerização de 1-hexeno* [120]. O H-MCM-22 apresentou atividade e estabilidade comparáveis ao do catalisador H-ZSM-5 com uma mesma razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, contudo o H-MCM-22 é mais eficiente na isomerização da dupla ligação e menos seletivo aos isômeros esqueléticos e produtos de craqueamento, indicando que a acidez do H-MCM-22 é inferior ao do H-ZSM-5.

xiv) *Oligomerização de 1-hexeno* [121]. Observou-se para o MCM-22 uma atividade muito semelhante às dos catalisadores USY, MCM-41, β e sílica-alumina, indicando que a reação de oligomerização ocorre principalmente sobre os sítios ácidos da superfície externa do zeólito. A atividade catalítica dos sítios encontrados nos microporos dos zeólitos é responsável por reações indesejadas, tais como o craqueamento e a transferência de hidreto. Estas reações são suprimidas sobre o MCM-22, devido ao seu menor diâmetro de janela de acesso ao espaço intracristalino.

O comportamento catalítico em todos estes casos é uma combinação da natureza, distribuição e força dos sítios ácidos com a topologia especial do zeólito MCM-22.

Um caso ilustrativo é o do uso de H-MCM-22 como catalisador ácido em reações de interesse para a Química Fina, tais como a eterificação redutiva de cicloexanonas com álcoois secundários [103]. O zeólito MCM-22 foi o primeiro zeólito a ser ativo, simultaneamente, na conversão de cetonas a (hemi)acetais e consecutiva transferência de hidreto do tipo MPV (Meirwein-Ponndorf-Verley), Esquema 1. Isto se deve ao fato do sítio de alumínio requerido estar localizado na cavidade MWW, a qual adsorve cetonas forçando uma orientação na qual o grupo carbonila fica vizinho ao sítio de alumínio, conforme mostrado na Figura 18 para a 4-terc-butilcicloexanona.

Uma outra aplicação na Química Fina é o uso de H-MCM-22 como catalisador ácido na acilação de Friedel-Crafts de anisol com anidrido acético [69]. Os resultados catalíticos se correlacionam perfeitamente com a concentração de sítios ácidos, determinados por FTIR de piridina adsorvida. O máximo rendimento para p-metoxiacetofenona foi de apenas 13%, o que é inferior aos observados para outros zeólitos, tais como o zeólito H- β , para o qual o rendimento é de 29%.



$R_1 = Bu^t, Ph, Me, SiMe_3$

$R_2 = Pr^i, Bu^s$

$H^+ = \text{zeólito}$

$H^- = H$ ativado de um álcool secundário coordenado a um sítio de Al

Esquema 1

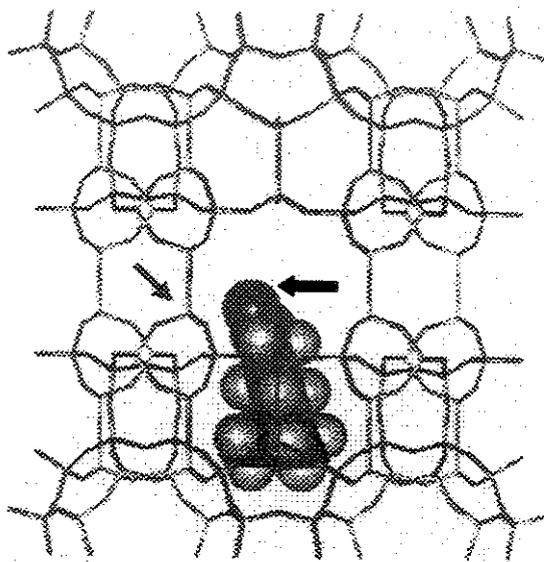
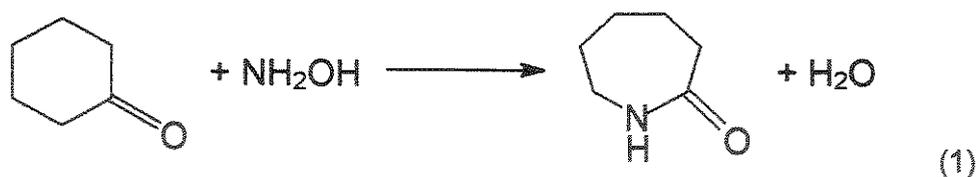


Figura 18: Orientação da 4-terc-butilcicloexanona na supercavidade MWW. As setas indicam, respectivamente, o sítio de alumínio preferencial para a adsorção da cetona e o átomo de oxigênio da carbonila cetônica [103].

O MCM-22 foi também investigado como catalisador no rearranjo de Beckmann da oxima da cicloexanona à ϵ -caprolactama (reação 1) [122]:



Esta é uma reação extremamente importante, pois a ϵ -caprolactama é matéria-prima na produção do Nylon-6. O catalisador precisa possuir sítios ácidos fracos, área específica externa grande e estrutura porosa acessível por janelas de 10 membros. O MCM-22 apresentou desempenho semelhante ao do catalisador ZSM-5 com mesma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A grande superfície externa não parece ter grande impacto nos resultados catalíticos, mas resulta numa maior formação de subprodutos lineares, que é um efeito das semicavidades de 12 membros abertas para a superfície externa dos cristalitos.

1.6.2. Catálise Bifuncional

O MCM-22 é também relatado como suporte de espécies catalíticas. Alguns destes catalisadores suportados são, em verdade, catalisadores bifuncionais, ou seja, catalisadores que combinam à função ácida, uma espécie metálica, que desempenha a função hidrogenante/desidrogenante [123]. São alguns exemplos de reações em que se usou o MCM-22 como um catalisador bifuncional:

i) *Hidroisomerização de n-decano* [46, 48, 49];

ii) *Hidroisomerização de etilbenzeno a xilenos sobre H, Pt-MCM-22* [124]. A seletividade aos xilenos é menor do que os produtos do desproporcionamento, benzeno e dietilbenzeno, sugerindo que os intermediários grandes formados durante o desproporcionamento podem ser facilmente acomodados na supercavidade MWW.

iii) *Hidrocraqueamento e Hidroisomerização de n-octano sobre catalisadores H, Pt, Pd-MCM-22* [96]. Os resultados indicaram que a hidroisomerização ocorre principalmente nos canais senoidais de 10 membros, enquanto o hidrocraqueamento ocorre nas supercavidades de 12 membros. Além disso, as espécies de alumínio fora da rede, formadas por desaluminação hidrotérmica, se depositam preferencialmente nos canais de 10 membros, na forma de microcristalitos de alumina, afetando a seletividade na hidroisomerização.

iv) *Hidroisomerização de n-heptano* [125]. Catalisadores H,Pt-MCM-22 foram utilizados como aditivos ao catalisador H,Pt-MCM-41 resultando num aumento da atividade e seletividade, quando comparados aos catalisadores testados isoladamente. O resultado foi atribuído a um efeito sinérgico entre os dois suportes na formação de um *continuum* mesoporoso-microporoso, que diminui a resistência de difusão dos produtos para fora das partículas de catalisador.

v) *Deidroisomerização de n-butano sobre H,Pt-MCM-22* [118]. Observou-se alta atividade e seletividades maiores que as obtidas com H,Pt-ZSM-5, inclusive com baixa formação dos produtos de craqueamento. Ao usar leitos sucessivos de Pt-ZSM-5 e H-MCM-22 se obteve uma seletividade excepcional à isobuteno, sem a desativação observada quando se utiliza apenas Pt-MCM-22.

vi) *Conversão de metano a benzeno em condições não-oxidantes usando Mo/H-MCM-22 e Co/H-MCM-22* [126]. Durante as etapas iniciais da reação o molibdênio é convertido a MoC_2 , que é o sítio ativo da ativação do metano, enquanto a subsequente aromatização das espécies intermediárias (eteno, etano, etc.) acontece nos sítios ácidos de Brønsted. O catalisador Mo/H-MCM-22 apresenta um melhor desempenho catalítico que o Mo/H-ZSM-5, tanto do ponto de vista da seletividade a benzeno, quanto da estabilidade do catalisador, a qual está relacionada com o espaço disponível para acomodar os depósitos carbonáceos formado dentro dos poros de cada material. Estudos de ressonância magnética nuclear indicam que durante a impregnação o molibdênio migra para os canais internos do MCM-22, interagindo preferencialmente com os sítios ácidos de Brønsted, formando grupos Mo – O – Al, enquanto no ZSM-5 a interação preferencial se dá com os grupos silanóis [127]. Resultados semelhantes que associam o desempenho catalítico à dispersão do MoC_2 também foram relatados na literatura [128]. A formação de benzeno sobre Co/H-MCM-22 é completamente inibida, pois o carbeto de cobalto(II) é pouco ativo na ativação do metano.

vii) *Aromatização de n-butano* [129]. A comparação entre os resultados obtidos com os catalisadores H,Pd-MCM-22 e Na,Pd-MCM-22 revelam que a ausência dos sítios de Brønsted é benéfica à reação, resultando em maiores atividades e seletividade a aromáticos. Ambos os catalisadores sofrem desativação por craqueamento e conseqüente bloqueio de poros.

1.6.3. Catálise Redox

Como ocorre com os demais zeólitos, a troca iônica dos cátions alcalinos remanescentes da síntese do MCM-22 por certos íons de metais de transição gera sítios redox ao longo da estrutura. Estes sítios podem ser empregados em um grande número de reações tanto em fase gasosa como em fase líquida, porém são poucos os estudos relatados na literatura neste sentido.

Raja e Ratnasamy [130] mostraram que o catalisador acetato de cobre(II)/MCM-22 é muito mais ativo em reações de oxidação em fase líquida que os respectivos catalisadores a base do zeólito Y, do aluminofosfato VPI-5 e até mesmo que da espécie ativa em fase homogênea. Isto porque o encapsulamento na estrutura MWW favorece a formação de complexos acetato que apresentam em sua estrutura espécies de cobre diméricas, altamente ativas.

Os titanossilicatos Ti-MWW, obtidos pelo método descrito por Wu *et al.* [68] foram descritos como catalisadores muito ativos e estáveis na oxidação de cicloexeno com peróxido de hidrogênio ou terc-butil hidroperóxido (TBHP), superiores inclusive aos catalisadores TS-1 (MFI), [Ti]-MOR e [Ti]-MCM-41 [131] e comparável a [Ti]- β , quando o oxidante é o TBHP. Este desempenho é resultado da grande estabilidade da estrutura e das espécies de titânio da rede, combinada à topologia peculiar do MCM-22. Os sítios nas supercavidades e semicavidades abertas na superfície dos cristais fazem as espécies de Ti da rede altamente acessíveis para moléculas grandes (substrato e oxidante). Os sítios nos canais de 10 membros só se tornam importantes para a oxidação de alcenos menores, como o 1-hexeno, mas também com altas atividades.

Outra característica singular dos titanossilicatos Ti-MWW é sua excepcional *trans*-seletividade na epoxidação de *cis/trans* – alcenos com H₂O₂, enquanto todos os demais titanossilicatos são *cis* – seletivos [132]. Esta propriedade decorre da existência dos canais senoidais bidimensionais de 10 membros, o que foi comprovado por estudos de adsorção em fase líquida e por reações de epoxidação com oxidantes volumosos e venenos seletivos, os quais demonstraram que os estados de transição (espécies Ti peroxídicas) sofrem restrições estéricas dentro dos canais elípticos, que não ocorrem em outros zeólitos com sistemas semelhantes, como os do TS-1.

Na epoxidação de cetonas cíclicas α,β - insaturadas, tais como a 2-cicloexen-1-ona, os titanossilicatos apresentaram atividade semelhante à dos titanossilicatos TS-1 e TS-2, mas inferior à [Ti]-MCM-41 e Ti- β , indicando claramente que os sítios de Ti internos são pouco acessíveis ao reagente cíclico [133].

1.6.4. Comportamento Catalítico dos Materiais Derivados do MCM-22

Estudos catalíticos muito interessantes são aqueles comparativos entre o MCM-22 e os materiais derivados: MCM-36, MCM-56 e ITQ-2, porque revelam como os tratamentos de deslaminação e/ou pilarização podem favorecer as reações com substratos volumosos.

Usando o ITQ-2, que corresponde ao MCM-22 deslaminado, foi possível observar que a atividade no craqueamento de n-decano é praticamente a mesma do zeólito MCM-22 e superior à do MCM-36 [44, 46]. O n-decano pode difundir-se facilmente nas três estruturas e a atividade no seu craqueamento pode ser usada como uma medida indireta do número total de sítios de Brønsted acessíveis nos catalisadores. No caso do craqueamento de moléculas maiores, tais como as encontradas no gasóleo, a ordem de atividade encontrada foi ITQ-2 \gg MCM-36 $>$ MCM-22, sugerindo que, neste caso, o número total de sítios ácidos superficiais disponíveis é o fator crítico, e está em perfeita concordância com as áreas superficiais de cada catalisador.

Na isomerização/desproporcionamento de m-xilenos, o ITQ-2 apresenta uma atividade inicial comparável à do zeólito MCM-22, mas resulta numa razão p-xileno/o-xileno menor que a do MCM-22, porém maior que a de zeólitos com janelas de 12 membros (FAU e BEA), 14 membros (UTD-1) ou do MCM-41 [134]. Este resultado é uma combinação de uma alta para-seletividade nos canais de 10 membros intralamelares e uma baixa para-seletividade nas semicavidades superficiais do ITQ-2. A razão isomerização/desproporcionamento é intermediária àquelas observadas para zeólitos com poros entre 10 e 12 membros.

No caso do material conhecido como MCM-56, que corresponde ao MCM-22, cuja síntese foi interrompida antes que as lamelas possam se empilhar originando a estrutura 3D, observa-se que a atividade catalítica no craqueamento de n-decano é

maior que a observada para o zeólito MCM-22 e para o ITQ-2. Por outro lado, no craqueamento de moléculas volumosas, como o triisopropilbenzeno, apresenta comportamento intermediário entre o ITQ-2 e o MCM-22, confirmando que os sítios superficiais são os mais importantes nesta reação [135].

Como discutido anteriormente, as alterações morfológicas nas lamelas do MCM-56 durante a calcinação resultam na diminuição do acesso à região interlamelar e, conseqüentemente, numa menor atividade do MCM-56 no desproporcionamento do tolueno em relação ao MCM-22 [41], mas com maior razão para/(meta+orto), reforçando a idéia de que a reação se dá preferencialmente nas semicavidades de 12 membros na superfície externa.

Os estudos acima demonstram que o ITQ-2 é um material muito versátil na conversão de moléculas volumosas, e portanto, deve ser muito útil como catalisador em reações de interesse da Química Fina. Um exemplo é o uso de ITQ-2 na proteção de aldeídos via formação de dimetilacetais e a proteção de álcoois e fenóis pela formação de éteres tetraidropiranílicos, atingindo de 75 a 95% de conversão e seletividades maiores que 90%, enquanto sobre o MCM-22 a conversão não ultrapassa os 40%. Mesmo em materiais como o MCM-41, onde existe espaço suficiente para acomodar moléculas volumosas, são cataliticamente inferiores, porque os sítios ácidos não são tão fortes quanto os do ITQ-2 [136].

1.7. CATÁLISE AMBIENTAL

1.7.1. Óxidos de Nitrogênio e Química Atmosférica

Os óxidos de nitrogênio – N_2O , NO e NO_2 – são importantes poluentes ambientais que participam de reações atmosféricas que contribuem para a formação de chuva ácida, destruição de camada de ozônio e efeito estufa [137].

As principais fontes naturais de emissão destes óxidos são processos biológicos nos solos e oceanos, os relâmpagos e a atividade vulcânica. As fontes antropogênicas mais importantes são a agricultura, a queima de biomassa, os processos de combustão em fontes fixas ou móveis, além da atividade industrial. Neste particular, as plantas de

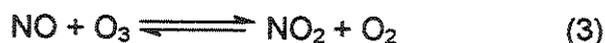
produção de ácido nítrico, de ácido adípico e de fertilizantes ocupam lugar de destaque [138].

Os óxidos NO (óxido nítrico) e NO₂ (dióxido de nitrogênio) são comumente denominados NO_x e são produzidos em grandes quantidades nos processos de combustão, tais como a queima de combustíveis fósseis e de biomassa. A Tabela 2 resume as principais fontes de emissão de NO_x e as quantidades emitidas destes poluentes.

Tabela 2: Fontes globais de NO_x e sua contribuição no desbalanceamento atmosférico [139].

Fontes de NO _x	Contribuição	
	Toneladas/ano	%
Queima de combustíveis fósseis	10 – 22	28,5
Queima de biomassa	20	40 – 57
Reações fotoquímicas	3 – 4	8 – 8,5
Reações estratosféricas	1,6	3 – 4,5
Oxidação de amônia	0,6 – 2,5	1,5 – 5
Atividade bacteriana no solo	0 – 8	–

O NO, que representa de 90 a 95% do NO_x total emitido para a atmosfera, é convertido a NO₂ na estratosfera, contribuindo desta forma para a destruição da camada de ozônio e formação de chuva ácida, como mostrado nas equações 2 a 6 [137, 138, 140].



Além disso, o NO_2 produzido contribui para o aumento da concentração de ozônio na troposfera, nocivo por ser um potente oxidante e gás estufa, e reage com hidrocarbonetos e aldeídos, produzindo nitrato de peroxiacetila (PAN) e *smog* fotoquímico [137, 140].

O N_2O (óxido nitroso), por outro lado, foi considerado por muito tempo inócuo ao meio-ambiente, porque era produzido principalmente por fontes naturais e emitido apenas em pequenas quantidades a partir dos processos de combustão e atividade industrial [137]. Somente no século XX é que o óxido nitroso passou à categoria de perigoso poluente atmosférico.

A concentração atual de óxido nitroso na atmosfera é de 307 ppbv, mas tem crescido a uma taxa anual de 0,25% graças ao desbalanceamento global gerado pelas atividades industriais [141]. Apesar de existir em quantidade muito pequena na atmosfera, o N_2O é um gás estufa de 150 a 290 vezes mais potente que o CO_2 , numa base molécula a molécula [142].

Além disso, o tempo de meia-vida do N_2O é muito longo (cerca de 100 a 170 anos), o que significa que é removido muito lentamente da atmosfera, através da decomposição a nitrogênio e oxigênio [143]. Isto permite que o N_2O se difunda para a estratosfera, reagindo com radicais livres e outros compostos reativos gerados por reações fotoquímicas, como por exemplo, o ozônio, levando à formação de NO, que entra no ciclo de reações descritas anteriormente.



As agências mundiais de proteção ambiental desenvolveram uma rigorosa legislação quanto à emissão dos NO_x e estimularam o desenvolvimento de técnicas de controle e abatimento dos óxidos de nitrogênio nos efluentes industriais [144]. Embora as crescentes preocupações com o N_2O , até o momento não existe uma legislação que regule sua emissão [145], mas sugere-se que uma redução de 70 a 80% nos níveis atuais seja desejável [146].

1.7.2. Tecnologias para Eliminação dos Óxidos de Nitrogênio

O controle das emissões de NO_x e N_2O podem ser realizado em duas vertentes principais:

- i. Desenvolvimento de tecnologias limpas;
- ii. Desenvolvimento de tecnologias de limpeza.

O desenvolvimento de tecnologias limpas consiste basicamente na criação de processos industriais e de combustão que gerem uma menor quantidade de NO_x . Nesta vertente é preciso destacar a combustão catalítica, que consiste basicamente no uso de reatores catalíticos, operando em baixas razões combustível/ar e em temperaturas mais baixas que as utilizadas na combustão convencional, inibindo assim a formação dos óxidos de nitrogênio [147].

Por outro lado, o desenvolvimento de tecnologias de limpeza consiste basicamente no tratamento dos efluentes contendo os poluentes. Isto pode ser realizado por rotas não-catalíticas, tais como absorção ou adsorção dos óxidos de nitrogênio, ou por rotas catalíticas, que conduzam a eliminação dos óxidos de nitrogênio com geração de produtos menos poluentes. As rotas catalíticas mais estudadas são a redução catalítica não-seletiva (NSCR); a redução catalítica seletiva (SCR) e a decomposição direta a nitrogênio e oxigênio [147].

Em 1990, o Clean Air Act determinou o uso obrigatório da redução catalítica seletiva nos Estados Unidos [149]. Os primeiros estudos utilizavam a amônia como agente redutor e utilizavam óxidos suportados em alumina, sílica ou titânia como catalisadores [143]. O catalisador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ apresentou-se altamente ativo, atingindo de 60 a 85% de conversão de NO_x com razões molares $\text{NH}_3/\text{NO}_x < 1$, na faixa de temperaturas de 523 – 693 K [150]. Entretanto, esta metodologia apresenta sérias limitações. Primeiro, porque alguma amônia residual é liberada, juntamente com produtos da sobre-oxidação da amônia (N_2O , NO e NO_2), mas também porque os catalisadores baseados em vanádio geram compostos voláteis, altamente nocivos ao meio ambiente.

Alternativamente pode-se utilizar CO ou H_2 como agentes redutores para o NO , e esta reação é muito importante nos casos de abatimento de NO_x em fontes móveis, tais como nos catalisadores automotivos, mas não pode ser considerada uma redução

seletiva, pois além de N₂, podem ser gerados amônia e óxido nitroso (N₂O), ou ainda CO₂ e NO₂, no caso de um excesso de oxigênio presente nos efluentes [151].

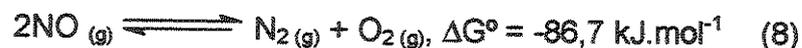
A redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos é uma terceira opção, ainda sem uso comercial, apesar de ser promissora como alternativa para o abatimento de NO em emissões automotivas e processos industriais que contenham hidrocarbonetos nos efluentes [152]. A reação de NO com hidrocarbonetos leva à formação de N₂, CO₂ e H₂O, mas também de produtos da redução incompleta, tais como CO e N₂O [153]. O catalisador Cu-ZSM-5 tem se mostrado altamente promissor e muitos estudos têm sido realizados no sentido de elucidar a natureza do sítio ativo e do mecanismo da reação [154].

1.7.3. Decomposição Catalítica dos Óxidos Nítrico e Nitroso

1.7.3.1. Decomposição de NO_x

A decomposição direta de óxido nítrico a oxigênio e nitrogênio é o método mais simples para o abatimento deste poluente, com a vantagem de dispensar o uso dos agentes redutores e não levar à formação de poluentes secundários, como visto anteriormente para NSCR e SCR.

A reação de decomposição do NO (reação 8) é termodinamicamente favorável, mas cineticamente controlada, uma vez que a energia de ativação da decomposição homogênea é aproximadamente 335 kJ.mol⁻¹ [148], requerendo assim o uso de catalisadores.



Os estudos de decomposição de NO foram realizados inicialmente sobre catalisadores óxidos, com baixa atividade catalítica, sem maiores repercussões do ponto de vista de aplicação industrial, mas permitiram estabelecer as bases para o desenvolvimento de um catalisador efetivo [155 – 160].

Um bom catalisador de decomposição de NO deve ser suficientemente ativo para quebrar a ligação N – O (ordem de ligação = 2,5 e comprimento de ligação = 1,15

À), através de uma doação de carga para os orbitais π^* da molécula de NO, mas a ligação entre o oxigênio e o sítio ativo deve ser fraca o suficiente para permitir a dessorção de O₂ a baixas temperaturas (< 873 K). Logo os metais nobres, os íons de metais de transição coordenativamente insaturados ou óxidos com vacâncias de oxigênio seriam os mais adequados para essa reação [161]. Entretanto, o NO não deve coordenar-se ao sítio ativo como NO⁺, cuja ordem de ligação é maior que a da molécula NO. Espécies favoráveis à decomposição seriam NO⁻ ou (NO)₂⁻ formadas sobre o metal usado como catalisador.

Nenhum resultado favorável ao uso da decomposição catalítica de NO foi obtido até que os zeólitos modificados com metais de transição foram introduzidos por Iwamoto *et al.* [162]. Os catalisadores que apresentaram os melhores resultados foram os zeólitos Y (FAU) e ZSM-5 (MFI), sendo que os melhores desempenhos catalíticos foram obtidos com Cu-ZSM-5 com graus de troca iônica superiores a 100% (Cu/Al > 0,5) [163] (ANEXO I).

Nestes materiais, o mecanismo de reação parece ser diverso daquele proposto inicialmente para os óxidos. Observou-se também a formação de óxido nitroso em temperaturas abaixo de 723 K, sugerindo um mecanismo em duas etapas, passando por N₂O como intermediário [162].

Foram também Iwamoto *et al.* [164, 165] os primeiros a propor, baseados em estudos de adsorção de NO acompanhados por FTIR *in situ*, que os sítios ativos da reação seriam os íons Cu(I), sobre os quais se formam nitrosilos geminados, Cu^I – (NO)₂, que se rearranjam formando N₂O, N₂ e O₂. Propuseram, então, que a existência de íons Cu(I) isolados e espécies [Cu – O – Cu]²⁺ como espécies superficiais fundamentais para a reação.

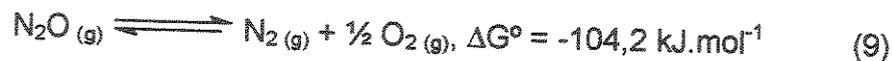
Um outro mecanismo, que não requer um processo redox da superfície catalítica, também foi proposto por Shelef [166], onde os sítios ativos seriam íons Cu(II), que adsorvem dinitrosilos que se rearranjam para formar N₂ ou O₂. Algumas evidências de que ambos mecanismos (o redox e o coordenativo) seriam possíveis sob certas condições, foram propostas por Li e Hall [167, 168].

É possível concluir que a elucidação do mecanismo de reação depende da caracterização das espécies superficiais nos catalisadores Cu-zeólitos e das espécies formadas por interação destas espécies com o NO reagente. Muitos estudos têm sido

realizados no sentido de elucidar a natureza da superioridade do catalisador Cu-ZSM-5 [169], seja pelo estudo da natureza do sítio ativo ou do mecanismo da reação, mas ainda existem muitas questões sem resposta.

1.7.3.2. Decomposição de Óxido Nitroso (N₂O)

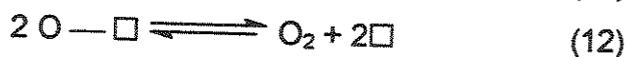
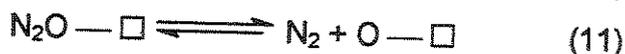
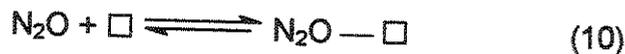
Assim como no caso do óxido nítrico, a decomposição catalítica de óxido nitroso é o método mais simples e prático para o abatimento deste poluente. A decomposição do N₂O (reação 9) é altamente favorável do ponto de vista termodinâmico.



As ordens de ligação na molécula de N₂O são 2,73 para a ligação N – N e 1,61 para a ligação N – O, contudo a ruptura desta ligação envolve uma transição proibida singlete – triplete, na qual o spin eletrônico não é conservado, implicando numa energia de ativação consideravelmente alta, E_a = 250 – 270 kJ.mol⁻¹ [2, 170].

Um catalisador ativo deve ser capaz de doar carga para os orbitais antiligantes, enfraquecendo a ligação N – O. Muitos catalisadores são ativos nesta reação, tais como metais, óxidos, óxidos mistos, perovskitas, hidrotalcitas e zeólitos, mas apenas os catalisadores a base de metais nobres [171], as hidrotalcitas [172] e os zeólitos modificados com metais de transição [173] mostraram atividade suficiente para finalidades práticas.

O mecanismo da reação de decomposição de N₂O pode variar levemente a depender do tipo de catalisador empregado, mas o mecanismo genérico pode ser descrito pelas seguintes etapas, sumarizadas nas equações 10 a 13 [145]:



onde \square representa o sítio ativo na superfície do catalisador.

Dentre os zeólitos, os mais ativos são aqueles com estrutura MFI, trocados com íons cobre ou cobalto. Cu-ZSM-5 é altamente ativo na reação de decomposição de N_2O , mas também na decomposição de NO [163] e na redução catalítica seletiva (SCR) de NO_x [174], como visto anteriormente.

Outros catalisadores promissores seriam Co-ZSM-5 e Fe-ZSM-5, mas não tão ativos quanto Cu-ZSM-5. O catalisador Co-ZSM-5 apresenta uma estabilidade hidrotérmica incomum [175, 176]. Já o catalisador Fe-ZSM-5 apresenta uma notável insensibilidade à presença de oxigênio nos efluentes reacionais [177].

Muitos processos catalíticos para a decomposição do óxido nitroso têm sido patenteados ou sugeridos na literatura, mas a maioria deles envolve catalisadores a base de metais nobres, que apesar de altamente ativos, são muito caros [178]. Os zeólitos trocados com cátions de metais de transição são muito interessantes em processos que operem em temperaturas relativamente baixas e em baixas concentrações de O_2 , H_2O e SO_2 , como em algumas etapas de tratamento dos efluentes dos combustores de carvão em leito fluidizado [145] e nas plantas de ácido nítrico e ácido adípico [175, 179].

1.7.3.3. Cu-MCM-22: Um Catalisador Viável?

Como visto anteriormente, o catalisador Cu-ZSM-5 foi estabelecido como muito ativo nas decomposições de NO [163] e N_2O [173] e também na redução catalítica seletiva com hidrocarbonetos [180]. Contudo este material apresenta sérias limitações para usos industriais ou em fontes móveis [176], sendo a mais importante sua desaluminação sob condições de operação reais, o que afeta drasticamente a localização dos íons cobre, seu número de coordenação e o grau de formação de agregados oxidicos. Logo, a investigação de zeólitos modificados com íons cobre envolve essencialmente a busca de soluções para estas limitações para a aplicação tecnológica destes materiais. Nesta direção, o zeólito MCM-22 parece ter características estruturais e físico-químicas interessantes para um catalisador alternativo.

Baseado nos fatos de que o sistema de canais senoidais bidimensionais é muito semelhante ao encontrado na estrutura do ZSM-5 e de que a estrutura MWW é

hidrotermicamente mais estável [14], apresentando inclusive baixas taxas de desaluminação quando comparada a outros zeólitos [108], é interessante investigar seu uso em reações de catálise ambiental, expandindo assim o número de aplicações deste material.

Alguns poucos usos do MCM-22 como catalisador ambiental já foram descritos na literatura. Cu-MCM-22 e Cu,Ln-MCM-22 (onde Ln = cátion lantanídeo, em especial Ce ou Y) foram estudados como aditivos ao catalisador de craqueamento em leito fluidizado (FCC) [181]. Estes aditivos ajudariam na remoção de NO_x gerado na etapa de regeneração do catalisador, via decomposição direta ou redução catalítica seletiva (SCR). Além disso, diminuiriam a concentração de CO e, conseqüentemente, o nível de pós-combustão.

Os catalisadores Cu- e Co-MCM-22 também se mostraram ativos e estáveis na redução de NO com propano (SCR), embora com desempenho inferior aos dos respectivos catalisadores com estruturas MFI e BEA (ZSM-5 e β, respectivamente) [182]. Estudos de FTIR de NO adsorvido revelaram que no zeólito MCM-22 observa-se um equilíbrio entre as espécies Cu(I) e Cu(II) e sugerem que os íons Cu presentes na cavidade MWW tendem a formar CuO, que não são ativos na SCR de NO_x.

Até o início deste trabalho nenhum estudo da atividade de catalisadores MCM-22 na decomposição de óxido nitroso ou óxido nítrico havia sido relatado na literatura.

Recentemente, como conseqüência deste trabalho, foi relatado o uso dos zeólitos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição do N₂O, sendo que este último apresentou atividades comparáveis aos do catalisador Cu-ZSM-5 e inibição moderada na presença de um excesso de 7% de oxigênio [183].

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese foi avaliar a viabilidade do uso do zeólito MCM-22 como catalisador ambiental, nas reações de decomposição de óxido nítrico e nitroso, simulando para isso, condições mais próximas possíveis às reais.

Tendo em vista que o MCM-22 é um material relativamente novo e que diversas rotas de síntese são propostas na literatura, a primeira etapa deste trabalho visou a otimização da síntese de MCM-22 em sínteses estáticas (não agitadas) e dinâmicas (agitadas durante o tratamento hidrotérmico) com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 , livre de impurezas, e a subsequente caracterização físico-química.

Uma amostra do zeólito MCM-22, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparada pela rota dinâmica (condições mais freqüentes encontradas na literatura), foi utilizada para a preparação de catalisadores Fe-, Co- e Cu-MCM-22, por troca iônica. A potencialidade de uso destes materiais como catalisadores ambientais foi avaliada na reação de decomposição do óxido nitroso.

O material Cu-MCM-22, que apresentou melhor desempenho catalítico foi investigado mais rigorosamente e foi avaliado como catalisador na decomposição de óxido nitroso e na decomposição de óxido nítrico, na presença e na ausência de excesso de oxigênio e vapor d'água. Todos os materiais foram caracterizados e sua atividade catalítica correlacionada às suas propriedades físico-químicas e à natureza do sítio ativo da reação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Parte I – Estudos em síntese

3.1. SÍNTESE DE MCM-22

Todas as sínteses descritas neste tópico encontram-se sumarizadas na Tabela 3.

3.1.1. Estudos Preliminares

Os estudos preliminares na síntese do zeólito MCM-22 foram conduzidos segundo os procedimentos descritos nas patentes do MCM-22 [14] e do PSH-3 [24], adaptando-os quando necessário.

3.1.1.1. Método MCM-22

Para as sínteses utilizando a metodologia proposta na patente do zeólito MCM-22, tomou-se como ponto de partida a composição do gel proposto por Corma *et al.* [51]: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 30$, $\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,30$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,30$ e $\text{HMI}/\text{SiO}_2 = 0,60$.

Foram utilizados como reagentes de partida: NaAlO_2 (Riedel-de-Häen, 54% Al_2O_3 , 41% Na_2O), NaOH (Cinética Química ou Vetec), sílica Aerosil 200 (Degussa) e hexametilenoimina (Aldrich, 99%).

Foi testado como fonte alternativa de sílica o ortossilicato de tetraetila (TEOS, Aldrich 99%). Foram testadas como fontes alternativas de alumínio: pseudoboemita (Catapal B, Vista Chemical Company, 72 % Al_2O_3), hidróxido de alumínio (Baker) e nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Labsynth ou Reagen).

O aluminato de sódio e o hidróxido de sódio foram dissolvidos em quantidade apropriada de água e mantidos sob agitação. À solução formada adicionou-se o direcionador orgânico (hexametilenoimina, HMI) e em seguida, a sílica Aerosil 200

lentamente, usando agitador mecânico. O gel foi envelhecido sob agitação por 30 min, à temperatura ambiente (≈ 298 K) ou a 333 K, e em seguida o pH foi medido na temperatura ambiente. O gel foi então levado a tratamento hidrotérmico sob uma das seguintes condições:

- i) Método estático: 423 K durante 28 dias em autoclave de aço com copo interno de teflon.
- ii) Método dinâmico: 423 K durante 7 dias, com agitação contínua de 60 rpm em autoclave Parr 4843, com termopar e medidor de pressão.

As amostras são então resfriadas, seu pH medido, filtradas e lavadas até $\text{pH} < 8$ e secas a 343 K por 24 horas.

Para a obtenção de zeólitos com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80 as seguintes aproximações foram utilizadas; além do procedimento acima descrito:

- a) ajuste do pH do gel de síntese em 12, antes da etapa do envelhecimento, com um dos seguintes ácidos: HCl (Merck, PA), HF (Merck, 48 %) ou H_2SO_4 (Merck, 98%).
- b) Substituição de parte dos íons Na^+ proveniente do NaOH por cátions TMA^+ (tetrametilamônio), proveniente do respectivo hidróxido (TMAOH 25%, Alfa Aesar).
- c) Variação proporcional da composição de um gel:



de modo a obter $x/y = 0,6$ e quantidade de íons sódio proporcional.

- d) Redução do teor do íon Na^+ .

3.1.1.2. Método PSH-3

A uma dispersão coloidal de silicato de sódio (Aldrich, 14% NaOH e 27% SiO_2) foi adicionada hexametilenimina, gota a gota sob agitação, e a mistura envelhecida por 30 min. Esta solução foi denominada *Solução A*.

Uma massa adequada de sulfato de alumínio octadecaidratado (Merck, PA) foi dissolvida em água e H_2SO_4 , sob agitação. Foram feitas preparações com razão ácido/sulfato = 5,7 ou ácido/sílica = 0,19. Esta solução foi denominada *Solução B*.

A solução B foi adicionada gota a gota à solução A e o gel fluido resultante foi mantido sob agitação durante 1 h, à temperatura ambiente. O gel foi transferido para uma autoclave mantida a 423 K por 4 [52] ou 28 dias sob condições estáticas. Após este período as autoclaves foram resfriadas e o pH da água-mãe medido. As amostras foram filtradas, lavadas até pH neutro e secas a 343 K por 24 horas.

3.1.1.3. Método MCM-22 sistematizado

Tendo em vista as dificuldades encontradas na reprodutibilidade das sínteses pelo método MCM-22, um maior controle das variáveis reacionais foi introduzido.

Foram preparadas soluções de NaOH com as seguintes concentrações :

- i) 0,40 mol.L⁻¹, para sínteses com razão SiO₂/Al₂O₃ = 30 e Na/SiO₂ = 0,30;
- ii) 0,46 mol.L⁻¹, para razão SiO₂/Al₂O₃ = 50 e Na/SiO₂ = 0,30;
- iii) 0,49 mol.L⁻¹, para razão SiO₂/Al₂O₃ = 80 e Na/SiO₂ = 0,30;
- iv) 0,56 mol.L⁻¹, para sínteses usando Al(NO₃)₃.9H₂O como fonte de alumínio.

À solução adequada de NaOH foi adicionada a fonte de alumínio (aluminato de sódio ou nitrato de alumínio), que foi mantida sob agitação mecânica por 20 min ou até completa dissolução dos sais. Após este período a hexametilenoimina foi adicionada gota a gota a partir de uma bureta, num tempo total de 40 min. Procede-se então a adição de sílica Aerosil 200 em 30 minutos. Dois procedimentos de envelhecimento foram utilizados:

- 1) Envelhecimento a temperatura ambiente, por 30 min e agitação contínua.
- 2) Envelhecimento a 333 K: Um banho de silicone foi previamente aquecido a 343 K e a solução de NaOH, fonte de alumínio e HMI em água foi termostaticada a 333 K. Procede-se, então, a adição da sílica e envelhecimento a 333 K, por 30 min, sob agitação contínua.

O gel envelhecido foi resfriado até a temperatura ambiente, o pH foi medido e então, o gel foi transferido para a autoclave e submetido ao tratamento hidrotérmico estático ou dinâmico. Após este período as autoclaves foram resfriadas e o pH da água-mãe medido. As amostras foram filtradas, lavadas até pH neutro e secas a 343 K por 24 horas.

3.1.2. Estudo de parâmetros reacionais na síntese estática de MCM-22

A fim de otimizar a síntese do MCM-22 foram estudados os seguintes parâmetros reacionais:

- i) razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 ;
- ii) temperatura de envelhecimento do gel (298 ou 333 K);
- iii) tempo de tratamento hidrotérmico ($10, 15$ ou 28 dias);
- iv) fonte de alumínio: nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Reagen), ou aluminato de sódio, NaAlO_2 (Riedel-de-Häen, 54% Al_2O_3 , 41% Na_2O).

Utilizou-se sempre o método sistematizado, o qual garante uma maior reprodutibilidade dos resultados de síntese. Detalhes destas sínteses encontram-se na Tabela 3.

Para a obtenção do zeólito MCM-22 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80 foram variados os seguintes parâmetros reacionais:

- i. Razão molar Na/SiO_2 em quatro níveis: $0,30$; $0,20$; $0,15$ e $0,10$.
- ii. Tempo de tratamento hidrotérmico: 10 a 15 dias.

Para a obtenção do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$, também foi estudada a influência da fonte de alumínio: NaAlO_2 (aluminato de sódio) ou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de alumínio).

3.1.3. Estudo de parâmetros reacionais na síntese dinâmica de MCM-22

Para as sínteses preparadas por tratamento hidrotérmico dinâmico (agitado) também foi realizado o estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de MCM-22. Todas as sínteses foram conduzidas utilizando o método sistematizado, utilizando como fontes de alumínio o aluminato de sódio, ou nitrato de alumínio, nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 e duas temperaturas de envelhecimento do gel de síntese, 298 e 333 K, mas o tempo de tratamento hidrotérmico foi mantido constante (7 dias).

3.1.4. Calcinação das amostras

Todas as amostras que resultaram no zeólito MCM-22 foram submetidas ao seguinte tratamento de calcinação: As amostras foram aquecidas, em forno tubular (EDGCON), da temperatura ambiente até 773 K, sob fluxo de argônio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a uma taxa de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 12 horas. Em seguida a temperatura foi aumentada até 853 K, ainda sob fluxo de argônio, na mesma taxa de aquecimento, e então o argônio foi substituído por oxigênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), permanecendo nesta temperatura por mais 6 horas. As amostras foram então resfriadas em fluxo de oxigênio e armazenadas em dessecador contendo uma solução saturada de CaCl_2 .

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1. Difratomia de Raios-X (XRD)

Todos os materiais preparados no item 3.1, recém-sintetizados ou calcinados, foram examinados inicialmente por difratometria de raios-X em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, operando com radiação CuK_α a 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite, na região de $1,4$ a $50^\circ 2\theta$ numa velocidade de $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. Utilizou-se as fendas de $0,5^\circ$ para divergência, $0,5^\circ$ para espalhamento e $0,3 \text{ nm}$ para recepção.

Para as amostras de MCM-22 a cristalinidade relativa foi determinada por comparação das áreas na região de 24 a $28^\circ 2\theta$ do difratograma, referente aos picos mais intensos do perfil do MCM-22, com a amostra AJ101, que foi considerada a amostra com 100% de cristalinidade, por ter a maior área sob os picos nessa região do difratograma.

3.2.2. Análise Elementar (ICP - AES) e Área Específica (BET)

As composições das amostras representativas do zeólito MCM-22 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 foram determinadas por ICP-AES em um espectrômetro Perkin-Elmer 300-DV. As amostras calcinadas (80 mg) foram dissolvidas em 3 mL de HF (Merck, 48%), 3 mL de HNO_3 (Merck, 65%) e 2 gotas de HClO_4 (Mallinckrodt, 70%) em um banho de areia a 423 K. Os ácidos foram adicionados até a completa dissolução das amostras. Após completa evaporação, os sólidos foram dissolvidos em água deionizada em balões volumétricos de 100 mL. As intensidades de emissão foram lidas em 330,237 nm para Na e em 308,215 nm para Al.

As áreas específicas foram determinadas pelo método BET [184] de adsorção de N_2 em um aparelho Micromeritics Flowsorb 2300. Embora o método BET não seja adequado para caracterizar amostras microporosas, pois a isoterma BET pressupõe adsorção em multicamada, o método foi utilizado para possibilitar a comparação com as amostras descritas na literatura. As amostras foram pré-tratadas a 523 K, por 2h, sob fluxo de nitrogênio, com a finalidade de limpar a superfície dos materiais, removendo água e quaisquer outras substâncias fisissorvidas.

3.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Para as amostras de maior cristalinidade do zeólito MCM-22 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 , obtidas tanto em sínteses estáticas quanto em sínteses dinâmicas, foram coletados espectros na região do infravermelho em um espectrômetro Bomem Michelson MB 102, usando pastilhas de KBr contendo 0,05% da amostra e acumulando 16 leituras com 4 cm^{-1} de resolução.

3.2.4. Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)

As análises termogravimétrica e termogravimétrica derivativa foram conduzidas com as amostras de maior cristalinidade do zeólito MCM-22 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 , obtidas tanto em sínteses estáticas quanto em sínteses dinâmicas. Foi utilizado um instrumento General V4.1C Dupont 2100, usando 0,01 g

das amostras na forma recém-sintetizada, na região de 298 a 1273 K, usando uma taxa de aquecimento de 10 K.min^{-1} , sob fluxo de 100 mL.min^{-1} de argônio ou, alternativamente, de ar sintético.

3.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Amostras representativas do zeólito MCM-22, obtidas tanto em sínteses estáticas quanto em sínteses dinâmicas, nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50 \text{ e } 80$, foram suspensas em acetona, sonicadas e depositadas sobre suportes de alumínio ou latão. Após metalização com ouro, as micrografias foram coletadas em diferentes ampliações, usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-T300, operando a 20 kV.

Tabela 3: Sínteses conduzidas ao longo do desenvolvimento do trabalho experimental desta tese, com suas respectivas razões molares, tipo de tratamento hidrotérmico, fases detectadas por XRD e outras observações importantes.

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _T	Método ^a	XRD ^b	Observações
AJ001	30	0,30	0,30	0,60	30	13,33	12,63	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ002	30	0,30	0,30	0,60	30	13,03	12,57	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ003	50	0,30	0,30	0,60	30	11,90	11,62	E	α-quartzo + MCM-22 + ZSM-5	Ajuste de pH com H ₂ SO ₄
AJ004	80	0,30	0,30	0,60	30	11,98	11,71	E	α-quartzo + MCM-22	Ajuste de pH com H ₂ SO ₄
AJ005	30	0,30	0,30	0,60	30	13,05	12,34	D	MCM-22 (96%)	50 psi
AJ006	50	0,30	0,30	0,60	30	12,15	11,61	E	α-quartzo + ZSM-5	Ajuste de pH com HCl
AJ007	80	0,30	0,30	0,60	30	12,03	12,33	E	α-quartzo + ferrierita	Ajuste de pH com HCl
AJ008	50	0,30	0,30	0,60	30	11,81	11,13	E	ZSM-5 + MCM-22	Ajuste de pH com HF
AJ009	80	0,30	0,30	0,60	30	11,64	11,50	E	Amorfo	Ajuste de pH com HF
AJ010	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,10	11,21	E	α-cristobalita	SiO ₂ /CuO = 42, mét. A
AJ011	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,04	11,68	E	α-quartzo	SiO ₂ /CuO = 42, mét. B
AJ012	50	0,30	0,30	0,60	30	11,66	10,40	D	Amorfo	5 dias, ajuste com H ₂ SO ₄
AJ013	50	0,30	0,30	0,60	30	11,50	11,30	D	Amorfo	26 psi, ajuste com H ₂ SO ₄
AJ014	80	0,30	0,30	0,60	30	11,94	12,13	D	Amorfo	35 psi, ajuste com H ₂ SO ₄
AJ015	50	0,30	0,30	0,60	30	13,20	12,63	E	α-quartzo + mordenita	Sem ajuste de pH
AJ016	30	0,30	0,30	0,60	30	13,05	12,66	E	α-quartzo + mordenita	R = piridina
AJ017	30	0,30	0,30	0,60	30	13,19	12,63	E	α-quartzo + mordenita	R = anilina
AJ018	30	0,30	0,30	0,60	30	13,14	12,71	E	α-quartzo + mordenita	R = cicloexilamina
AJ019	30	0,30	0,30	0,60	30	13,30	12,12	E	α-quartzo + mordenita	R = 2-aminopiridina
AJ020	30	0,30	0,30	0,60	30	13,18	12,90	E	α-quartzo + mordenita	R = piperidina
AJ021	50	0,30	0,30	0,60	30	11,81	11,85	D	ferrierita + α-quartzo	Ajuste de pH com HCl
AJ022	30	0,30	0,30	0,60	30	13,18	10,30	E	Amorfo	R = HMTA
AJ023	30	0,30	0,30	0,60	30	12,90	12,68	E	Amorfo + ZSM-39	30 min, 333 K
AJ024	30	0,30	0,30	0,60	30	13,39	12,32	D	α-quartzo + ferrierita	40 psi
AJ025	30	0,50	0,30	0,60	30	11,89	12,88	E	MCM-22 (89%)	Al(OH) ₃ , 30 min, 333 K
AJ026	30	0,30	0,30	0,60	30	12,04	12,51	E	α-quartzo + mordenita	Pseudo-bohemita, 333 K
AJ027	30	0,30	0,30	0,60	30	12,46	11,98	E	α-quartzo + mordenita	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, 333 K
AJ028	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,31	11,32	E	MCM-22 + α-quartzo	SiO ₂ /CoO = 30, mét. A
AJ029	50	0,30	0,20	0,60	30	13,30	12,57	D	α-cristobalita	33 psi, TMA ⁺ /SiO ₂ = 0,10
AJ030	50	0,30	0,20	0,60	30	13,32	12,66	E	RUB-10 + MCM-22	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ031	30	0,30	0,30	0,60	30	13,54	10,70	E	α-quartzo + ferrierita	HMTA/SiO ₂ = 0,60
									Amorfo	

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _r	Método ^a	XRD	Observações
AJ032	30	0,30	0,30	0,60	30	13,58	10,52	E	Amorfo + ZSM-39	R = HMTA
AJ033	30	0,30	0,30	0,60	30	13,46	12,95	E	α-quartzo + ferrierita	R = piperidina
AJ034	∞	0,25	0,25	0,31	44	13,43	10,43	D	Amorfo	HMTA/SiO ₂ = 0,25, 3 dias
AJ035	30	0,30	0,30	0,60	30	13,35	12,60	E	α-quartzo + mordenita	R = cicloexilamina, 14 dias
AJ036	∞	0,25	0,25	0,31	30	12,66	10,64	D	Amorfo	HMTA/SiO ₂ = 0,25, 3 dias
AJ037	80	0,30	0,20	0,60	30	13,31	12,70	E	α-quartzo + ferrierita	TMA ⁺ /SiO ₂ = 0,10
AJ038	∞	0,25	0,25	0,31	30	13,39	10,20	E	Amorfo	HMTA/SiO ₂ = 0,25
AJ039	∞	0,25	0,25	0,31	30	12,62	10,45	E	Amorfo	HMTA/SiO ₂ = 0,25
AJ040	30	0,18	0,18	0,60	44,9	12,98	12,42	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ041	50	0,108	0,108	0,60	26,94	12,95	12,42	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ042	80	0,0675	0,0675	0,60	16,84	12,60	12,55	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ043	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,30	10,33	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 60, mét. A
AJ044	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,03	12,54	E	α-quartzo	SiO ₂ /CuO = 60, mét. C
AJ045	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,65	12,72	E	α-quartzo	SiO ₂ /CoO = 60, mét. C
AJ046	30	0,30	0,30	0,60	30	13,27	10,44	D	Amorfo	204 psi, R = HMTA
AJ047	60	0,30	0,30	0,60	30	11,81	12,60	E	α-quartzo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 120, mét. C
AJ048	30	0,30	0,30	0,60	30	13,13	12,58	E	α-quartzo + mordenita	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ049	30	0,30	0,30	0,60	30	13,30	12,59	E	α-quartzo + mordenita	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ050	50	0,30	0,30	0,60	30	13,29	12,71	E	α-quartzo + mordenita	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ051	80	0,30	0,30	0,60	30	13,11	12,60	E	α-quartzo	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ052	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,05	12,56	E	α-quartzo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 120, mét. D
AJ053	50	0,25	0,25	0,60	30	12,49	12,39	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ054	80	0,23	0,23	0,60	30	12,23	12,58	E	α-quartzo + mordenita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ055	30	0,22	0,22	0,60	30	12,47	11,51	E	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ056	50	0,25	0,25	0,60	30	12,76	12,20	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ057	80	0,28	0,28	0,60	30	12,84	12,25	E	MCM-22 + magadilita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ058	30	0,78	0,78	0,45	44,7	11,32	11,30	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _f	Método ^a	XRD	Observações
AJ059	50	0,78	0,78	0,45	44,7	11,58	11,72	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ060	80	0,30	0,30	0,60	30	11,95	11,78	D	Amorfo + α-quartzo + FER	Ajuste de pH com HCl
AJ061	80	0,30	0,30	0,60	30	13,22	12,20	D	Queniaíta + magadilita	TMA ⁺ /SiO ₂ = 0,10
AJ062	30	0,30	0,30	0,60	30	12,57	12,23	E	ferrierita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ063	80	0,78	0,78	0,45	44,7	11,84	11,85	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ064	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,47	12,70	E	α-quartzo	SiO ₂ /CoO = 60, mét. D
AJ065	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,52	12,82	E	α-quartzo	SiO ₂ /CuO = 60, mét. D
AJ066	∞	0,30	-	0,60	30	11,98	11,14	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 120, mét. E
AJ067	∞	0,30	-	0,60	30	12,12	11,53	E	Amorfo	SiO ₂ /CoO = 60, mét. E
AJ068	∞	0,30	-	0,60	30	12,08	11,60	E	Amorfo	SiO ₂ /CuO, mét. E
AJ069	30	0,30	0,30	0,30	30	13,01	10,47	E	Amorfo + ZSM-39	R = HMTA
AJ070	30	0,30	0,30	0,90	30	13,26	10,44	E	Amorfo + ZSM-39	R = HMTA
AJ071	30	0,78	0,78	0,45	44,7	11,19	11,92	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ072	50	0,78	0,78	0,45	44,7	11,51	11,21	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ073	80	0,78	0,78	0,45	44,7	11,55	11,86	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ074	∞	0,78	0,78	0,45	44,7	11,62	11,55	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ075	50	0,30	0,30	0,60	30	11,81	11,95	D	Amorfo	Silicato coloidal, HMI, 4 dias
AJ076	∞	0,78	0,78	0,45	44,7	10,81	12,33	E	Amorfo	Ajuste de pH com HF
AJ077	30	0,30	0,30	0,60	30	12,50	11,93	D	Amorfo	Silicato coloidal, HMI, H ₂ SO ₄ , 4 dias
AJ078	30	0,30	0,30	0,60	30	12,50	-	E	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ079	50	0,30	0,30	0,60	30	12,92	12,34	E	α-quartzo + ferrierita	Autoclave estourou !!!
AJ080	80	0,30	0,30	0,60	30	12,97	12,50	E	α-quartzo + mordenita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ081	30	0,78	0,78	0,60	30	12,06	12,18	E	Mordenita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, silicato coloidal
AJ082	50	0,78	0,78	0,60	30	12,23	12,10	E	Mordenita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, silicato coloidal

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _r	Método ^a	XRD	Observações
AJ059	50	0,78	0,78	0,45	44,7	11,58	11,72	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ060	80	0,30	0,30	0,60	30	11,95	11,78	D	Amorfo + α-quartzo + FER	Ajuste de pH com HCl
AJ061	80	0,30	0,30	0,60	30	13,22	12,20	D	Quenialta + magadilita	TMA'/SiO ₂ = 0,10
AJ062	30	0,30	0,30	0,60	30	12,57	12,23	E	ferrierita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ063	80	0,78	0,78	0,45	44,7	11,84	11,85	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ064	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,47	12,70	E	α-quartzo	SiO ₂ /CoO = 60, mét. D
AJ065	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,52	12,82	E	α-quartzo	SiO ₂ /CuO = 60, mét. D
AJ066	∞	0,30	-	0,60	30	11,98	11,14	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 120, mét. E
AJ067	∞	0,30	-	0,60	30	12,12	11,53	E	Amorfo	SiO ₂ /CoO = 60, mét. E
AJ068	∞	0,30	-	0,60	30	12,08	11,60	E	Amorfo	SiO ₂ /CuO, mét. E
AJ069	30	0,30	0,30	0,30	30	13,01	10,47	E	Amorfo + ZSM-39	R = HMTA
AJ070	30	0,30	0,30	0,90	30	13,26	10,44	E	Amorfo + ZSM-39	R = HMTA
AJ071	30	0,78	0,78	0,45	44,7	11,19	11,92	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ072	50	0,78	0,78	0,45	44,7	11,51	11,21	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ073	80	0,78	0,78	0,45	44,7	11,55	11,86	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ074	∞	0,78	0,78	0,45	44,7	11,62	11,55	E	Amorfo	Silicato coloidal, Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O, 4 dias
AJ075	50	0,30	0,30	0,60	30	11,81	11,95	D	Amorfo	Ajuste de pH com HF
AJ076	∞	0,78	0,78	0,45	44,7	10,81	12,33	E	α-quartzo	Silicato coloidal, HMI, 4 dias
AJ077	30	0,30	0,30	0,60	30	12,50	11,93	D	Amorfo	H ₂ SO ₄ , 4 dias
AJ078	30	0,30	0,30	0,60	30	12,50	-	E	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ079	50	0,30	0,30	0,60	30	12,92	12,34	E	α-quartzo + ferrierita	Autoclave estourou !!
AJ080	80	0,30	0,30	0,60	30	12,97	12,50	E	α-quartzo + mordenita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ081	30	0,78	0,78	0,60	30	12,06	12,18	E	Mordenita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, silicato coloidal
AJ082	50	0,78	0,78	0,60	30	12,23	12,10	E	Mordenita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, silicato coloidal

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _r	Método ^a	XRD	Observações
AJ083	80	0,78	0,78	0,60	30	12,31	12,04	E	Mordenita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, silicato coloidal
AJ084	50	0,30	0,30	0,60	30	12,80	12,12	D	MCM-22 + magadilita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ085	50	0,30	0,20	0,60	30	12,89	12,69	E	α-quartzo + ferrierita	TMA/SiO ₂ = 0,10
AJ086	30	0,30	0,60	0,60	30	12,44	12,09	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ087	30	0,30	-	0,30	30	12,59	9,99	E	RUB-10	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, R = TMAOH
AJ088	80	0,30	0,30	0,60	30	12,78	12,08	D	MCM-22 + magadilita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ089	36	0,78	0,78	0,51	52	?	12,45	E	Mordenita + α-quartzo	Método PSH-3 adaptado
AJ090	30	0,30	0,30	0,60	30	11,21	11,47	E	Amorfo	TEOS, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O,
AJ091	∞	0,30	0,30	0,60	45	11,25	11,63	E	α-quartzo + cristobalita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30 [66]
AJ092	∞	0,78	0,78	0,45	44,7	11,21	10,36	E	Amorfo	Silicato coloidal, HMTA, 4 dias
AJ093	∞	0,78	0,78	0,45	44,7	10,94	10,13	E	Amorfo	Silicato coloidal, HMTA, H ₂ SO ₄ , 4 dias
AJ094	50	0,30	0,30	0,60	30	13,02	10,12	E	Amorfo + ZSM-39	R = HMTA
AJ095	80	0,30	0,30	0,60	30	13,08	10,20	E	Amorfo + ZSM-39	R = HMTA
AJ096	50	0,25	0,25	0,60	30	12,73	12,54	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ097	80	0,27	0,27	0,60	30	12,84	12,67	E	α-quartzo + mordenita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ098	30	0,30	0,30	0,60	30	12,55	11,39	E	MCM-22 + α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ099	50	0,30	0,30	0,60	30	12,96	12,10	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ100	80	0,30	0,30	0,60	30	13,01	12,36	E	α-quartzo + mordenita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ101	30	0,30	0,30	0,60	30	12,41	11,48	E	MCM-22 (100%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ102	50	0,30	0,30	0,60	30	11,79	11,93	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ103	80	0,30	0,30	0,60	30	12,04	12,37	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ104	30	0,78	0,78	0,60	30	≈ 12	10,24	E	Amorfo	Nitrato, silicato, R = HMTA
AJ105	50	0,78	0,78	0,60	30	11,91	9,99	E	Mordenita	Nitrato, silicato, R = HMTA
AJ106	80	0,78	0,78	0,60	30	12,10	10,04	E	Mordenita	Nitrato, silicato, R = HMTA

Continuação de Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _r	Método ^a	XRD	Observações
AJ107	30	0,30	0,30	0,60	30	12,60	12,06	D	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ108	50	0,30	0,30	0,60	30	13,04	12,02	D	MCM-22 + magadilfa	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ109	30	0,20	0,20	0,60	30	11,64	≈ 11	E	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ110	50	0,20	0,20	0,60	30	12,32	11,76	E	MCM-22 + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ111	80	0,20	0,20	0,60	30	12,63	12,38	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ112	80	0,30	0,30	0,60	30	12,85	12,36	D	MCM-22 + magadilfa	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 298 K
AJ113	30	0,20	0,20	0,60	30	11,44	11,43	E	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ114	50	0,20	0,20	0,60	30	11,52	11,39	E	MCM-22 + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ115	30	0,30	0,30	0,60	30	12,90	12,41	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ116	80	0,20	0,20	0,60	30	11,95	11,98	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ117	30	0,30	0,30	0,60	30	12,38	-	E	Amorfo	R = HMTA
AJ118	50	0,30	0,30	0,60	30	11,79	12,35	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ119	50	0,30	0,30	0,60	30	11,64	12,44	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ120	30	0,30	0,30	0,60	30	11,79	12,56	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K por 24 h
AJ121	30	0,30	0,30	0,60	30	11,75	11,06	E	MCM-22 (60%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ122	30	0,30	0,30	0,60	30	11,46	12,60	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ123	30	0,30	0,30	0,60	30	12,19	11,34	D	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ124	80	0,30	0,30	0,60	30	11,05	12,64	E	α-quartzo + mordenita	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ125	30	0,30	0,30	0,60	30	13,16	10,01	E	Amorfo	R = HMTA
AJ126	50	0,30	0,30	0,60	30	11,62	11,60	D	MCM-22 + magadilfa	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ127	80	0,30	0,30	0,60	30	11,74	11,91	D	MCM-22 + magadilfa	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K
AJ128	30	0,30	0,30	0,60	30	12,47	12,08	E	MCM-22 (86%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ129	30	0,30	0,30	0,60	30	12,47	12,18	E	MCM-22 (70%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ130	30	0,30	0,30	0,60	30	12,47	12,02	E	MCM-22 + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 28 dias
AJ131	50	0,39	0,39	0,60	30	13,02	12,14	E	MCM-22 + amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ132	50	0,39	0,39	0,60	30	13,02	12,56	E	α-quartzo + FER + MOR	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ133	50	0,39	0,39	0,60	30	13,02	12,57	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 28 dias
AJ134	80	0,30	0,30	0,60	30	12,91	12,28	E	MCM-22 + α-quartzo + FER + magadilfa	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ135	80	0,30	0,30	0,60	30	12,91	12,55	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ136	80	0,30	0,30	0,60	30	12,91	12,79	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 28 dias
AJ137	50	0,30	0,30	0,60	30	12,81	11,94	E	MCM-22 + quenialfa	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ138	50	0,30	0,30	0,60	30	12,81	12,36	E	MCM-22 + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _r	Método ^a	XRD	Observações
AJ139	50	0,30	0,30	0,60	30	12,81	12,60	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 28 dias
AJ140	50	0,30	0,30	0,60	30	13,08	12,07	D	MCM-22 + quenialita	NaAlO ₂ , 298 K, 30 min
AJ141	80	0,30	0,30	0,60	30	11,53	11,94	E	MCM-22 + α-quartzo + megadilita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 10 dias
AJ142	80	0,30	0,30	0,60	30	11,53	12,37	E	α-quartzo + ferrierita + mordenita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 15 dias
AJ143	80	0,30	0,30	0,60	30	11,53	12,74	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 28 dias
AJ144	50	0,30	0,30	0,60	30	11,64	11,82	E	MCM-22 + amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 10 dias
AJ145	50	0,30	0,30	0,60	30	11,64	11,81	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 15 dias
AJ146	30	0,30	0,30	0,60	30	12,20	11,82	E	MCM-22 (59%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 10 dias
AJ147	30	0,30	0,30	0,60	30	12,20	12,19	E	MCM-22 (72%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 15 dias
AJ148	30	0,30	0,30	0,60	30	11,78	12,29	E	MCM-22 + α-quartzo + FER	NaAlO ₂ , 333 K, 10 dias
AJ149	30	0,30	0,30	0,60	30	11,78	12,60	E	Ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K, 15 dias
AJ150	50	0,30	0,30	0,60	30	11,61	12,24	E	MCM-22 + quenialita	NaAlO ₂ , 333 K, 10 dias
AJ151	50	0,30	0,30	0,60	30	11,61	12,51	E	α-quartzo + MCM-22 + FER	NaAlO ₂ , 333 K, 15 dias
AJ152	80	0,30	0,30	0,60	30	11,44	12,27	E	α-quartzo + MCM-22 + magadilita	NaAlO ₂ , 333 K, 10 dias
AJ153	80	0,30	0,30	0,60	30	11,44	12,68	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K, 15 dias
AJ154	30	0,30	0,30	0,60	30	13,20	12,51	E	MCM-22 (76%)	NaAlO ₂ , 333 K, 10 dias
AJ155	30	0,30	0,30	0,60	30	13,20	12,50	E	MCM-22 + ferrierita	NaAlO ₂ , 15 dias
AJ156	30	0,30	0,30	0,60	30	13,20	12,22	E	Ferrierita	NaAlO ₂ , 28 dias
AJ157	50	0,30	0,30	0,60	30	13,09	11,54	E	MCM-22 + amorfo	NaAlO ₂ , 10 dias
AJ158	50	0,30	0,30	0,60	30	13,09	12,45	E	MCM-22 + α-quartzo + FER	NaAlO ₂ , 15 dias
AJ159	50	0,30	0,30	0,60	30	13,09	12,19	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 28 dias
AJ160	80	0,30	0,30	0,60	30	13,10	12,44	D	MCM-22 + magadilita + quenialita	NaAlO ₂ , 30 min

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _r	Método ^a	XRD	Observações
AJ161	80	0,30	0,30	0,60	30	13,21	12,37	E	MCM-22+magadilita + quenialita	NaAlO ₂ , 10 dias
AJ162	80	0,30	0,30	0,60	30	13,21	12,44	E	MCM-22 + α-quartzo + magadilita + ferrierita	NaAlO ₂ , 15 dias
AJ163	80	0,30	0,30	0,60	30	13,21	12,67	E	α-quartzo + ferrierita	NaAlO ₂ , 28 dias
AJ164	30	0,30	0,30	0,60	30	12,09	11,81	D	MCM-22 + FER	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ165	80	0,30	0,30	0,60	30	12,83	12,32	E	MCM-22+α-quartzo + FER	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ166	50	0,30	0,30	0,60	30	11,45	12,00	D	MCM-22 + quenialita	NaAlO ₂ , 333 K, 30 min
AJ167	50	0,30	0,30	0,60	30	13,07	12,24	E	MCM-22 + quenialita	NaAlO ₂ , 10 dias
AJ168	30	0,30	0,30	0,60	30	11,94	12,34	E	MCM-22 + ferrierita	NaAlO ₂ , 333 K, 10 dias
AJ169	80	0,30	0,30	0,60	30	11,59	12,24	E	MCM-22+α-quartzo+ magadilita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 10 dias
AJ170	80	0,30	0,30	0,60	30	11,62	12,50	D	MCM-22 + magadilita	NaAlO ₂ , 333 K
AJ171	80	0,30	0,30	0,60	30	13,13	11,85	E	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 3 dias
AJ172	80	0,30	0,30	0,60	30	13,13	12,27	E	MCM-22 + α-quartzo + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 6 dias
AJ173	80	0,30	0,30	0,60	30	13,13	12,61	E	α-quartzo + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 9 dias
AJ174	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,08	12,14	E	Quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, 10 dias, método F
AJ175	80	0,30	0,30	0,60	30	11,75	12,35	D	MCM-22 + FER + magadilita + quenialita	NaAlO ₂ , 333 K, 7 dias
AJ176	30	0,30	0,30	0,60	30	12,38	11,87	E	Quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, 15 dias, método F
AJ177	80	0,20	0,20	0,60	30	13,13	12,26	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ178	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,30	12,20	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, 10 dias, método D
AJ179	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,48	12,16	E	Quenialita + Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, 10 dias, C
AJ180	80	0,30	0,30	0,60	30	11,81	12,24	E	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 3 dias
AJ181	80	0,30	0,30	0,60	30	11,81	12,06	E	Quenialita + magadilita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 333 K, 6 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _f	Método ^a	XRD	Observações
AJ182	80	0,30	0,30	0,60	30	11,81	12,55	E	α-quartz + MCM-22 + magadilita + quenialita	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, 333 K, 9 dias
AJ183	30	0,30	0,30	0,60	30	13,82	10,08	E	Amorfo	R = HMTA, NaAlO ₂ , 28 dias
AJ184	30	0,30	0,30	0,60	30	12,76	10,96	E	Amorfo	R = cicloexilamina, nitrato, 10 dias
AJ185	30	0,30	0,30	0,60	30	13,06	11,96	E	Amorfo	R = piperidina, nitrato, 10 dias
AJ186	30	0,30	0,30	0,60	30	13,18	11,91	E	Amorfo	R=cicloexilamina, NaAlO ₂ , 10 dias
AJ187	30	0,30	0,30	0,60	30	13,31	12,24	E	Amorfo	R = piperidina, aluminato, 10 dias
AJ188	30	0,30	0,30	0,60	30	11,93	12,25	D	MCM-22 + FER	NaAlO ₂ , 7 dias
AJ189	80	0,20	0,20	0,60	30	12,73	11,73	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, 10 dias
AJ190	30	0,30	0,30	0,60	30	12,46	11,18	E	Amorfo	R = cicloexilamina, nitrato, 15 dias
AJ191	30	0,30	0,30	0,60	30	13,23	12,03	E	Ferrita (-)	R=cicloexilamina, NaAlO ₂ , 15 dias
AJ192	30	0,30	0,30	0,60	30	13,29	12,49	E	Ferrita	R = piperidina, aluminato, 15 dias
AJ193	30	0,30	0,30	0,60	30	13,28	10,58	E	Amorfo	R = HMTA, NaAlO ₂
AJ194	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,94	12,08	E	MCM-22 + quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, 15 dias, D
AJ195	80	0,30	0,30	0,60	30	13,28	12,03	E	Amorfo	NaAlO ₂ , 3 dias
AJ196	80	0,30	0,30	0,60	30	13,28	12,34	E	MCM-22 + magadilita + quenialita	NaAlO ₂ , 6 dias
AJ197	80	0,30	0,30	0,60	30	13,28	12,33	E	α-quartz + MCM-22 + magadilita	NaAlO ₂ , 9 dias
AJ198	80	0,30	0,30	0,60	30	11,76	12,09	E	Amorfo	NaAlO ₂ , 3 dias
AJ199	80	0,30	0,30	0,60	30	11,76	12,41	E	MCM-22 + magadilita + quenialita + α-quartz	NaAlO ₂ , 6 dias
AJ200	80	0,30	0,30	0,60	30	11,76	12,30	E	α-quartz + MCM-22 + quenialita	NaAlO ₂ , 9 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _f	Método ^a	XRD	Observações
AJ201	80	0,20	0,20	0,60	30	12,72	12,37	E	α-quartzo + MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ202	80	0,20	0,20	0,60	30	13,24	12,40	D	MCM-22 + magadilita + quenialita	NaAlO ₂ , 7 dias
AJ203	∞	1,35	1,35	0,50	46	13,45	13,16	E	Aegirina	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 37, método G
AJ204	60	1,33	1,33	0,50	46	13,44	13,37	E	Aegirina + analcima-C	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 37, método G
AJ205	∞	0,30	0,30	0,60	35	11,97	11,72	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, K ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃].3H ₂ O
AJ206	∞	0,20	0,20	0,60	30	11,80	11,27	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método D, 10 dias
AJ207	∞	0,20	0,20	0,60	30	11,80	11,70	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método D, 15 dias
AJ208	∞	0,20	0,20	0,60	30	11,80	11,83	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método D, 30 dias
AJ209	80	0,10	0,10	0,60	30	12,56	12,04	E	MCM-22 (30%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ210	∞	0,30	0,30	0,50	46	12,75	12,39	E	Quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 37, método G
AJ211	50	0,30	0,30	0,60	30	13,35	12,52	D	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 7 dias
AJ212	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,74	11,57	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método A, 10 dias
AJ213	∞	0,30	0,30	0,60	30	?	11,97	E	Quenialita + ferrierita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método D, 20 dias
AJ214	∞	0,30	0,30	0,60	30	?	11,97	E	α-quartzo + ferrierita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método D, 25 dias
AJ215	∞	0,30	0,30	0,60	30	?	11,97	E	α-quartzo + ferrierita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método D, 30 dias
AJ216	80	0,30	0,30	0,60	30	13,28	12,50	D	MCM-22 + magadilita + ferrierita + α-quartzo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 7 dias
AJ217	∞	0,30	0,30	0,50	46	12,42	12,15	D	quenialita + magadilita + α-quartzo + mordenita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 37, mét.G
AJ218	80	0,30	0,30	0,60	30	12,95	12,48	E	MCM-22+magadilita+ quenialita	NaAlO ₂ , 10 dias
AJ219	80	0,30	0,30	0,60	30	11,70	12,40	D	quenialita	NaAlO ₂ , 333 K, 7 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _f	Método ^a	XRD	Observações
AJ220	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,56	10,92	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método E, 10 dias
AJ221	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,56	11,09	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método E, 15 dias
AJ222	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,56	10,80	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método E, 20 dias
AJ223	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,56	10,58	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método E, 25 dias
AJ224	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,56	10,96	E	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método E, 30 dias
AJ225	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,19	12,14	E	Queniaíta + MCM-22	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método F, 20 dias
AJ226	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,19	12,33	E	Queniaíta + MCM-22	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método F, 25 dias
AJ227	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,19	12,19	E	α-quartzo + aegirina	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método F, 30 dias
AJ228	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,93	11,68	E	Queniaíta (-)	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método C, 10 dias
AJ229	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,93	11,95	E	Queniaíta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método C, 15 dias
AJ230	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,93	12,07	E	Queniaíta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método C, 20 dias
AJ231	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,93	12,07	E	Queniaíta + MCM-22	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método C, 25 dias
AJ232	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,93	12,25	E	α-quartzo + aegirina	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método C, 30 dias
AJ233	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,29	11,74	D	Amorfo + α-Quartzo + magadilita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método F, 7 dias
AJ234	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,48	11,80	E	Queniaíta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método A, 15 dias
AJ235	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,48	11,97	E	Queniaíta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método A, 20 dias
AJ236	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,48	12,48	E	α-quartzo + ferrieta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método A, 25 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _t	Método ^a	XRD	Observações
AJ237	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,48	11,99	E	α-quartzo + ferrierita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método A, 30 dias
AJ238	∞	0,40	0,40	0,50	47	12,63	11,99	D	α-quartzo + ferrierita + quenialita + magadilita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 37, método G, 7 dias
AJ239	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,95	11,72	D	α-quartzo + quenialita + magadilita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método D, 7 dias
AJ240	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,47	11,90	D	Magadilita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método A, 7 dias
AJ241	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,86	11,78	D	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método C, 2 dias
AJ242	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,05	11,61	D	α-quartzo + magadilita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método C, 7 dias
AJ243	∞	0,40	0,40	0,50	47	12,50	12,19	E	Quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método G, 15 dias
AJ244	∞	0,40	0,40	0,50	47	12,50	12,13	E	Quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método G, 20 dias
AJ245	∞	0,40	0,40	0,50	47	12,50	11,98	E	Quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método G, 25 dias
AJ246	∞	0,40	0,40	0,50	47	12,50	12,35	E	α-quartzo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método G, 30 dias
AJ247	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,44	11,33	D	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método E, 7 dias
AJ248	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,76	12,03	E	Quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método H, 15 dias
AJ249	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,76	12,32	E	α-quartzo + quenialita	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método H, 20 dias
AJ250	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,76	12,34	E	α-quartzo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método H, 25 dias
AJ251	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,76	12,45	E	α-quartzo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método H, 30 dias
AJ252	50	0,30	0,30	0,60	30	12,98	11,87	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ253	80	0,30	0,30	0,60	30	13,05	11,88	E	MCM-22 + quenialita + magadilita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _r	Método ^a	XRD	Observações
AJ254	∞	0,30	0,30	0,60	30	13,05	11,88	D	MCM-22 + quenialta + ?	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método H, 7 dias
AJ255	50	0,20	0,20	0,60	30	12,54	11,90	E	MCM-22 (52%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ256	80	0,20	0,20	0,60	30	12,78	12,10	E	MCM-22 + quenialta	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ257	50	0,10	0,10	0,60	30	12,01	11,76	E	Amorfo	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ258	80	0,10	0,10	0,60	30	12,33	11,85	E	Amorfo	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ259	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,35	11,81	E	Magadifita + quenialta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 60, método D, 10 dias
AJ260	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,10	12,44	E	Magadifita + quenialta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 90, método D, 10 dias
AJ261	∞	0,30	0,30	0,60	30	11,44	11,03	D	Amorfo	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método E, 7 dias
AJ262	∞	0,30	0,30	0,60	30	12,14	12,24	E	Magadifita + quenialta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 120, método D, 10 dias
AJ263	∞	0,40	0,40	0,50	47	12,62	12,16	E	Quenialta	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ = 30, método G, 10 dias
AJ264	50	0,10	0,10	0,60	30	12,05	11,44	E	Amorfo	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ265	80	0,10	0,10	0,60	30	12,23	11,86	E	MCM-22 (30%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ266	∞	0,40	0,40	0,50	47	12,45	12,06	D	α-quartzto + ?	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ =37, método G, 11 dias, 33rpm
AJ267	50	0,15	0,15	0,60	30	12,25	11,68	E	MCM-22 (38%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ268	80	0,10	0,07	0,60	25	12,78	11,92	E	MCM-22 + quenialta	NaAlO ₂ , 9 dias
AJ269	50	0,30	0,25	0,60	35	13,07	12,32	E	MCM-22 + quenialta + α-quartzto + ferrierita	NaAlO ₂ , 9 dias
AJ270	80	0,15	0,15	0,60	30	12,47	11,83	E	MCM-22 (33%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ271	30	0,30	0,30	0,60	30	12,55	11,44	E	MCM-22 (39%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 11 dias
AJ272	50	0,20	0,20	0,60	30	12,49	11,75	E	MCM-22 (44%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 12 dias
AJ273	80	0,10	0,10	0,60	25	12,71	12,16	E	Amorfo	NaAlO ₂ , 6 dias
AJ274	80	0,10	0,10	0,60	25	12,71	12,19	E	Amorfo	NaAlO ₂ , 7 dias
AJ275	80	0,10	0,10	0,60	25	12,71	11,84	E	Amorfo + MCM-22	NaAlO ₂ , 8 dias
AJ276	30	0,30	0,30	0,60	30	13,03	12,47	D	MCM-22 (57%)	NaAlO ₂ , 6 dias
AJ277	30	0,30	0,30	0,60	30	12,50	12,01	E	MCM-22 (53%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ278	50	0,20	0,20	0,60	30	12,55	11,87	E	MCM-22 (35%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ279	30	0,30	0,30	0,60	30	12,98	12,34	D	MCM-22 + FER	NaAlO ₂ , 6 dias
AJ280	30	0,30	0,30	0,60	30	12,54	11,87	E	MCM-22 (48%)	Al(NO) ₃ .9H ₂ O, 10 dias

Continuação da Tabela 3:

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH/SiO ₂	Na/SiO ₂	R/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	pH ₀	pH _T	Método ^a	XRD	Observações
AJ281	50	0,20	0,20	0,60	30	12,52	12,00	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ282	80	0,15	0,15	0,60	30	12,46	11,93	E	MCM-22 (48%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ283	30	0,30	0,30	0,60	30	13,08	12,19	D	MCM-22 (78%)	NaAlO ₂ , 5 dias
AJ284	30	0,08	-	0,08	100	3,06	5,71	E	Amorfo	TEOS, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, TPAOH, 453 K, 4 dias
AJ285	30	0,08	-	0,08	100	10,64	11,00	E	Amorfo	TEOS, NaAlO ₂ , TPAOH, 453 K, 4 dias
AJ286	30	0,30	0,30	0,60	30	13,10	12,21	D	MCM-22 (57%)	NaAlO ₂ , 5 dias
AJ287	30	0,30	0,30	0,60	30	12,61	12,09	E	MCM-22 (73%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ288	30	0,08	-	0,08	100	10,13	9,34	E	Amorfo	TEOS, Al(OC ₃ H ₇) ₃ , TPAOH, 453 K, 4 dias
AJ289	50	0,20	0,20	0,60	30	12,66	11,96	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 12 dias
AJ290	32,9	0,43	0,39	0,04	51	12,39	12,44	E	ZSM-5	Método padrão IZA
AJ291	30	0,30	0,30	0,60	30	12,64	12,18	E	MCM-22 (71%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ292	30	0,30	0,30	0,60	30	12,68	12,06	E	MCM-22 (62%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ293	30	0,30	0,30	0,60	30	13,07	12,30	D	MCM-22 (66%)	NaAlO ₂ , 5 dias
AJ294	30	0,30	0,30	0,60	30	13,20	12,28	D	MCM-22 (56%)	NaAlO ₂ , 5 dias
AJ295	32,9	0,43	0,39	0,04	51	12,32	12,38	E	ZSM-5	Método padrão IZA
AJ296	50	0,20	0,20	0,60	30	12,50	12,11	E	MCM-22 (53%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ297	30	0,30	0,30	0,60	30	13,13	12,35	D	MCM-22 (54%)	NaAlO ₂ , 5 dias
AJ298	80	0,10	0,10	0,60	30	12,22	11,65	E	MCM-22 (36%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 18 dias
AJ299	80	0,10	0,10	0,60	30	12,20	11,14	E	MCM-22 (26%)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ300	30	0,30	0,30	0,60	30	13,16	12,18	D	MCM-22 (58%)	NaAlO ₂ , 5 dias
AJ301	32,9	0,43	0,39	0,04	51	12,50	12,48	E	ZSM-5	Método padrão IZA
AJ302	30	0,30	0,30	0,60	30	13,01	12,40	D	MCM-22 (57%)	NaAlO ₂ , 5 dias
AJ303	80	0,15	0,15	0,60	30	12,61	-	E	α-quartz + MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 18 dias
AJ304	30	0,30	0,30	0,60	30	12,60	11,91	D	Amorfo	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ305	50	0,20	0,20	0,60	30	12,79	12,01	E	MCM-22 + quenialita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 10 dias
AJ306	50	0,20	0,20	0,60	30	12,60	11,91	D	Amorfo + magadlita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 25°C
AJ307	80	0,15	0,15	0,60	30	12,61	11,82	E	α-quartz + ferrierita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias
AJ308	80	0,15	0,15	0,60	30	12,51	11,98	D	α-quartz + magadlita	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, 15 dias

^a Método E: estático, 423 K, 28 dias; Método D: dinâmico, 423 K, 7 dias, 60 rpm.

^b Cristalinidades calculadas para as amostras puras em comparação à amostra AJ101.

Parte II – Estudos em catálise

3.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1. Catalisadores Fe-, Co- e Cu-MCM-22

Uma amostra padrão do zeólito MCM-22, preparada por síntese dinâmica, usando aluminato de sódio como fonte de alumínio, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ e envelhecimento à temperatura ambiente (298 K), AJ005, foi escolhida para conduzir os experimentos catalíticos.

Como grande parte dos sítios de troca do MCM-22 recém-sintetizado está sendo compensada por hexametilenoimina protonada. Após a calcinação e conseqüente eliminação do direcionador orgânico, estes sítios passam a ser ocupados por íons H^+ , que possuem alta razão carga/raio e, portanto, não são facilmente trocados por íons de metais de transição, cujas razões carga/raio são menores. Por essa razão é comum realizar uma troca prévia com íons Na^+ , para facilitar a inserção dos íons de metais de transição desejados numa troca subsequente.

Para converter a amostra AJ005 calcinada em sua forma sódica, a mesma foi mantida sob refluxo por 8 h com uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaNO_3 , numa razão de 10 mL de solução por grama do zeólito. Após o refluxo, a amostra foi filtrada em funil de vidro sinterizado, lavada excessivamente com água deionizada¹, seca a 343 K por 24 h e calcinada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 773 K, numa taxa de 1 K.min^{-1} , sob fluxo de 50 mL.min^{-1} de argônio, e mantida nesta temperatura por 3 h, sob fluxo 50 mL.min^{-1} de oxigênio.

A amostra Na-MCM-22 assim obtida foi então submetida a procedimentos de troca iônica, com o objetivo de introduzir íons Fe(III), Co(II) ou Cu(II) nos sítios de troca. Para preparar o catalisador Cu-MCM-22 com grau de troca iônica de aproximadamente 200%, 1,5 g de Na-MCM-22 calcinado foi mantido sob agitação por 24 h, à temperatura ambiente, com 100 mL de uma solução $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-

¹ Segundo o Dicionário Novo Aurélio Sec. XXI, as palavras deionizar e desionizar são equivalentes. [De des- + ion + -izar.] V. t. d. Quím. 1. Eliminar (íons) de uma solução; deionizar.

Häen) em água deionizada. Após este período, adicionou-se NH_4OH (Merck, 25%) gota a gota até $\text{pH} = 7,5$, para favorecer a formação das espécies $\text{Cu}_2(\text{OH})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ou $\text{Cu}_3(\text{OH})_2^{4+}$ e, conseqüentemente, a obtenção de catalisadores excessivamente trocados [185]. A suspensão foi mantida sob agitação por mais 30 minutos e então filtrada, lavada exaustivamente com água deionizada, seca a 343 K e calcinada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 773 K, numa taxa de 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio, e mantida nesta temperatura por 6 h, sob fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxigênio.

Para preparar Co-MCM-22 e Fe-MCM-22 o mesmo procedimento acima foi seguido, usando soluções de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, PA) e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, PA) respectivamente, mas sem adição de NH_4OH .

3.3.2. Catalisadores Cu-MCM-22 com diferentes graus de troca iônica

Amostras do zeólito MCM-22, preparadas por síntese dinâmica, usando aluminato de sódio como fonte de alumínio, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ e envelhecimento à temperatura ambiente (298 K), com cristalinidades comparáveis, foram submetidas a procedimentos de troca iônica, com o objetivo de introduzir íons Cu(II) em diversos graus de troca iônica. Para preparar os catalisadores, o zeólito MCM-22 calcinado foi previamente refluxado com uma solução 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaNO_3 , como descrito no item 3.3.1.

O material Na-MCM-22 obtido (1,5 g) foi então mantido em agitação por 24 h, à temperatura ambiente, com 100 mL de soluções de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Häen) em água deionizada, cujas concentrações foram ajustadas de modo a obter níveis de troca catiônica variando de 50 a 200% (Anexo I). Para todos os casos, após este período, adicionou-se NH_4OH (Merck, 25%) gota a gota até $\text{pH} = 7,5$. A suspensão foi mantida sob agitação por mais 30 min e então filtrada, lavada exaustivamente com água deionizada, seca a 373 K e calcinada, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 773 K, numa taxa de 1 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio, e mantida nesta temperatura por 6 h, sob fluxo 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxigênio, ou alternativamente, de argônio, a fim de possibilitar a comparação entre os diferentes tipos de pré-tratamento das amostras.

Para fins comparativos, foi sintetizada uma amostra de ZSM-5 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, usando um procedimento padrão descrito na literatura [186]. Esta amostra foi trocada com íons Cu(II) pelo procedimento descrito acima, de modo a exibir 200% de troca iônica.

3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.4.1. Análise Elementar (ICP-AES)

As composições das amostras foram determinadas por ICP-AES em um espectrômetro Perkin-Elmer 300-DV. As amostras (80 mg) foram dissolvidas em 3 mL de HF (Merck, 48%), 3 mL de HNO_3 (Merck, 65%) e 2 gotas de HClO_4 (Mallinckrodt, 70%) em um banho de areia a 423 K. Os ácidos foram adicionados até a completa dissolução das amostras. Após completa evaporação, os sólidos foram dissolvidos em água deionizada em balões volumétricos de 100 mL. As intensidades de emissão foram lidas em 330,237 nm para Na, em 308,215 nm para Al, em 259,940 nm para Fe, em 228,616 nm para Co e em 324,754 nm para Cu.

3.4.2. Área Específica (BET)

As áreas específicas foram determinadas pelo método BET [184] de adsorção de N_2 em um aparelho Micromeritics Flowsorb 2300. As amostras foram pré-tratadas a 523 K, por 2h, sob fluxo de nitrogênio, com a finalidade de limpar a superfície dos materiais, removendo água e quaisquer outras substâncias fisissorvidas.

3.4.3. Difratometria de Raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X foram coletados em um difratômetro URD-6, operando com radiação CuK_α (20 mA, 30 kV, $2^\circ 2\theta.\text{min}^{-1}$) ou, alternativamente, em um Shimadzu XRD6000 descrito anteriormente.

3.4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Bomem Michelson MB 102, usando pastilhas de aproximadamente 1% em KBr, operando com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

3.4.5. Redução Termoprogramada (TPR)

Experimentos de redução termoprogramada (TPR) foram conduzidos em um sistema adaptado, operando com detector de condutividade térmica, no Laboratório de Catálise da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As amostras (50 – 100 mg) foram secas a 773 K, sob fluxo de ar sintético seco por 1 h. As reduções foram conduzidas sob $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura 5% H_2/N_2 , aquecendo-se a amostra entre 298 e 1073 K, a uma taxa de aquecimento de $8\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Os parâmetros experimentais foram estabelecidos de acordo com Malet e Cabalero [187].

3.4.6. Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)

As análises térmicas (TG e DTG) foram realizadas em um instrumento General V4.1C Dupont 2100, usando 0,01 g da amostra recém-sintetizada e aquecendo-a de 298 a 1173 K, a uma taxa de aquecimento de $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de argônio seco.

3.4.7. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC300P operando a 59,26 MHz, com tempo entre pulsos de 3,0 s, tempo de aquisição de 0,1 s, largura de linha de 50 Hz e usando como referência o TMS (tetrametilsilano). Espectros de ^{27}Al MAS NMR foram obtidos a 78,21 MHz, com um tempo entre pulsos de 0,5 s, tempo de aquisição de 0,05 s, largura de linha de 1,0 Hz e usando como referência uma solução ácida de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

3.4.8. Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)

Espectros de ressonância de spin eletrônico (ESR) dos catalisadores Fe-MCM-22 foram coletados em um espectrômetro Varian E Line, usando campo central de 5,0 kG, faixa de varredura de 10 kG, tempo de varredura de 2,0 s, constante de tempo de 0,3 s, amplitude de modulação de 25 Gauss, frequência de modulação de 100 kHz, potência de 5 mW e frequência de microonda de 9,54 GHz (banda X). Os valores experimentais do tensor g foram determinados com a ajuda da segunda derivada dos espectros de absorção [188] (Anexo II).

3.4. Adsorção de NO e CO sobre os Catalisadores Cu-MCM-22

Com o objetivo de estudar a localização, estado de oxidação, estado de agregação e reatividade dos íons cobre nos catalisadores Cu-MCM-22, foram realizados experimentos de adsorção de NO e CO, monitorados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR *in situ*).

Os espectros de FTIR foram coletados utilizando pastilhas auto-suportadas em um espectrômetro ATI Mattson Research Series, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . As pastilhas foram acondicionadas em uma cela especial, conectada permanentemente a uma linha de vácuo (pressão máxima $\leq 10^{-5}$ Torr), a fim de realizar os experimentos de adsorção e dessorção. As amostras foram aquecidas a uma taxa de $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ até 773 K e pré-tratadas sob vácuo por 4 h. Os espectros de adsorção/dessorção de NO e CO foram realizados à temperatura ambiente (298 K), exceto para o catalisador com 200% de troca iônica nominal, para o qual também foram coletados os espectros de adsorção/dessorção de NO à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) [189].

Espectros de adsorção de NO à temperatura ambiente também foram coletados para a amostra Cu-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), preparada para fins de comparação com os catalisadores Cu-MCM-22.

3.5. Testes catalíticos

3.5.1. Decomposição do óxido nitroso (N₂O)

Os testes catalíticos na decomposição do óxido nitroso (N₂O) foram conduzidos no Laboratório de Catálise da Universidade Federal da Bahia (UFBA), usando um micro-reator de fluxo contínuo, em vidro borossilicato com placa de vidro sinterizado, operando à temperatura ambiente, conforme Figura 19.

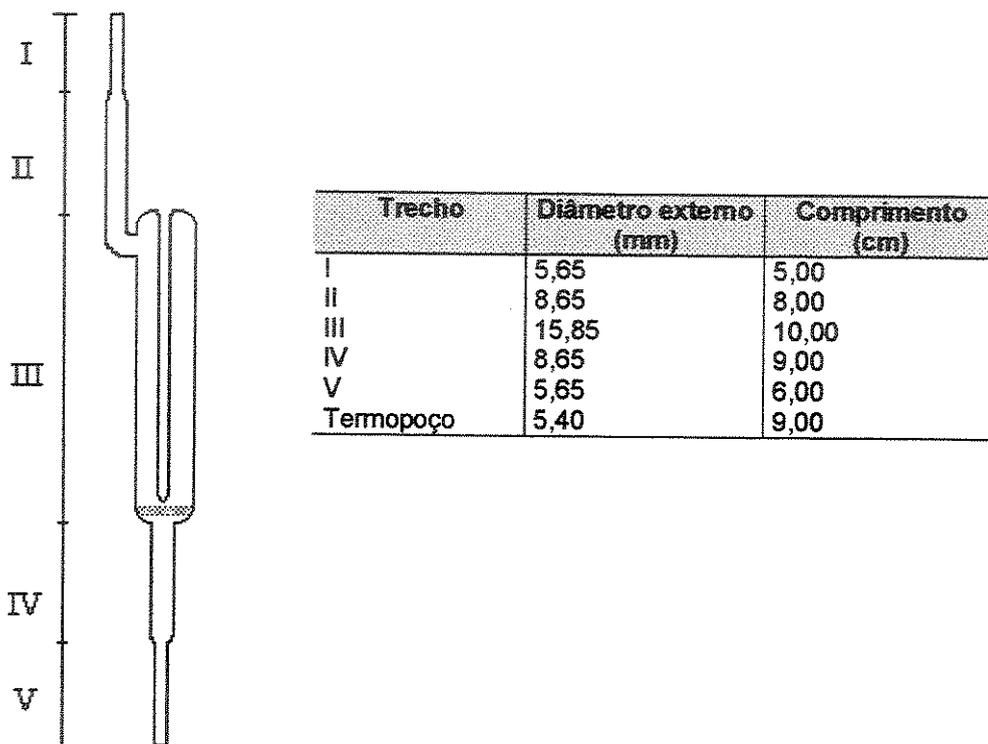


Figura 19: Esquema experimental do reator tubular de fluxo contínuo usado nos experimentos de decomposição catalítica de N₂O e NO.

Antes do teste, uma massa de 100 mg de catalisador, dispersa em pérolas de vidro, de maneira que o tamanho do leito catalítico tivesse aproximadamente 2 cm de altura, foi pré-tratada a 773 K por 1 h, sob fluxo de hélio. Os catalisadores foram submetidos a uma vazão total de 150 mL.min⁻¹ de uma mistura 0,5% de N₂O em hélio, na faixa de temperaturas de 573 a 823 K, e os efluentes reacionais foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo CG-3537, operando com DCT e um jogo

de colunas empacotadas Peneira Molecular 5A (0,31 mm x 2,5 m) e Porapak Q (0,31 mm x 2 m). As conversões foram determinadas quantificando o consumo de N₂O. Pelo menos cinco medidas foram realizadas após o sistema atingir regime permanente:

$$\chi = \frac{[N_2O]_{final} - [N_2O]_{inicial}}{[N_2O]_{inicial}} \quad (14)$$

A influência da presença de excesso de oxigênio (8%) e/ou de vapor d'água (10%) na atividade de decomposição do óxido nitroso foram investigadas. O vapor d'água foi introduzido no sistema através de um saturador operando numa temperatura de 297 K, arrastado pelo hélio diluente. A temperatura do saturador foi calculada usando a equação de Antoine (Anexo III).

A atividade foi calculada (Anexo IV) usando a seguinte equação:

$$a = \frac{\chi \cdot F_{N_2O}}{W_{cat}} \quad (15)$$

onde:

a é a atividade (em mol_{N₂O}·g_{cat}⁻¹·s⁻¹);

χ é a conversão de N₂O;

F_{N_2O} é a vazão molar de N₂O (em mol_{N₂O}·s⁻¹);

W_{cat} é a massa de catalisador (em gramas).

3.5.2. Decomposição de óxido nítrico (NO)

Para os testes de decomposição de NO, 100 mg dos catalisadores foram pré-tratados e em seguida foram submetidos a uma vazão total de 150 mL·min⁻¹ de uma mistura 0,5% de NO em hélio, na faixa de temperaturas de 573 a 823 K, e os efluentes reacionais foram analisados por cromatografia gasosa no sistema descrito no item anterior. Para os testes em condições hidrotérmicas, o vapor d'água foi introduzido por meio de um saturador operando a 297 K, através do qual passava uma vazão de oxigênio em hélio, de modo que a composição final da mistura apresentasse 8% de oxigênio e 10% de vapor d'água. As conversões foram determinadas quantificando a concentração de N₂ nos efluentes e comparando com a concentração de entrada de NO. As medidas foram realizadas após o sistema atingir regime permanente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte I – Estudos em síntese

4.1. Síntese de MCM-22

Os resultados de síntese obtidos estão listados na Tabela 3, juntamente com as razões molares utilizadas, os valores de pH medidos antes e após tratamento hidrotérmico dos géis, as condições deste tratamento (T.H.) e os respectivos procedimentos usados na preparação dos materiais.

4.1.1. Estudos Preliminares

4.1.1.1. Método MCM-22

As amostras preparadas por este método resultaram, principalmente, em materiais indesejados, tais como o α -quartzo, ferrierita, mordenita, e ocasionalmente, no zeólito de interesse, o MCM-22. Na grande maioria dos casos, os materiais obtidos foram misturas das fases citadas.

A Tabela 4 sumariza os resultados de difratometria de raios-X obtidos para as amostras cristalizadas por tratamento hidrotérmico estático, usando razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variáveis, envelhecimento em duas temperaturas e fontes variadas de alumínio.

O gel de síntese, preparado com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, usando aluminato de sódio (NaAlO_2), cristaliza sempre formando uma mistura de α -quartzo e ferrierita, independente da temperatura de envelhecimento do gel utilizada. Ocasionalmente o gel também pode cristalizar como α -quartzo contaminado com mordenita (AJ048). Para amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ou 80 , os géis preparados com aluminato de sódio e envelhecidos à temperatura ambiente cristalizam, respectivamente, como uma mistura de α -quartzo e mordenita. A formação preferencial de ferrierita já havia sido observada por Coma *et al.* [51] para sínteses estáticas, entretanto, Marques *et al.* [55]

descrevem sínteses reprodutíveis usando este método de tratamento hidrotérmico para obter tanto MCM-22 quanto MCM-49.

Para amostras preparadas variando-se a fonte de alumínio: hidróxido de alumínio (pouco solúvel), pseudoboemita (pouco solúvel) e nitrato de alumínio (muito solúvel), observou-se, unicamente no caso do envelhecimento a 333 K e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, a formação de α -quartzo e mordenita, nos casos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e pseudoboemita, e MCM-22 contaminado com α -quartzo, no caso de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 4: Resultados dos estudos preliminares na síntese estática pelo método MCM-22.

Fonte de Alumínio	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Envelhecimento	
		298 K	333 K
NaAlO ₂	30	AJ001	AJ002
	50	(α -quartzo + ferrierita)	(α -quartzo + ferrierita)
		AJ015, AJ050	-
80	(α -quartzo + mordenita)	-	
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	30	AJ051	-
		α -quartzo	
	50	AJ055	AJ027
		(Amorfo)	(MCM-22 + α -quartzo)
		AJ079, AJ096	AJ053
80	(α -quartzo + ferrierita)	(α -quartzo + ferrierita)	
	AJ080, AJ097	AJ054	
Al(OH) ₃	30	(α -quartzo + mordenita)	(α -quartzo + mordenita)
		-	AJ025
Pseudoboemita	30	-	(α -quartzo + mordenita)
		-	AJ026
			(α -quartzo + mordenita)

Tendo em vista estes resultados, a síntese de MCM-22 usando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi extensivamente estudada. Para a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, o aquecimento durante o envelhecimento do gel mostrou-se indispensável à obtenção do zeólito MWW, mas pouco reprodutível. A amostra AJ027 corresponde ao zeólito MCM-22 contaminado com α -quartzo, enquanto as amostras AJ101 e AJ113, cujos géis de síntese foram preparados exatamente da mesma maneira, correspondem ao MCM-22 puro e material amorfo, respectivamente. O envelhecimento à temperatura ambiente resultou principalmente em material amorfo, ou ocasionalmente, numa mistura de ferrierita e α -

quartzo (AJ062). Para as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80 , foram obtidos misturas de α -quartzo e ferrierita e α -quartzo e mordenita, independentemente da temperatura na qual o gel foi envelhecido.

A Figura 20 traz os difratogramas característicos das amostras preparadas por tratamento hidrotérmico dinâmico, tanto quando NaAlO_2 ou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foram empregados como fonte de alumínio.

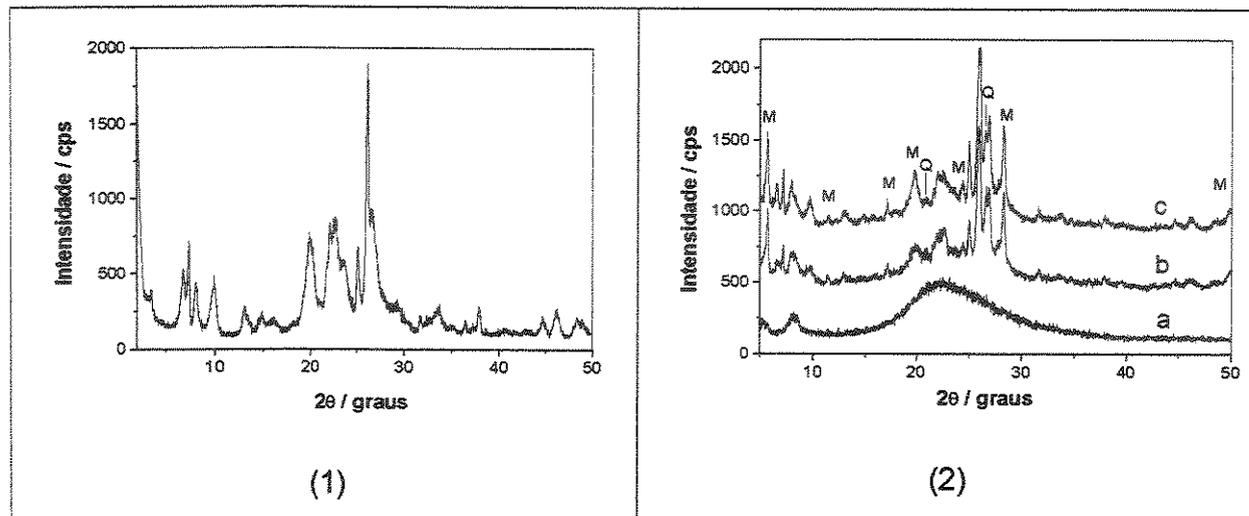


Figura 20: Difratogramas das amostras preparadas por tratamento hidrotérmico dinâmico: 1) Amostra preparada com aluminato de sódio, AJ005, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$; 2) Amostras preparadas com nitrato de alumínio: a) AJ077, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, b) AJ084, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e c) AJ088, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$. Os picos assinalados com **M** são característicos da magadiíta e os picos assinalados com **Q** são típicos do α -quartzo.

A cristalização de géis pela rota de tratamento hidrotérmico dinâmico é completamente diferente da observada para géis de mesma composição, quando submetidos ao procedimento estático.

O uso de aluminato de sódio e envelhecimento à temperatura ambiente, para um gel de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, leva à cristalização preferencial e reprodutível de MCM-22 livre de outras fases contaminantes. Já o uso de nitrato de alumínio, sob as mesmas condições, leva à formação de material amorfo.

Para as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ou 80 , as sínteses dinâmicas, usando nitrato de alumínio e envelhecimento à temperatura ambiente, resultaram na cristalização

reprodutível de uma mistura das seguintes fases: MCM-22, α -quartzo e magadiíta. A magadiíta é um silicato de natureza lamelar, da família da kanemita, e sua cristalização parece ser favorecida em meios fortemente alcalinos e ricos em cátions Na^+ [190, 191].

Visando a obtenção de MCM-22, em sínteses estáticas e dinâmicas, com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80 , as seguintes modificações foram introduzidas no procedimento experimental:

a) Ajuste do pH em 12

A alcalinidade do gel de síntese é um dos mais importantes parâmetros para o controle da cristalização dos zeólitos, porque determina sua composição e tipo do produto cristalizado. Em geral, na faixa de pH utilizada na síntese de zeólitos, as espécies de silicato mais prováveis de serem encontradas são $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ ou $[\text{SiO}(\text{OH})_3]$. Espécies mais condensadas somente estarão presentes em valores de pH menores ou iguais a 12 [192]. O aluminato, por outro lado, é encontrado em baixas concentrações e é freqüentemente descrito como $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{OSi}(\text{OH})_3]$ [193]. Para diversas sínteses de zeólitos estudados a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ parece decrescer linearmente com o pH [194].

O pH do gel de síntese foi ajustado em 12 com H_2SO_4 , HCl ou HF antes da etapa de envelhecimento. Todos os experimentos foram realizados usando NaAlO_2 como fonte de alumínio e envelhecimento à temperatura ambiente (Tabela 5), que foram as condições mais favoráveis para a obtenção de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$.

Usando ajuste de pH = 12 com estes ácidos, os produtos de cristalização dos géis de síntese foram misturas de fases, no procedimento estático, ou material amorfo, no procedimento dinâmico.

A formação de MCM-22, durante o tratamento hidrotérmico estático, ocorreu quando H_2SO_4 ou HF foram utilizados, mas não para HCl . Para todos os ácidos, na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ observou-se a formação do zeólito ZSM-5 na mistura de fases.

Tabela 5: Uso de ácidos na obtenção de MCM-22 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$.

Ácido	Tratamento Hidrotérmico	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	
		50	80
H_2SO_4	E	AJ003 (α -quartzo + MCM-22 + ZSM-5)	AJ004 (α -quartzo + MCM-22)
	D	AJ013 (Amorfo)	AJ014 (Amorfo)
HCl	E	AJ006 (α -quartzo + ZSM-5)	AJ007 (α -quartzo + ferrierita)
	D	AJ021 (Amorfo)	AJ060 (Amorfo + α -quartzo + ferrierita)
HF	E	AJ008 (ZSM-5 + MCM-22)	AJ009 (Amorfo)
	D	AJ075 (Amorfo)	—

b) Substituição de parte dos íons Na^+ por TMA^+ (tetrametilamônio)

Os cátions (M^{n+}) exercem um papel importantíssimo na compensação das cargas geradas pela introdução de alumínio na rede de um silicato, logo a diminuição da razão $\text{M}^{n+}/\text{SiO}_2$ pode ser uma estratégia na obtenção de zeólitos com altas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Um papel menos óbvio, mas não menos importante, é a capacidade dos cátions atuarem como agentes direcionadores de estrutura [195], portanto esta estratégia de síntese deve ser usada com cautela, pois alguns cátions, associados ou não a agentes direcionadores de estrutura orgânicos, têm especificidade para determinadas estruturas zeolíticas.

Neste caso, as razões Na/SiO_2 foram diminuídas de 0,30 para 0,20 e uma razão $\text{TMA}/\text{SiO}_2 = 0,10$ foi utilizada, de maneira que a razão molar $(\text{TMA}^+ + \text{Na}^+)/\text{SiO}_2 = 0,30$ foi mantida constante (Figura 21).

Para as amostras obtidas pelo procedimento estático observou-se a cristalização de α -quartzo e ferrierita (Figura 21.a), independente da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ empregada. Por outro lado, para as amostras cristalizadas por procedimento dinâmico, observou-se a formação de outras fases cristalinas. Quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, esta fase foi o zeólito NU-1 (MTN), isomorfo do borossilicato RUB-10 (Figura 21.b, AJ029), e quando a

razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ (Figura 21.b, AJ061), obteve-se uma mistura de magadiíta e queniaíta, outro silicato lamelar da família da magadiíta [196].

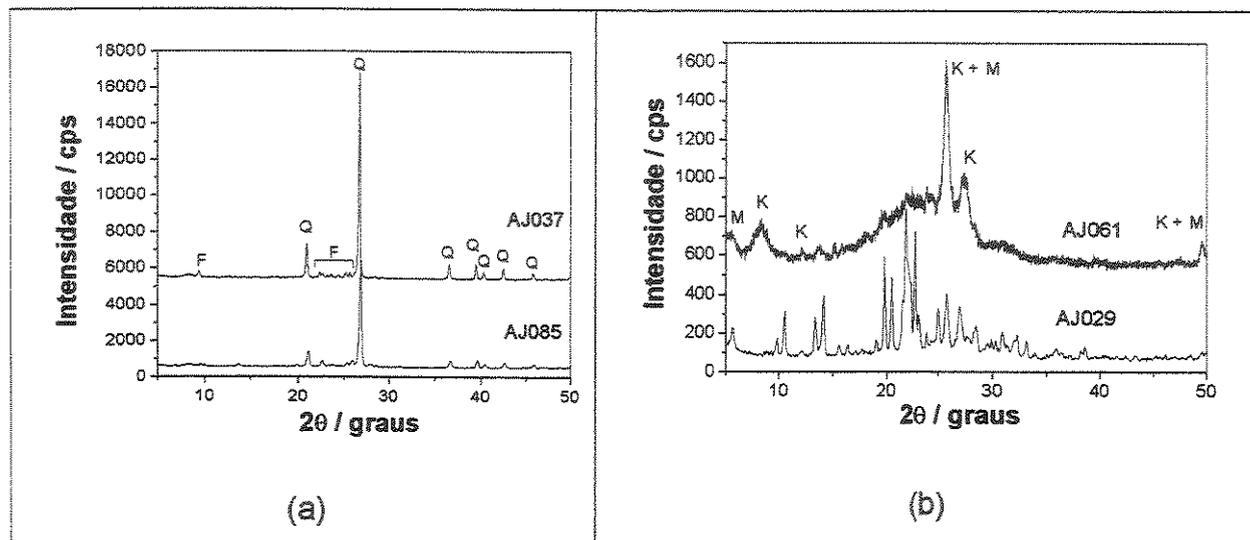


Figura 21: Sínteses de MCM-22 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80 , usando $\text{TMA}^+/\text{SiO}_2 = 0,10$: a) tratamento hidrotérmico estático; b) tratamento hidrotérmico dinâmico. Os picos assinalados com **Q** são típicos do α -quartzo, com **F** os picos da ferrierita, com **M** os picos de magadiíta e com **K** os picos da queniaíta.

A fim de verificar o papel do hidróxido de tetrametilamônio na formação da fase MTN, um gel usando $\text{TMA}^+/\text{SiO}_2 = 0,30$, na ausência de íons Na^+ e hexametilenimina, foi submetido a tratamento hidrotérmico estático. O material obtido possui o difratograma mostrado na Figura 22 e foi identificado positivamente como NU-1/RUB-10 [197 – 199].

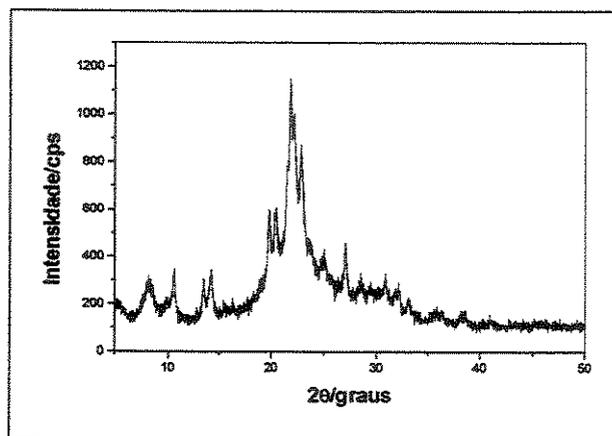


Figura 22: Difratograma característico do zeólito NU-1/RUB-10, preparado usando TMAOH como direcionador (amostra AJ087).

c) Variação da composição do gel $2,7\text{Na}_2\text{O}:\text{xSiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{yHM}:1347\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{x} = 30, 50$ ou 80 e $\text{y}/\text{x} = 0,60$.

O objetivo desta modificação é exatamente o mesmo descrito no item b, mas apresenta a vantagem de não introduzir nenhum cátion estranho na síntese. À medida que se varia o parâmetro x , a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é variada e a razão molar Na/SiO_2 varia continuamente de 0,18 a 0,068.

As amostras preparadas por este procedimento (AJ040 a AJ042) cristalizaram unicamente como uma mistura de α -quartzo e ferrierita, para qualquer razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada.

d) Redução da razão Na/SiO_2 de 0,30 para 0,20

Seguindo a mesma linha de raciocínio dos itens b e c, estudos foram realizados variando a razão Na/SiO_2 de 0,30 para 0,20 e mantendo as demais razões de síntese constantes, nas duas temperaturas de envelhecimento do gel, usando tratamento hidrotérmico estático e apenas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fonte de alumínio. Os resultados estão na Tabela 6.

Tabela 6: Obtenção do zeólito MCM-22 estático com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$ e $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,20$.

Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Envelhecimento	
	298 K	333 K
30	AJ109	AJ113
	(Amorfo)	(Amorfo)
50	AJ110	AJ114
	(MCM-22 + α -quartzo)	(MCM-22 + α -quartzo)
80	AJ111	AJ116
	(α -quartzo + ferrierita)	(α -quartzo + ferrierita)

Para todas as razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudadas, observou-se que o material obtido independe da temperatura de envelhecimento do gel. Para razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ os géis formam materiais amorfos. Para razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ há formação de MCM-22, contaminado por α -quartzo (Figura 23). Para razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ há cristalização preferencial de α -quartzo e ferrierita.

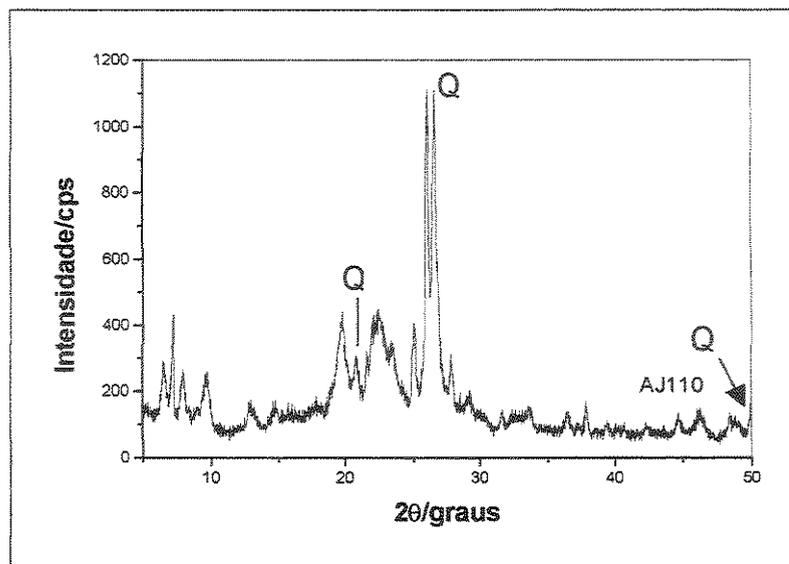


Figura 23: MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) contaminada com α -quartzo resultante da cristalização de géis preparadas com $\text{Na}/\text{SiO}_2 = 0,20$. Os picos assinalados com Q são referentes ao α -quartzo.

Como o quartzo é o produto favorável termodinamicamente e o MCM-22 deve ser um produto cineticamente controlado, logo uma rota viável de síntese do zeólito MCM-22 livre de contaminações seria o uso de menores tempos de cristalização.

4.1.1.2. Método PSH-3

Todas as amostras preparadas por este método, com tempo de cristalização de 4 dias (AJ058, AJ059, AJ063, AJ071 a AJ074), resultaram na produção de material amorfo, para qualquer razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada, exceto no caso de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \infty$, no qual se tentou sintetizar ITQ-1 usando hexametilenimina, que resultou na cristalização de α -quartzo (AJ076).

A tentativa de reprodução mais fiel do PSH-3, usando, entretanto, tratamento hidrotérmico estático (AJ089), resultou na cristalização de mordenita, com contaminação por α -quartzo (Figura 24).

A substituição da fonte de alumínio no método PSH-3 de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ por $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AJ081 a AJ083), resultou na cristalização de misturas de mesma composição que a mostrada na Figura 24.

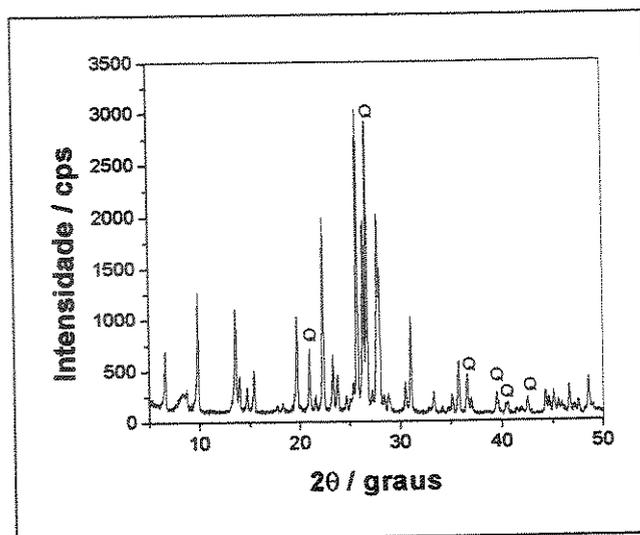


Figura 24: Difratograma de raios-X de mordenita, contaminada por α -quartzo, sintetizada pelo método PSH-3 ou usando silicato de sódio coloidal e nitrato de alumínio como fontes de silício e alumínio, respectivamente. Os picos de α -quartzo estão marcados com Q.

4.1.1.3. Método MCM-22 sistematizado

As sínteses das amostras preparadas no item 4.1.1.2. apresentaram baixa reprodutibilidade, porque o sistema é muito sensível a pequenas variações nas condições de síntese, tais como a velocidade de adição dos reagentes, a agitação durante a preparação do gel, tempo de envelhecimento, etc. Estas condições determinam a qualidade do gel que será submetido a tratamento hidrotérmico. Por qualidade do gel, entende-se a presença de núcleos favoráveis à cristalização da fase MWW.

Além disso, alguns dos resultados encontrados diferem muito dos anteriormente relatados por Marques *et al.* [55] e Corma *et al.* [51], cujos procedimentos de síntese

foram tomados como ponto de partida para este estudo. Assim sendo, desenvolveu-se um procedimento com maior controle destas condições, conforme descrito no item 3.1.1.3. Os resultados destas sínteses, conduzidas usando aluminato de sódio ou nitrato de alumínio como fontes de alumínio, e envelhecimento a 333 K encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Síntese de MCM-22 pelo método estático sistematizado.

Fonte de Alumínio	Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Amostra	DRX
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	30	AJ101	MCM-22
		AJ121	
	50	AJ118	α -quartzo + ferrierita
	80	AJ143	α -quartzo + ferrierita
NaAlO_2	30	AJ122	α -quartzo + ferrierita
	50	AJ119	α -quartzo + ferrierita
	80	AJ124	α -quartzo + mordenita

Usando o procedimento sistematizado foi possível reproduzir a síntese do zeólito MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) obtido no item 4.1.1.1 (AJ027), livre de impurezas, contudo os materiais obtidos apresentaram diferentes cristalinidades relativas: a amostra AJ101 é 100% cristalina, enquanto a amostra AJ121 é apenas 60% cristalina.

Para razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maiores, ou usando NaAlO_2 como fonte de alumínio, a síntese é reprodutível na obtenção da mistura de α -quartzo e ferrierita ou α -quartzo e mordenita. Estes resultados sugeriram que algum outro parâmetro, além daqueles já controlados na sistematização, estaria interferindo na obtenção do zeólito MCM-22.

4.1.2. Estudo de parâmetros reacionais na síntese estática de MCM-22

Os resultados para os estudos de parâmetros reacionais na síntese estática de MCM-22, conforme descritos no item 3.1.2 encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8: Estudo de parâmetros reacionais na síntese estática de MCM-22.

Fonte de Alumínio	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	298 K			333 K		
		10 dias	15 dias	28 dias	10 dias	15 dias	28 dias
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	30	AJ128 (MWW, 86%)	AJ129 (MWW, 70%)	AJ130 (MWW + FER)	AJ146 (MWW, 59%)	AJ147 (MWW, 72%)	AJ121 (MWW, 60%)
	50	AJ137 (MWW+K)	AJ138 (MWW+Q)	AJ139 (Q + FER)	AJ144 (A + MWW + M)	AJ145 (MWW+K)	AJ118 (Q + FER)
	80	AJ165 (MWW + M + Q)	AJ135 (Q + FER)	AJ136 (Q + FER)	AJ141 (MWW + Q + M)	AJ142 (Q + FER + MOR)	AJ143 (Q + FER)
NaAlO ₂	30	AJ154 (MWW, 76%)	AJ155 (MWW + FER)	AJ156 (FER)	AJ168 (MWW + FER)	AJ149 (FER)	AJ122 (Q + FER)
	50	AJ167 (MWW + K)	AJ158 (MWW + Q + FER)	AJ159 (Q + FER)	AJ150 (MWW + K)	AJ151 (Q + MWW + FER)	AJ119 (Q + FER)
	80	AJ161 (MWW + M + K)	AJ162 (MWW + Q + FER + M)	AJ163 (Q + FER)	AJ152 (Q + MWW + M)	AJ153 (Q + FER)	AJ124 (Q + MOR)

Códigos: MWW = MCM-22, FER = ferrierita, MOR = mordenita, M = magadiíta, K = queniaíta, Q = α -quartzo.

Os resultados obtidos com nitrato de alumínio e aluminato de sódio não foram muito diferentes. O zeólito MCM-22 foi obtido com boa qualidade, na razão SiO₂/Al₂O₃ = 30, com 10 dias de tratamento hidrotérmico, independente da fonte de alumínio ou da temperatura de envelhecimento empregadas. As amostras com razão SiO₂/Al₂O₃ = 50 e 80, obtidas nas mesmas condições, apresentaram contaminação por magadiíta ou queniaíta, que são silicatos hidratados de estrutura lamelar [190, 191, 196], e por α -quartzo. A formação de queniaíta como contaminante da síntese de MCM-22 com razões SiO₂/Al₂O₃ crescentes só foi relatada muito recentemente na literatura [64].

Para tempos de cristalização maiores, em quaisquer razões SiO₂/Al₂O₃, observou-se que o MCM-22 é consumido, favorecendo a formação de ferrierita, um zeólito com canais de 12 membros [200], e α -quartzo. A evolução para α -quartzo parece ser mais acentuada quando o gel é envelhecido a 333 K e à medida que se aumenta a razão molar SiO₂/Al₂O₃.

Um fato interessante é que para os géis preparados com nitrato de alumínio e envelhecimento a 333 K, a fase MCM-22 com SiO₂/Al₂O₃ = 30, livre de contaminação, foi observada para tempos de tratamento hidrotérmico variando de 10 a 28 dias, como pode ser visto na Figura 25.

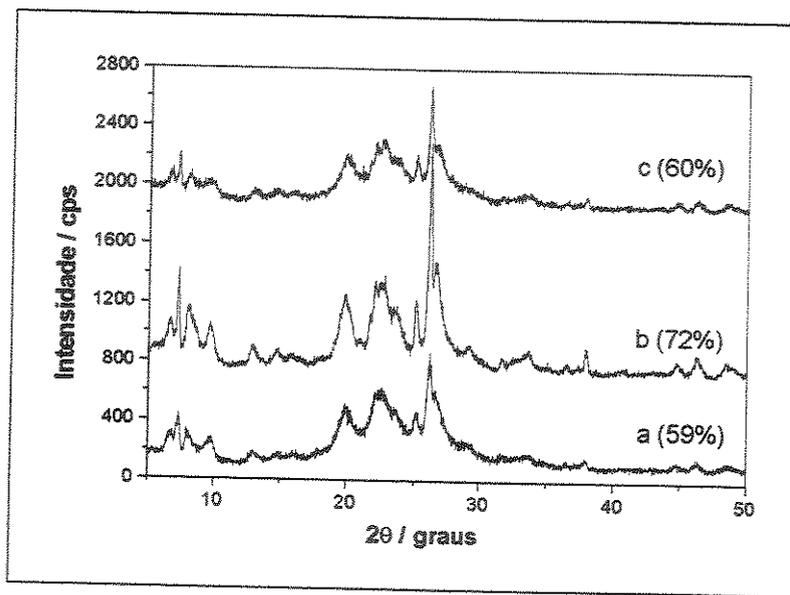


Figura 25: Difratomogramas das amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, nitrato de alumínio e envelhecimento a 333 K, em vários tempos de tratamento hidrotérmico: a) AJ146 - 10 dias, b) AJ147 - 15 dias e c) AJ121 - 28 dias.

Neste caso, observa-se um aumento de cristalinidade até 15 dias, com diminuição para tempos maiores, mas sem a presença de fases contaminantes. O mesmo não se observa quando o gel é envelhecido à temperatura ambiente, onde para 28 dias de tratamento hidrotérmico, já se observa uma contaminação por ferrierita, como indicado na Figura 26.c e d.

A cristalinidade das amostras de MCM-22, obtidas com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ e envelhecimento à temperatura ambiente ou a 333 K são comparáveis, como pode ser visto na Tabela 8. Contudo, a melhor condição para a obtenção do zeólito MCM-22 parece ser usando envelhecimento do gel à temperatura ambiente e 10 dias de tratamento hidrotérmico, uma vez que o material obtido apresenta a maior cristalinidade do conjunto (86%).

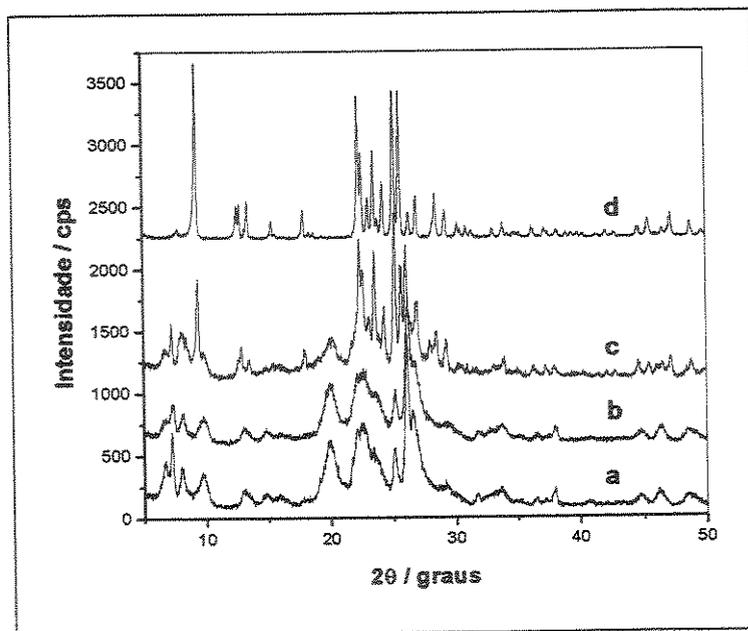
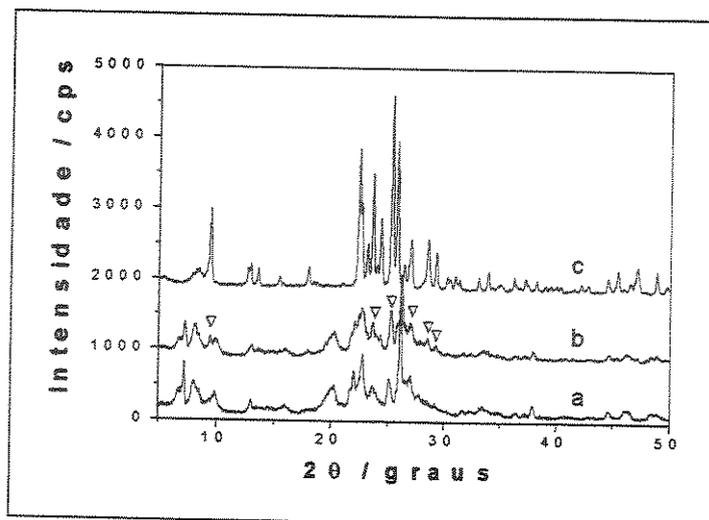


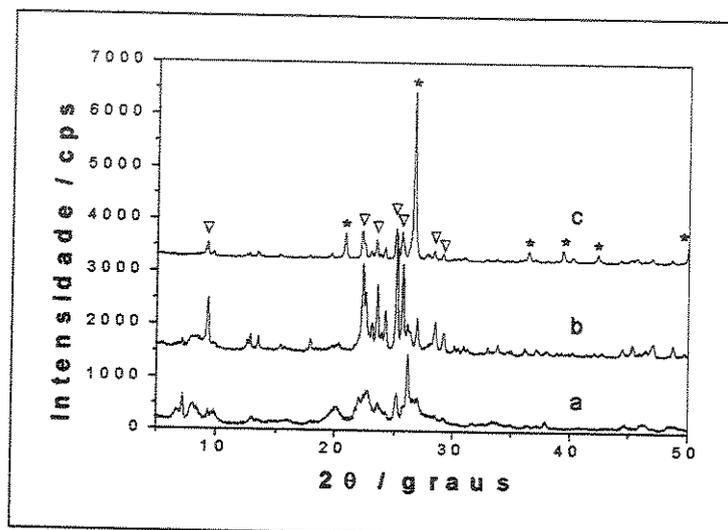
Figura 26: Difratomogramas das amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, nitrato de alumínio e envelhecimento a 298 K, em vários tempos de tratamento hidrotérmico: a) AJ128 - 10 dias, b) AJ129 - 15 dias, c) AJ130 - 28 dias e d) ferrierita preparada em laboratório.

No caso da síntese com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparada com aluminato de sódio, foi possível obter ferrierita em 28 dias de tratamento hidrotérmico e envelhecimento a 298 K, ou em 15 dias de tratamento hidrotérmico e envelhecimento a 333 K.

Nos difratogramas das Figuras 27A.c e 27B.b observa-se todos os picos característicos da ferrierita (comparar com Figura 26.d), um sinal largo na região abaixo de $10^\circ 2\theta$, provavelmente devido a algum MCM-22 contaminante, mas não se observam os picos referentes ao quartzo. Os picos de quartzo só estão bem definidos para a amostra obtida com 28 dias de tratamento hidrotérmico e envelhecimento a 333 K, Figura 27B.c, mas ainda se observam os picos referentes à ferrierita.



(A)



(B)

Figura 27: Difratomogramas das amostras preparadas com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, aluminato de sódio, envelhecimento a 298 K (A) ou a 333 K (B), em vários tempos de tratamento hidrotérmico: a) 10 dias, b) 15 dias e c) 28 dias. O sinal * indica os picos de quartzo e ∇ indica os picos da ferrierita.

Estes resultados sugerem que o MCM-22 é o produto cineticamente favorável e se forma logo nos primeiros 10 dias de tratamento hidrotérmico a 423 K. Após este período, a fase ferrierita (FER) passa a se formar, em detrimento da fase MCM-22 (em alguns casos também se forma mordenita, MOR). Caso a cristalização prossiga por tempos maiores, ambas as fases serão consumidas e se formará o produto

termodinamicamente mais favorável, ou seja, α -quartzo. O uso de envelhecimento a 333 K parece favorecer o deslocamento da reação de cristalização na direção do produto termodinamicamente mais favorável, uma vez que em 28 dias já se observa quartzo, enquanto na síntese com envelhecimento a 298 K, esta fase não foi observada.

A Figura 28 mostra os difratogramas de raios-X de amostras de MCM-22 pura e contaminada por magadiíta, queniaíta, ferrierita e α -quartzo, e os picos distintivos, usados na identificação de cada contaminante.

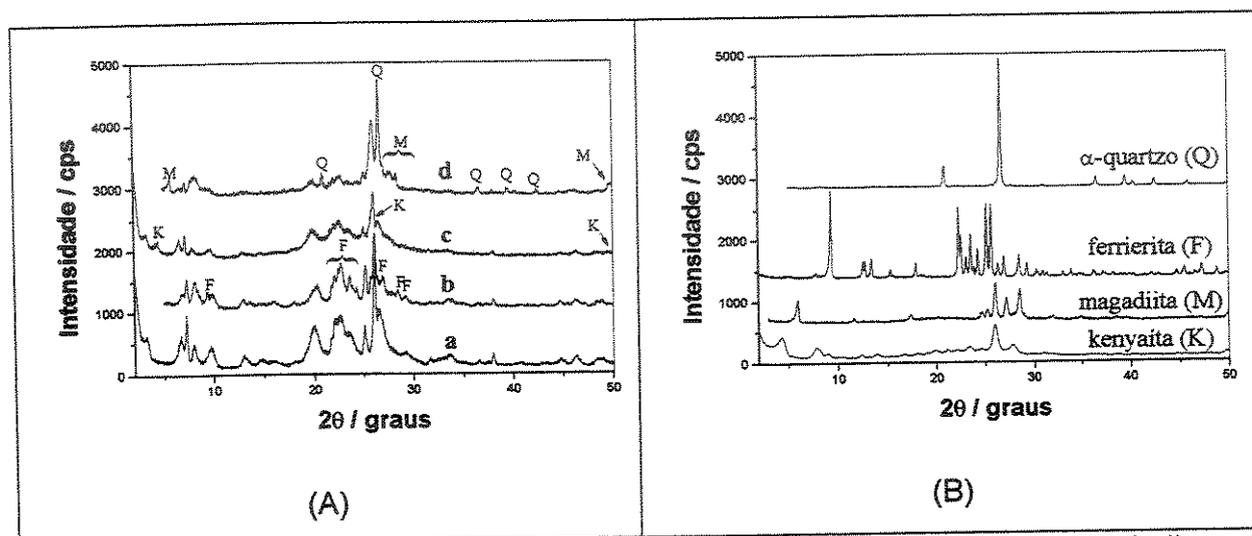


Figura 28: (A) Difratogramas de raios-X de amostras preparadas neste trabalho: a. MCM-22 puro; b. MCM-22 contaminado por ferrierita; c. MCM-22 contaminado por queniaíta e d. MCM-22 contaminado por magadiíta e α -quartzo. (B) Difratogramas de raios-X dos padrões das fases contaminantes.

Queniaíta e magadiíta são silicatos lamelares hidratados da mesma família da makatita, kanemita e octossilicato, mas sua estrutura ainda é desconhecida [190, 191, 196]. Ambos possuem perfis de difração com picos que se sobrepõem parcialmente aos encontrados no difratograma do zeólito MCM-22 (Figura 28.B), mas, no caso dos materiais preparados neste trabalho, sua distinção pode ser feita pelo pico em baixos valores de 2θ , referentes à sua estrutura lamelar: a queniaíta apresenta um pico em $\approx 4,5^\circ$, enquanto a magadiíta apresenta um pico em $\approx 5,9^\circ$. Outro pico indicativo da presença de magadiíta é observado em $\approx 28,5^\circ$. Além disso, ambos os materiais

possuem um sinal em $\approx 50^\circ$. Os demais picos encontram-se superpostos aos do MCM-22 e demais fases contaminantes.

A magadiíta e a quenialíta tem sua cristalização favorecida em meios ricos em cátions Na^+ e bastante alcalinos [191], logo uma estratégia razoável para a obtenção de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ou 80 é diminuir as razões molares Na/SiO_2 e OH/SiO_2 . As Figura 29 e 30 mostram os difratogramas de raios-X dos estudos conduzidos variando a razão molar Na/SiO_2 , visando a obtenção do zeólito MCM-22 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80, respectivamente.

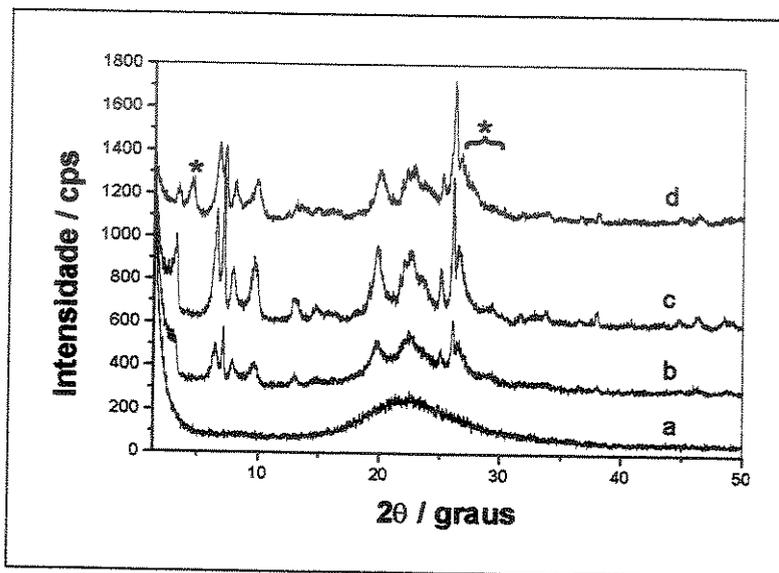


Figura 29: Influência da alcalinidade na síntese do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$: a. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,10$ (AJ257); b. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,15$ (AJ267); c. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,20$ (AJ255) e d. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,30$ (AJ252). O símbolo * indica os picos distintivos da contaminação por quenialíta.

Os difratogramas de raios-X na Figura 29 indicam que o zeólito MCM-22 é obtido na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, livre de contaminação por fases cristalinas, para razões OH/SiO_2 variando entre 0,15 e 0,20. Contudo a elevação da linha de base no difratograma da amostra obtida com razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,15$ (Figura 29.b), sugere a presença de algum material amorfo. Para razões menores a alcalinidade do meio não parece ser suficiente para favorecer a dissolução da sílica e formação dos núcleos do MCM-22, resultando em um material amorfo. Para alcalinidades superiores, $\text{OH}/\text{SiO}_2 =$

0,30, observa-se a formação de MCM-22 contaminado por queniaíta, como evidenciado pelo pico em $2\theta = 4,5^\circ$ e pelo conjunto de picos na região de 2θ maiores que $26,7^\circ$, onde o MCM-22 apresenta somente uma cauda suave (Figura 29.d).

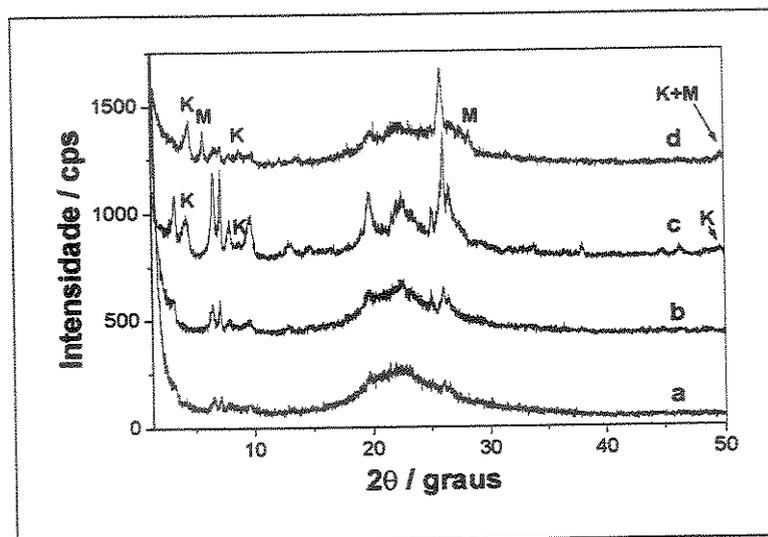


Figura 30: Influência da alcalinidade na síntese do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$: a. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,10$ (AJ258); b. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,15$ (AJ270); c. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,20$ (AJ256) e d. $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,30$ (AJ253). Os picos distintivos da contaminação por queniaíta e magadiíta estão marcados com K e M, respectivamente.

Para a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ é possível observar que nos géis preparados com uma razão $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,10$ o material formado é predominantemente amorfo, mas os picos relativos ao zeólito MCM-22 já começam a se insinuar (Figura 30.a.). O aumento da razão OH/SiO_2 para 0,15 resulta no zeólito MCM-22, mas ainda com pouca cristalinidade (33%). Aumentos consecutivos na alcalinidade resultam em materiais contaminados por silicatos lamelares, queniaíta para $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,20$ e queniaíta e magadiíta para $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,30$.

Embora os difratogramas das Figuras 29 e 30 mostrem que é possível obter o zeólito MCM-22 nas razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80, os materiais obtidos são pouco cristalinos, apresentando uma cristalinidade relativa de 50 e 30%, respectivamente. Na tentativa de obter materiais mais cristalinos, sínteses foram conduzidas usando tempos crescentes de tratamento hidrotérmico. Os resultados estão na Figura 31.

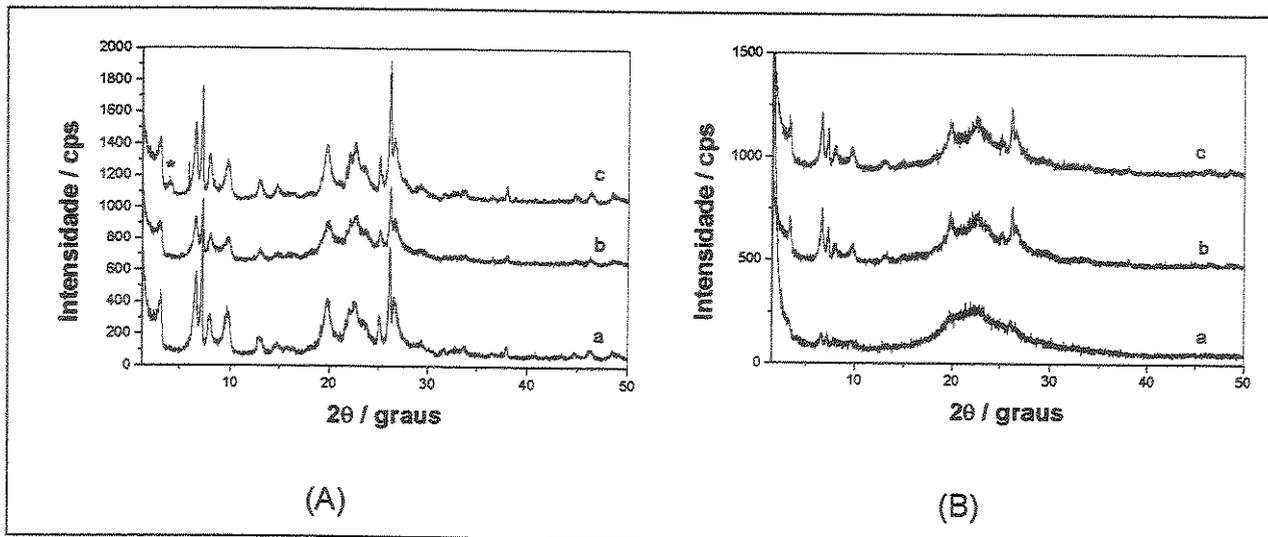


Figura 31: Influência do tempo de tratamento hidrotérmico na síntese de MCM-22: (A) com razão SiO₂/Al₂O₃ = 50 e OH/SiO₂ = 0,20: a. 10 dias (AJ255); b. 12 dias (AJ289) e c. 15 dias (AJ281). (B) com razão SiO₂/Al₂O₃ = 80 e OH/SiO₂ = 0,10: a. 10 dias (AJ258); b. 15 dias (AJ265) e c. 18 dias (AJ298). O símbolo (*) indica os picos distintivos da contaminação por queniaíta.

O aumento do tempo de cristalização na síntese de MCM-22 com razão SiO₂/Al₂O₃ = 50 e OH/SiO₂ = 0,20 leva inicialmente a um decréscimo da cristalinidade em 12 dias (44%, Figura 31.A.b) e à contaminação por queniaíta em 15 dias (pico em 4°, Figura 31.A.c). Estes resultados indicam que para estas misturas reacionais, a condição otimizada para obtenção do zeólito MCM-22, com razão SiO₂/Al₂O₃ = 50, em sínteses estáticas, é o uso de razão molar Na/SiO₂ = OH/SiO₂ = 0,20 e 10 dias de tratamento hidrotérmico.

Para o material com razão SiO₂/Al₂O₃ = 80, observou-se que os picos do zeólito MCM-22, que apenas se insinuavam no material obtido com 10 dias de tratamento hidrotérmico, tornam-se mais intensos e evidentes nos materiais obtidos com 15 ou 18 dias (Figura 31.B). Entretanto, o aumento de cristalinidade não é muito significativo (de 30 para 36%).

A Figura 32 mostra o mesmo tipo de estudo para um gel preparado com razão SiO₂/Al₂O₃ = 80 e OH/SiO₂ = 0,15, aumentando o tempo de cristalização de 10 para 12 dias.

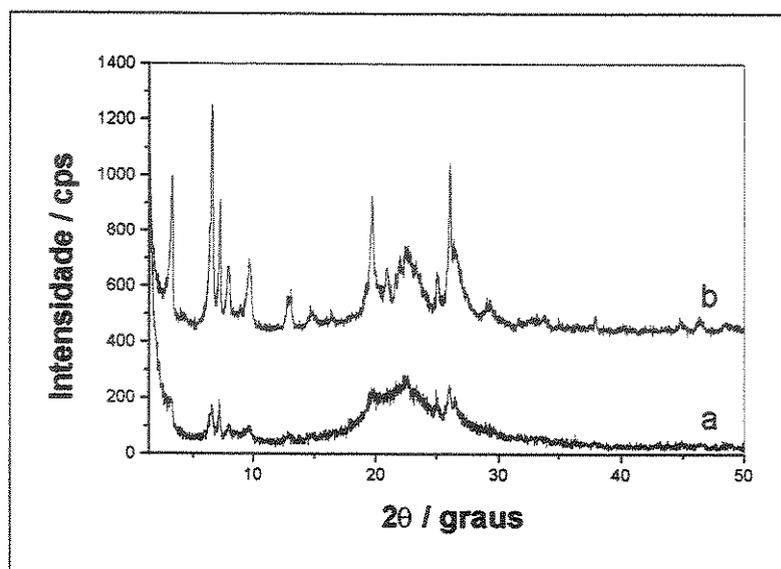


Figura 32: Influência do tempo de tratamento hidrotérmico na síntese de MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ e $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,15$: a. 10 dias (AJ270) e b. 12 dias (AJ282).

Observa-se um aumento na cristalinidade do zeólito MCM-22 de 33 para 48%, que é compatível com a melhor cristalinidade obtida para um MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$. Mas este valor de cristalinidade é ainda muito baixo quando comparado com os valores obtidos em sínteses com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, que são em torno de 80% para os materiais obtidos em sínteses estáticas. Estas baixas cristalinidades observadas quando o MCM-22 é preparado com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$ já foram observadas e atribuídas à baixa concentração de alumínio [51]. Além disso, observa-se que os picos em $3,28^\circ$, $6,54^\circ$ (relativos ao espaçamento basal no precursor lamelar do MCM-22) e $19,72^\circ$ são muito mais intensos que nas demais amostras, e há também um novo pico em $2\theta = 20,92^\circ$, como observado para o ITQ-1, o análogo silícico do zeólito MCM-22 [17].

Podemos afirmar que as condições de síntese estática do MCM-22 nas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 50$ e 80 já estão otimizadas. Baseado nos resultados da Tabela 8 e das Figuras 29, 30 e 31 e também nas amostras mais cristalinas obtidas (AJ128, AJ255 e 1J282), conclui-se que o zeólito MCM-22 pode ser preparado em sínteses estáticas, usando nitrato de alumínio ou aluminato de sódio como fontes de alumínio, com envelhecimento à temperatura ambiente ou a 333 K , em tempos de cristalização bem menores do que os inicialmente propostos na literatura e livres dos

contaminantes usuais [51], desde que sejam cuidadosamente controlados a alcalinidade do meio e o teor de cátions Na^+ . É importante ressaltar que as amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$ obtidas nestas condições apresentam baixa cristalinidade.

4.1.3. Estudo de parâmetros reacionais na síntese dinâmica de MCM-22

Os resultados para os estudos de parâmetros reacionais na síntese dinâmica de MCM-22 encontram-se na Tabela 9. A cristalização em sínteses dinâmicas conduz a resultados bem diferentes daqueles observados para a síntese estática de MCM-22.

Tabela 9: Estudo de parâmetros reacionais na síntese dinâmica de MCM-22

Fonte de Alumínio	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Envelhecimento	
		298 K	333 K
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	30	AJ077, AJ107 (amorfo)	AJ123 (amorfo)
	50	AJ108 (MCM-22+magadiíta)	AJ126 (MCM-22+magadiíta)
	80	AJ088, AJ112 (MCM-22+magadiíta)	AJ127 (MCM-22+magadiíta)
NaAlO_2	30	AJ005, AJ024 (MCM-22, 96%)	AJ164, AJ188 (MCM-22 + FER)
	50	AJ140 (MCM-22 + queniaíta)	AJ166 (MCM-22 + queniaíta)
	80	AJ160 (MCM-22 + magadiíta + queniaíta)	AJ170 (MCM-22 + magadiíta + queniaíta)

Para as amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ observou-se que o uso de nitrato de alumínio resulta em material amorfo, quer os géis tenham sido envelhecidos à temperatura ambiente ou a 333 K. Por outro lado o uso de aluminato de sódio resulta principalmente no zeólito de interesse. Entretanto, o uso de envelhecimento do gel a 333 K, produz MCM-22 contaminado por ferrierita.

Para as amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80, observou-se a formação de MCM-22 contaminada por magadiíta e/ou queniaíta, independentemente da fonte de alumínio e da temperatura de envelhecimento do gel. O difratograma de uma amostra típica, obtida com aluminato de sódio e envelhecimento a 298 K, contaminada por

magadiíta e quenaiíta, pode ser vista na Figura 33. A formação de magadiíta sugere que a diminuição das razões Na/SiO_2 e OH/SiO_2 talvez seja uma rota viável na otimização da síntese destes materiais com agitação durante o tratamento hidrotérmico.

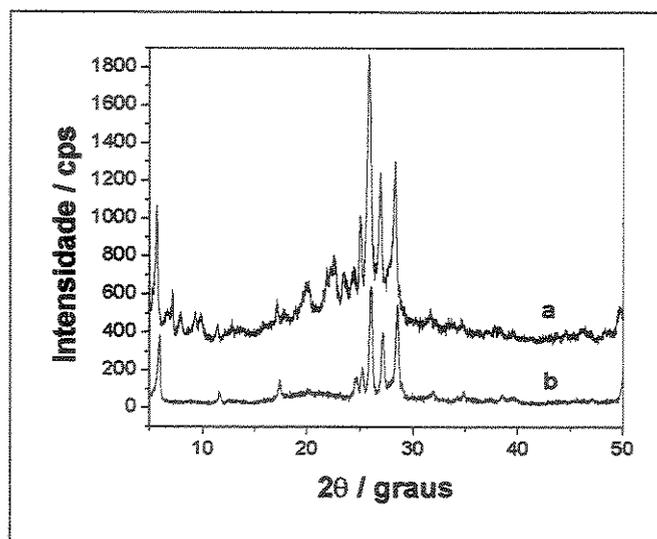


Figura 33: Difratoograma de raios-X: (a) amostra padrão de MCM-22, contaminada por magadiíta (AJ160), obtida por cristalização em sistema agitado de gel preparado com NaAlO_2 e envelhecido a 298 K; (b) magadiíta pura, preparada em laboratório.

Curiosamente, a calcinação das amostras de MCM-22 contaminadas com magadiíta, resultou em perfis de difração de raios-X semelhantes aos do zeólito MCM-22 calcinado, havendo desaparecido todos os picos característicos do silicato lamelar hidratado (Figura 34.1). A diferença entre estas amostras e as de MCM-22 puro calcinado, é um ombro na região de 2θ maiores no pico principal ($26,1^\circ$). O desaparecimento dos picos da magadiíta poderia ser resultado do colapso da estrutura deste material na temperatura de calcinação do zeólito MCM-22.

Para confirmar esta hipótese, a amostra de magadiíta preparada no laboratório foi calcinada seguindo o mesmo procedimento descrito na parte experimental para o zeólito MCM-22.

Os difratogramas na Figura 34.2 indicam que o procedimento de calcinação utilizado resulta na destruição de boa parte da estrutura cristalina da magadiíta (aumento do halo amorfo) e no desaparecimento da maioria dos picos de difração. O pico característico em $\approx 5,9^\circ$ perde intensidade, resultando em um sinal largo e pouco

intenso na mesma região. Dos picos na região de 2θ maiores resta apenas um único pico largo em $\approx 26,3^\circ$. Comparando-se este difratograma ao da Figura 34.1b, verifica-se que o ombro no pico em $\approx 26,1^\circ$ provavelmente deve-se à contribuição do sinal em $26,3^\circ$ da magadiíta.

É possível concluir que, apesar dos difratogramas das amostras calcinadas serem muito parecidas com o difratograma do MCM-22 puro calcinado, os materiais continuam contaminados.

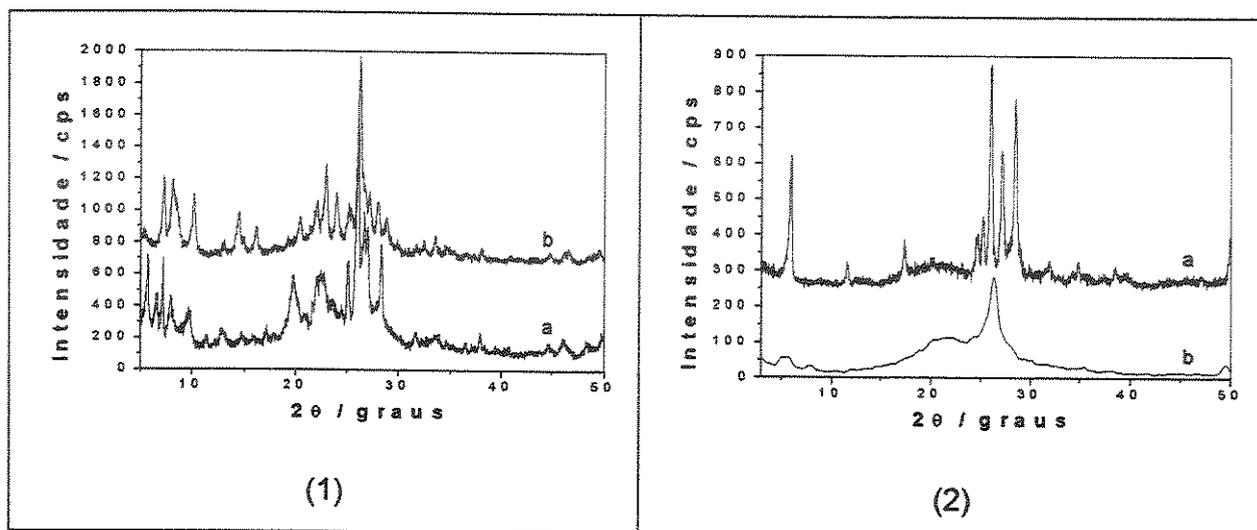


Figura 34: Difratogramas de raios-X de amostras de MCM-22 contaminadas por magadiíta, AJ088 (1) e magadiíta preparada no laboratório (2): a. antes da calcinação; b. depois de calcinação.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

As discussões deste tópico referem-se às amostras do zeólito MCM-22 de maior cristalinidade para cada uma das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudadas, nas duas condições de tratamento hidrotérmico (estático e dinâmico), a saber: AJ005 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, dinâmico), AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, estático), AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, estático) e AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$, estático).

4.2.1. Difratometria de Raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X das amostras que resultaram no zeólito MCM-22, obtidas por síntese estática nas três razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudadas, encontram-se na Figura 35. As cristalinidades foram calculadas em comparação com a amostra AJ101, considerada como 100% cristalina. Esta amostra não foi incluída nos estudos por ter sido cristalizada em 28 dias, enquanto as demais amostras estáticas foram cristalizadas em apenas 10 dias de tratamento hidrotérmico.

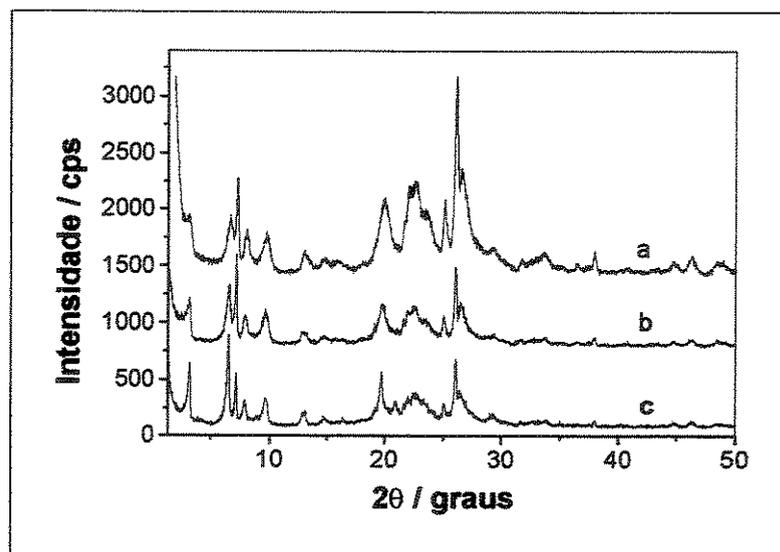


Figura 35: Difratomogramas de raios-X das amostras recém-sintetizadas do zeólito MCM-22 obtidas por síntese estática: a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) e c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$).

Os perfis das amostras de MCM-22 são basicamente os mesmos para as três razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ estudadas. Além da óbvia diferença na cristalinidade das amostras, já discutido no item 4.1, algumas diferenças mais sutis emergem de uma análise criteriosa dos difratogramas. À medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta:

i) O pico em mais baixo ângulo 2θ , que se refere à distância entre as lamelas do material precursor do MCM-22, muda de $3,20^\circ$ na amostra com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, para $3,22^\circ$ na amostra com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e enfim, para $3,24^\circ$ na amostra com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$. Isto indica uma diminuição progressiva no espaçamento interlamelar de $27,60\text{\AA} \rightarrow 27,43\text{\AA} \rightarrow 26,93\text{\AA}$, sugerindo possivelmente uma menor quantidade de hexametilenoimina interlamelar, a qual deve estar na forma protonada, H^+ -HMI, compensando o sítio ácido de Brønsted, gerado pela presença do alumínio na rede do zeólito na posição cristalográfica T_1 .

ii) Os picos em aproximadamente $3,2$ e $6,5^\circ$, referentes às difrações (001) e (002) do espaçamento interlamelar tornam-se cada vez mais acentuados à medida que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta. Isto resulta numa aparente inversão entre as intensidades dos picos em $6,5$ e $7,2^\circ$, respectivamente. Essa maior intensidade dos sinais pode indicar um maior domínio de material lamelar.

iii) O pico em $19,7^\circ$ torna-se mais intenso e menos largo.

iv) Surge um pico em $20,8^\circ$ para a amostra com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$.

As mudanças no difratograma da amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ são coerentes com o que está relatado na literatura. Estas alterações também se encontram presentes no isomorfo ITQ-1, que é um silicato, indicando que cada vez menos átomos de alumínio estão sendo incorporados na estrutura do aluminossilicato [17].

A Figura 36 mostra os difratogramas das amostras MCM-22 após calcinação.

Os perfis observados também são aproximadamente equivalentes, destacando-se como principais alterações resultantes da variação da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:

i) A presença de um pico fraco e largo em aproximadamente $3,6^\circ$, sugerindo que a condensação das lamelas do zeólito MCM-22 não foi completa para as amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 30$. Desde que os resultados de raios-X para as amostras recém-sintetizadas sugerem que a fração de sítios T_1 ocupados por átomos de alumínio diminui, é coerente supor que a condensação das lamelas, que se dá por formação de pontes $T_1 - \text{O} - T_1$, também será afetada pelo aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ii) À medida que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, ocorre uma variação significativa das intensidades dos picos fracos observados entre 20 e 23° . Para a amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, apenas dois picos se distinguem do ruído da linha de base nessa região: $21,7^\circ$ e $22,0^\circ$. Na amostra com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$, dois outros picos começam a se insinuar em ângulos inferiores a $21,7^\circ$, os quais se tomam bem mais evidentes na amostra com $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$: em $21,04^\circ$ e $21,38^\circ$.

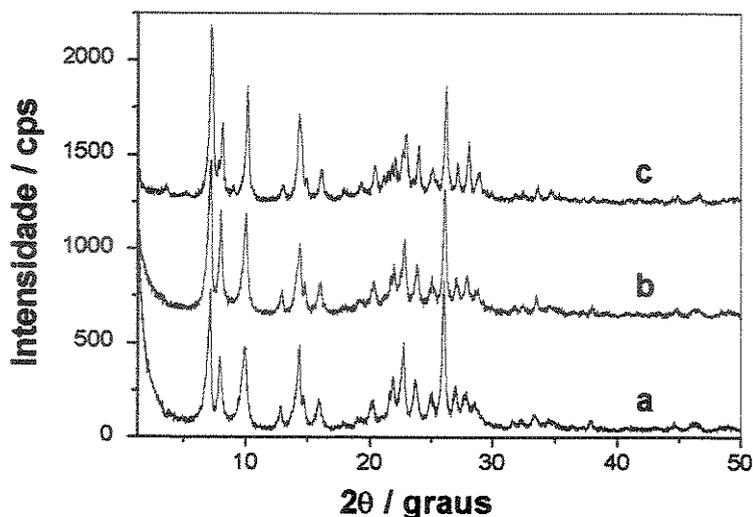


Figura 36: Difratoogramas de raios-X das amostras calcinadas do zeólito MCM-22 obtidas por síntese estática: a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) e c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$).

iii) Os três picos na região entre $26,5^\circ$ e 30° também têm suas intensidades alteradas em função do aumento da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$. O pico central ($28,1^\circ$) aumenta de intensidade, tornando-se maior que seus vizinhos em $27,2^\circ$ e $28,8^\circ$.

A Figura 37 estabelece uma comparação entre os difratogramas das amostras do zeólito MCM-22, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, obtidas por sínteses estáticas e dinâmicas.

Os perfis das amostras recém-sintetizadas (Figura 37.1) são perfeitamente equivalentes, exceto pelo fato de que o pico referente ao espaçamento interlamelar é maior para a amostra sintetizada em condições estáticas. Para esta amostra (AJ128),

observa-se um pico em $3,2^\circ$, o que corresponde a uma distância interlamelar de $27,60\text{\AA}$, enquanto a amostra AJ005, preparada sob agitação, o pico é observado em $3,5^\circ$, correspondendo a uma distância interlamelar de $25,24\text{\AA}$. Esse resultado indica que provavelmente existe mais hexametilenoimina interlamelar na amostra estática que na amostra dinâmica, em concordância com as diferentes morfologias das amostras (ver adiante). A agitação durante o tratamento hidrotérmico deve fazer com que o empilhamento das lamelas do MCM-22 precursor seja menos eficiente, resultando num menor acúmulo de hexametilenoimina não-protonada (HMI) na região interlamelar. Não se espera que a quantidade de hexametilenoimina protonada (H^+ -HMI) seja muito diferente entre as duas amostras, desde que elas possuem teoricamente a mesma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A questão da natureza e da localização do direcionador orgânico será melhor discutida no item 4.2.3.

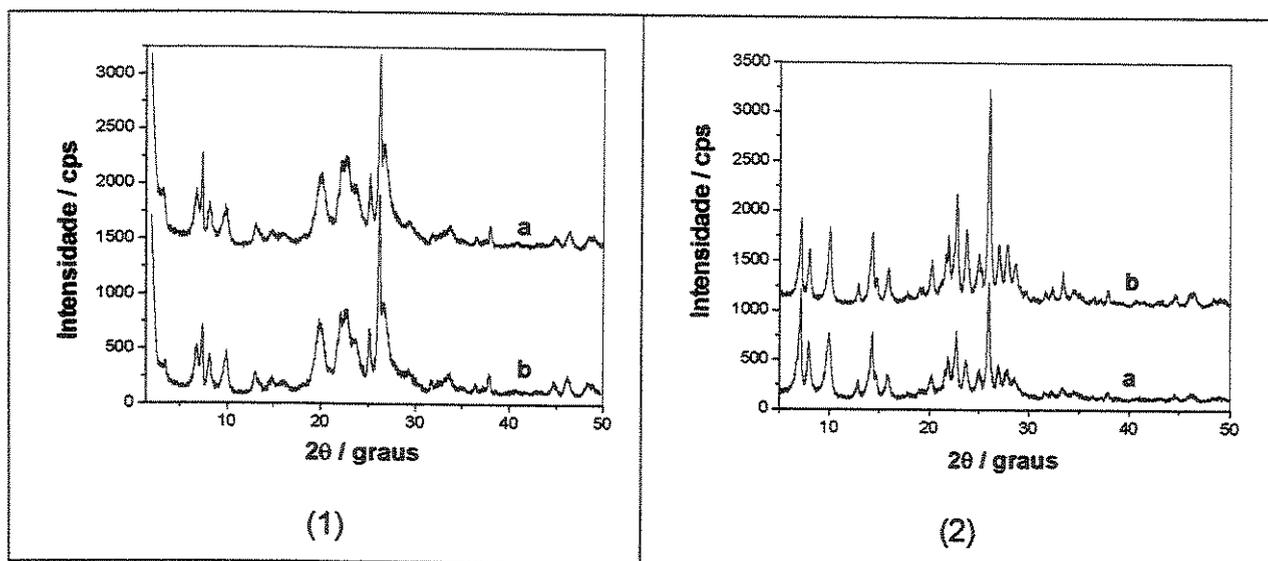


Figura 37: Difratogramas de raios-X de amostras do zeólito MCM-22 recém-sintetizadas (1) e calcinadas (2), com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, obtidas por diferentes tratamentos hidrotérmicos: a. estático (AJ128) e b. dinâmico (AJ005).

A calcinação das amostras resulta em perfis semelhantes, porém os picos são muito mais intensos e finos na amostra sintetizada por tratamento hidrotérmico dinâmico. O alargamento dos picos sugere que os cristalitos de MCM-22 estático são

maiores que os do MCM-22 dinâmico, o que foi confirmado pela microscopia eletrônica de varredura (ver adiante).

4.2.2. Análise Elementar (ICP - AES) e Área Específica (BET)

Os resultados de análise elementar, obtidos por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado, e de área específica, obtidos por adsorção de N₂ pelo método BET, encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10: Análise elementar e áreas específicas das amostras do zeólito MCM-22, com razões SiO₂/Al₂O₃ = 30, 50 e 80, obtidas por tratamento hidrotérmico estático e dinâmico.

Amostra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (nominal)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (experimental)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Célula Unitária
AJ005	30	40	508	H _{1,6} Na _{1,8} [Al _{3,4} Si _{68,6} O ₁₄₄]
AJ128	30	36	568	H _{3,7} Na _{0,1} [Al _{3,8} Si _{68,2} O ₁₄₄]
AJ255	50	49	393	H _{2,3} Na _{0,5} [Al _{2,8} Si _{69,2} O ₁₄₄]
AJ282	80	78	444	H _{1,0} Na _{0,8} [Al _{1,8} Si _{70,2} O ₁₄₄]

A análise elementar revela que houve uma menor incorporação de alumínio na rede do zeólito MCM-22 na amostra cristalizada por tratamento hidrotérmico dinâmico (AJ005) do que na amostra preparada por tratamento hidrotérmico estático. Esta dificuldade de incorporação de alumínio nas sínteses agitadas já havia sido relatada anteriormente [26, 47], mas nunca foi investigada ou explicada. O fato da razão molar SiO₂/Al₂O₃ experimental ser menor para a amostra estática (AJ128) pode explicar porque esta amostra tem um maior conteúdo de voláteis, como observado por termogravimetria (ver item 4.2.4).

Além disso, observa-se em todas as amostras que o teor de sódio é menor que o esperado com base na composição do gel. Isto porque na amostra recém-sintetizada as cargas geradas pela presença do alumínio na rede do zeólito estão sendo

compensadas por moléculas de hexametilenoimina protonada, H^+ -HMI e por íons Na^+ . Quando calcinadas para obtenção da base seca necessária para a realização da análise de ICP-AES, as moléculas do direcionador orgânico são decompostas, deixando um próton compensando o sítio de troca.

A análise das áreas específicas obtidas pelo método BET não é tão conclusiva. A amostra preparada por tratamento hidrotérmico estático tem área específica maior que a obtida para a amostra dinâmica. Como a agitação na síntese desfavorece o empilhamento das lamelas do MCM-22 precursor, era de se esperar que o resultado fosse exatamente o oposto. O efeito da razão SiO_2/Al_2O_3 na área específica também não é muito claro: a área diminui entre a amostra AJ128 ($SiO_2/Al_2O_3 = 30$) e amostra AJ255 ($SiO_2/Al_2O_3 = 50$), mas volta a subir na amostra AJ282 ($SiO_2/Al_2O_3 = 80$). Uma comparação mais eficiente seria obtida caso todas as amostras possuíssem cristalinidades compatíveis.

4.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 38 traz os espectros na região do infravermelho das amostras do zeólito MCM-22, obtidas por sínteses estática nas razões molares $SiO_2/Al_2O_3 = 30, 50$ e 80 , comparados ao espectro da amostra obtida por síntese dinâmica na razão $SiO_2/Al_2O_3 = 30$.

Para a amostra AJ128 recém-sintetizada (Figura 38.a) observou-se o seguinte conjunto de bandas na região de 1600 a 400 cm^{-1} , cuja atribuição foi realizada usando a correlação FKS [201]:

i) 1236 cm^{-1} (banda forte), correspondente ao estiramento assimétrico dos encadeamentos dos tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al);

ii) 1196 cm^{-1} (banda forte), também relativa às chamadas vibrações intertetraedros;

iii) 1090 cm^{-1} (banda forte), correspondendo ao estiramento assimétrico das ligações $T - O$ intratetraedros;

iv) 812 e 794 cm^{-1} (bandas médias), relativas ao estiramento simétrico dos encadeamentos dos tetraedros;

v) 725 cm^{-1} , relativa ao estiramento simétrico das ligações internas do tetraedro TO_4 ;

vi) $600, 550$ e 500 cm^{-1} , na região atribuída às vibrações dos anéis duplos. A banda em 550 cm^{-1} sugere a presença de anéis duplos de 5 membros, tais como os encontrados no zeólito ZSM-5;

vii) 450 cm^{-1} , referente à deformação angular dos tetraedros.

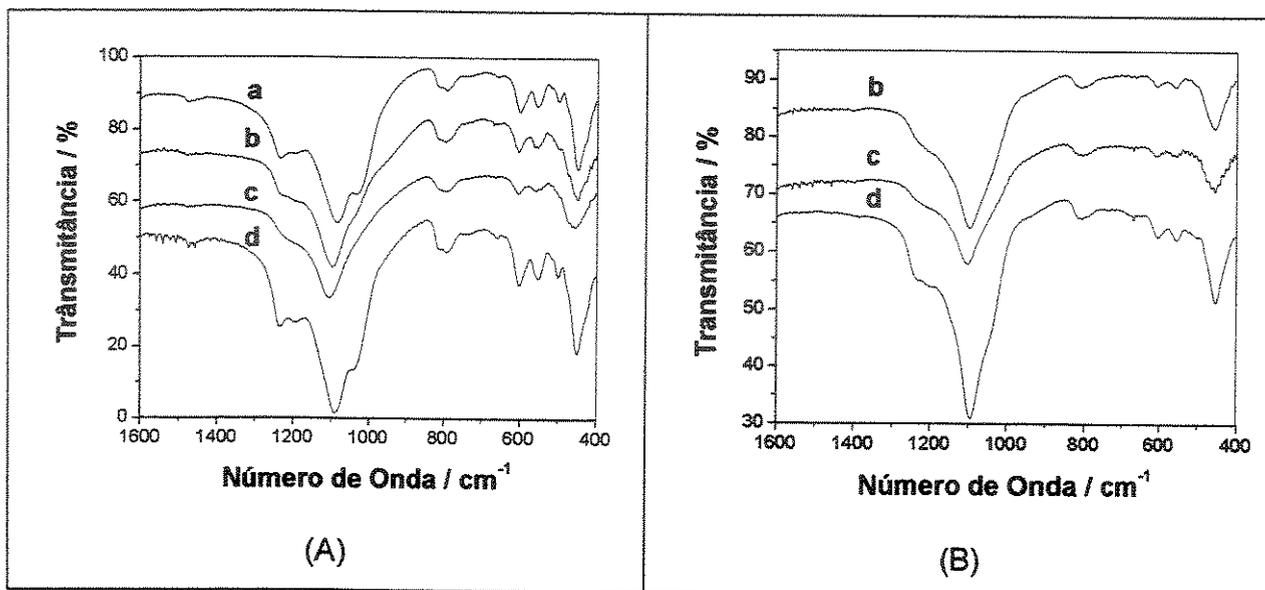


Figura 38: Espectros na região do infravermelho das amostras recém-sintetizadas (A) e calcinadas (B): a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$); c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) e d. AJ005 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, dinâmica).

A comparação do espectro da amostra AJ128 com o da amostra AJ005 revela que os diferentes tratamentos hidrotérmicos não resultam em diferenças espectroscópicas significativas entre estes materiais.

Este conjunto de bandas, relacionado à organização da estrutura MWW, foi relatada inicialmente por Ravishankar *et al.* [47] para uma amostra com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$, e confirmadas por Corma *et al.* [51]. As vibrações na região dos anéis duplos foram utilizadas para justificar a semelhança entre o zeólito MCM-22 e os zeólitos ZSM-5 e Y.

Uma banda não relatada na literatura foi encontrada em $\approx 1040\text{ cm}^{-1}$. O aparecimento de uma banda na região de $900 - 1050\text{ cm}^{-1}$ é freqüentemente atribuído à

presença de silanóis adjacentes a tetraedros TO_4 . A comparação dos espectros a, b e c na Figura 38, sugerem que a introdução de alumínio na rede de silicato na estrutura MWW leva à formação de uma maior quantidade de defeitos silanóis.

Os materiais calcinados revelam o mesmo conjunto de bandas que a amostra recém-sintetizada, mas a banda em $\approx 1040 \text{ cm}^{-1}$ decresce em intensidade, indicando que houve condensação de grupos silanóis à medida que a estrutura tridimensional do zeólito MCM-22 se completa. Como a condensação do material lamelar precursor se dá via formação de pontes $\text{T}_1 - \text{O} - \text{T}_1$, não seria irracional supor que esta banda tem uma grande contribuição dos silanóis adjacentes ao sítio cristalográfico T_1 .

4.2.4. Termogravimetria e Termogravimetria Derivativa (TG/DTG)

As curvas de TG/DTG para as amostras do zeólito MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), preparadas por tratamento hidrotérmico estático dinâmico, são mostradas na Figura 39.

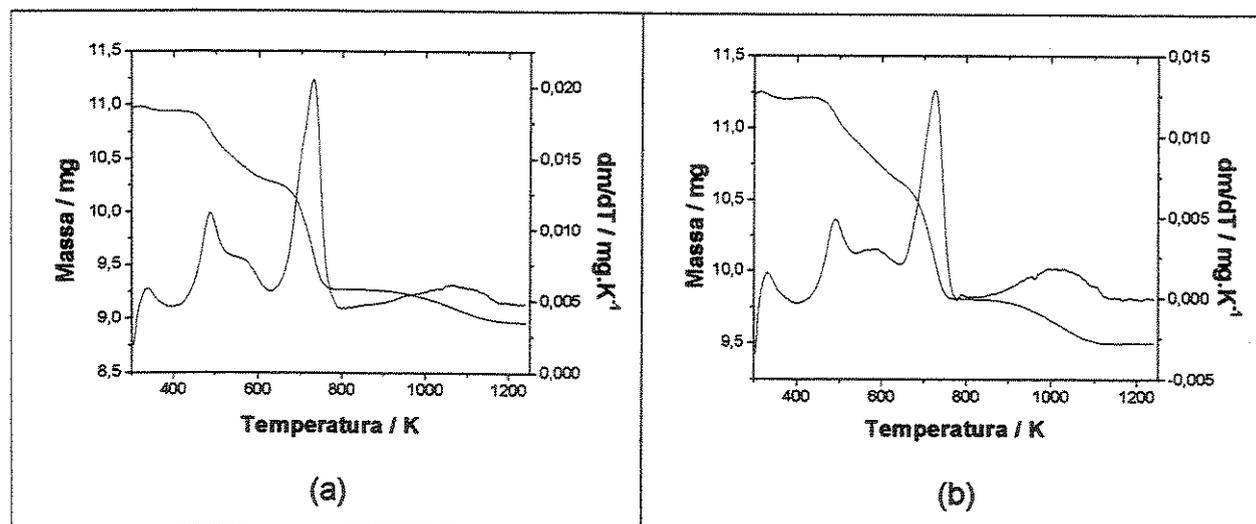


Figura 39: Curvas TG e DTG para as amostras de MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$: (a) AJ128 e (b) AJ005 recém-sintetizadas, obtidas com taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de argônio.

A análise comparativa das curvas termogravimétrica e termogravimétrica derivativa das amostras revela que a perda de voláteis está dividida em quatro regiões principais:

- i) abaixo de 403 K, correspondente à perda de água;
- ii) entre 403 e 643 K, correspondendo a hexametilenoimina protonada (H^+ -HMI) e não-protonada (HMI), provavelmente adsorvidas nas semicavidades de 12 membros superficiais, encontrados na MCM-22 antes da calcinação [16] e na região interlamelar;
- iii) entre 643 e 783 K, correspondendo provavelmente a HMI e H^+ -HMI nos canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros.
- iv) acima de 783 K, relativa à dessorção dos resíduos da fragmentação do direcionador orgânico em altas temperaturas.

Embora os perfis das duas amostras sejam praticamente idênticos, a perda de massa total da amostra preparada por síntese estática (18,4%) é maior que a da amostra preparada por síntese dinâmica (15,6%). A distribuição desta perda de massa por região é mostrada na Tabela 11.

As quantidades de voláteis dessorvidas nas regiões i e iv são idênticas para as duas amostras. Já na segunda região, existe uma maior quantidade de direcionador orgânico na região interlamelar para a amostra estática, como antecipado pela análise dos difratogramas de raios-X, no item 4.2.1. A maior discrepância, entretanto, provém da região iii, para a qual a amostra obtida em condições estática contém 2,1% mais hexametilenoimina que a amostra obtida por tratamento hidrotérmico dinâmico. Como a hexametilenoimina nos canais intralamelares deve estar predominantemente na forma protonada (H^+ -HMI), por causa das restrições estéricas dos canais senoidais bidimensionais, isto pode indicar que a quantidade de alumínio incorporado na amostra AJ005 pode ser menor que a encontrada na amostra AJ128, confirmando os resultados de análise elementar.

Tabela 11: Distribuição da perda de massa relativa nas amostras de MCM-22 com razão molar $SiO_2/Al_2O_3 = 30$ por região de temperatura.

Regiões	Perda de massa (%)	
	AJ128	AJ005
i) 298 – 403 K	0,4	0,4
ii) 403 – 643 K	5,9	5,2
iii) 643 – 783 K	9,3	7,2
iv) 783 – 1273 K	2,8	2,8

As regiões "ii" e "iii" correspondem a aproximadamente 80% dos voláteis. O conteúdo total de orgânicos, expresso em número de mols de hexametilenoimina, é maior que o conteúdo de alumínio no material ($\text{HMI}/\text{Al} \approx 2,4$), confirmando que hexametilenoimina não-protonada deve também estar presente nos espaços internos (canais e cavidades) do MCM-22.

Esta interpretação do TGA/DTG para o MCM-22 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ está de acordo com os relatados por Corma *et al.* [51]. Marques *et al.* [55] também propuseram uma interpretação semelhante. Outra interpretação foi proposta por Ravishankar *et al.* [47], que atribui as diferentes regiões de perda de massa de HMI às diferentes localizações do direcionador na estrutura do MCM-22: dentro dos canais de 10 membros (interação forte) ou dentro das supercavidades de 12 membros (interação fraca).

A Figura 40 traz uma comparação entre as amostras obtidas por sínteses estáticas em diversas razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

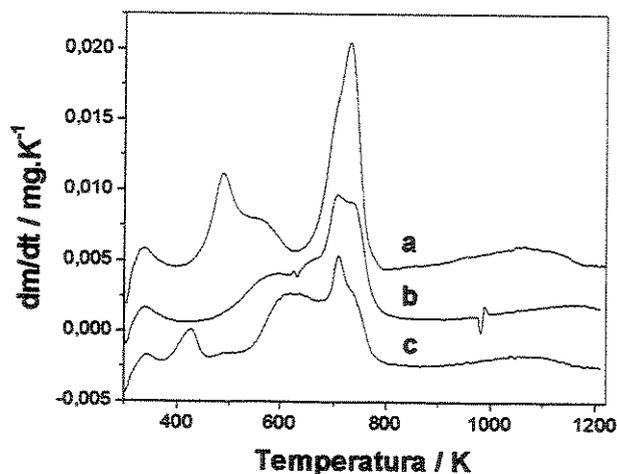


Figura 40: Termogravimetria derivativa das amostras: a. AJ128 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); b. AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) e c. AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$).

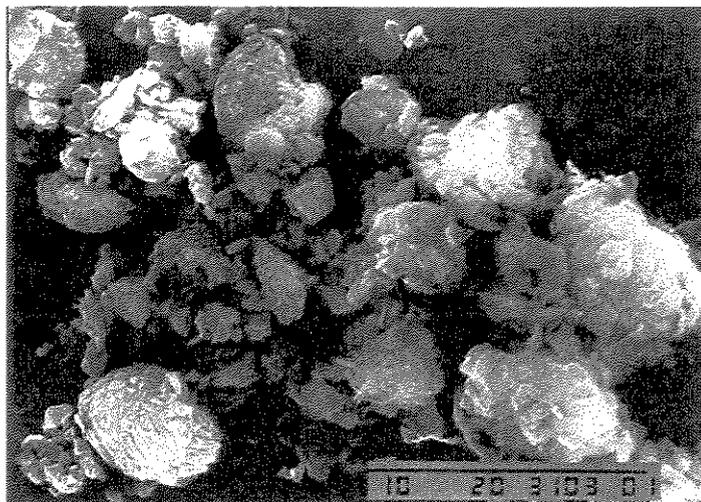
A perda de voláteis nas amostras com razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80 é muito diferente da observada para as amostras com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$. Para a amostra AJ255 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$), observa-se perda de água abaixo de 403 K e de resíduos orgânicos acima de 783 K , como na amostra AJ128, entretanto a perda de direcionador orgânico é fortemente afetada pelo aumento de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Na

região de 403 a 783 K, observam-se três picos de perda de hexametilenoimina protonada e não-protonada, centrados em 583, 653 e 723 K. Este último pico é o resultado de dois outros picos em 703 e 733 K, revelando que a perda da hexametilenoimina da região interlamelar é mais complexa que suposto inicialmente. Pode-se, tentativamente, atribuir estes dois picos à dessorção de hexametilenoimina não-protonada (703 K) e protonada (733 K), respectivamente. As alterações observadas nos picos de dessorção são consequência da menor quantidade de alumínio incorporado na rede do zeólito.

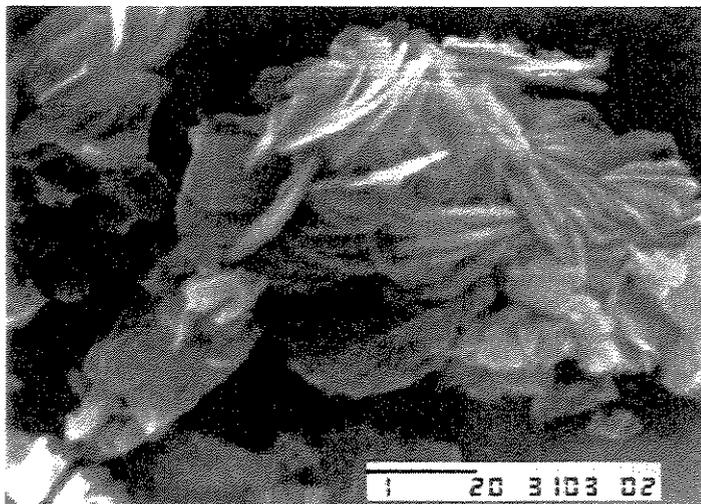
Para a amostra AJ282 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$), observa-se um pico centrado em 428 K, que não se observa nas demais amostras. Esse pico pode ser atribuído a hexametilenoimina adsorvida na superfície externa dos cristalitos de MCM-22, mas a hipótese de que se trate de HMI adsorvida sobre material amorfo não pode ser descartada, tendo em vista que este material é apenas 48% cristalino. Os picos em 583 e 653 K são substituídos por um único pico centrado em 628 K. Os picos sobrepostos em 703 e 733 K também têm sua proporção alterada, sugerindo que para esta amostra a quantidade de HMI não-protonada é maior que a de H^+ -HMI, o que é coerente com a menor quantidade de alumínio na rede do zeólito MCM-22.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A Figura 41 traz imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra representativa do zeólito MCM-22, com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, obtido por tratamento hidrotérmico dinâmico.



(A)



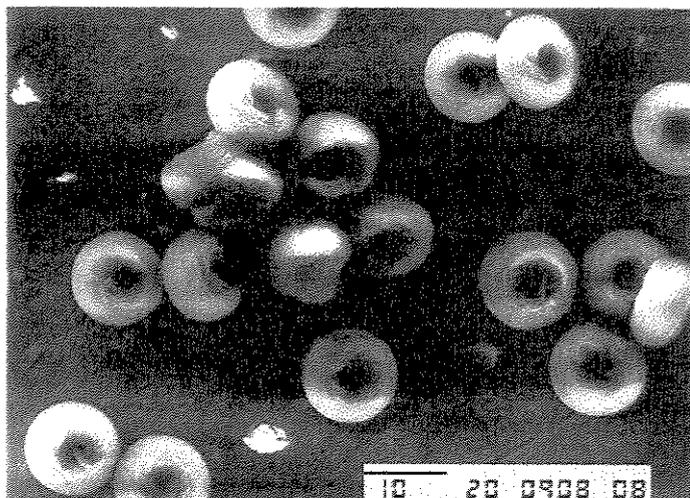
(B)

Figura 41: Micrografia de varredura eletrônica para amostra do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparada por tratamento hidrotérmico dinâmico, com aumento de: (A) 5000 vezes e (B) 20000 vezes.

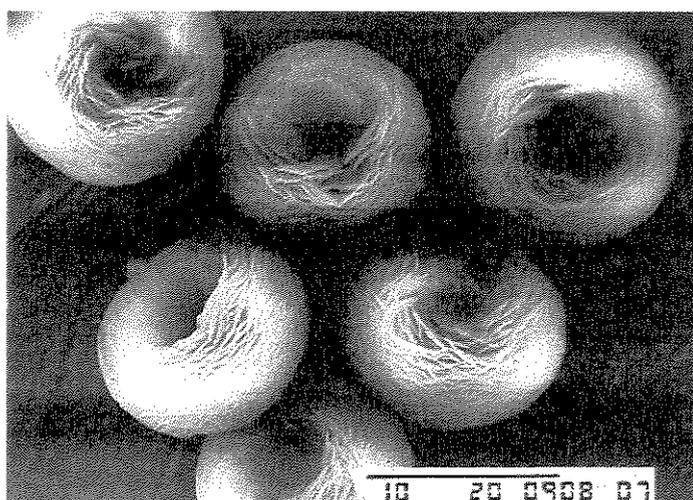
Os cristalitos têm forma de placas, cujas dimensões variam de 0,4 x 1,0 μm a 1,2 x 1,8 μm (Figura 41.B), formando aglomerados de placas empilhadas de tamanhos diversos (Figura 41.A). Esta é a morfologia típica do zeólito MCM-22 obtido por tratamento hidrotérmico dinâmico [25, 26, 50, 51, 54, 57, 71, 77, 79, 102 – 104].

Por outro lado as amostras do zeólito MCM-22, com a mesma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, mas obtidas por tratamento hidrotérmico estático apresentam morfologia diversa, resultante da aglomeração das placas em partículas toroidais, semelhantes a “rosquinhas”, cujo diâmetro varia de 10,0 – 13,1 μm (Figura 42).

Corma *et al.* [48] foram os primeiros a observar que além dos cristais em placas, ocasionalmente se formavam agregados esféricos de 6 a 8 μm , mas não havia correlação entre estas alterações ocasionais e a variação na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, neste trabalho, todas as amostras obtidas por síntese hidrotérmica estática apresentaram a mesma morfologia, independente da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, com aglomerados em forma de partículas toroidais, praticamente monodispersas, algumas das quais apresentam intercrescimento (Figura 42.A).



(A)



(B)

Figura 42: Micrografia de varredura eletrônica para amostra do zeólito MCM-22 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, preparada por tratamento hidrotérmico estático, com aumento de: A) 1500 vezes e B) 3500 vezes.

Parte II – Estudos em Catálise

4.3. CATALISADORES Fe-, Co- e Cu-MCM-22

4.3.1. Preparação e Caracterização

4.3.1.1. Difratometria de raios-X (XRD)

Os catalisadores preparados nesta parte do trabalho foram identificados como se segue: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado (AJ005.00); B Na-MCM-22 calcinado (AJ005.01); C. Cu-MCM-22 (Cu-AJ005.01); D. Co-MCM-22 (Co-AJ005.01) e E. Fe-MCM-22 (Fe-AJ005.01).

Os difratogramas de raios-X das amostras são mostrados na Figura 43.

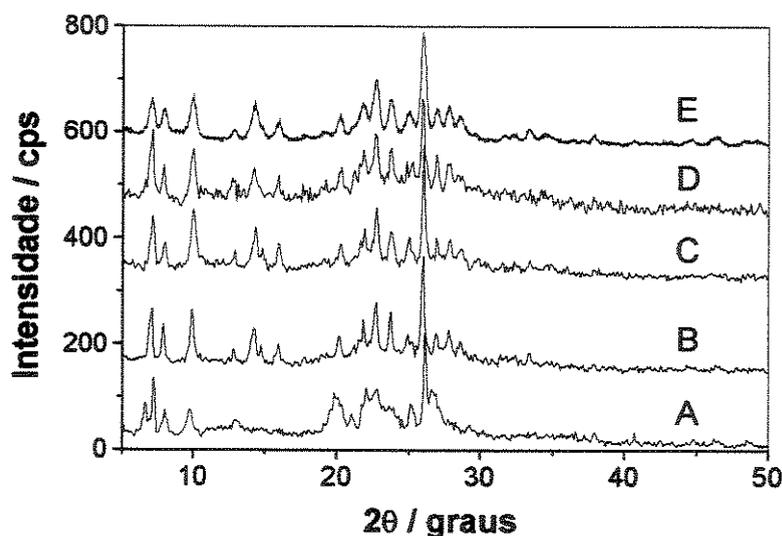


Figura 43: Difratomogramas de raios-X dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22.

O difratograma da Figura 43. A corresponde ao perfil relatado para o zeólito MCM-22 recém-sintetizado [14, 181]. Após calcinação (Figura 43.B), o difratograma apresenta picos mais definidos, embora alguns deles desapareçam ou se sobreponham

quando comparados à amostra recém-sintetizada [51]. Os procedimentos de troca iônica não afetaram as posições dos picos e nem geraram picos relativos aos óxidos de ferro, de cobalto ou de cobre [202].

4.3.1.2. Análise Elementar (ICP-AES) e Área Específica (BET)

Os dados de análise elementar e área BET são mostrados na Tabela 12. A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ resulta do fato desta amostra ter sido cristalizada por tratamento hidrotérmico dinâmico, como discutido no item 4.2.2. [26, 47].

Tabela 12: Análise elementar (composição de celas unitárias, razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, teor de ferro e níveis de troca iônica) e áreas específicas dos catalisadores MCM-22: B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22, D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	T.C. (%) ^a	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fe (%)	Cela Unitária ^b
A ^c	-	-	40	-	$(\text{H}^+ - \text{HMI})_{1,6}\text{Na}_{1,8}[\text{Al}_{3,4}\text{Si}_{68,6}\text{O}_{144}].6,5\text{HMI}$
B	508	-	40	0,04	$\text{H}_{1,6}\text{Na}_{1,8}[\text{Al}_{3,4}\text{Si}_{68,6}\text{O}_{144}]$
C	428	194	39	0	$\text{Cu}_{3,4}[\text{Al}_{3,5}\text{Si}_{68,5}\text{O}_{144}]$
D	503	41	40	0,001	$\text{Na}_{2,0}\text{Co}_{0,7}[\text{Al}_{3,4}\text{Si}_{68,6}\text{O}_{144}]$
E	501	65	44	0,84	$\text{Na}_{1,0}\text{Fe}_{0,7}[\text{Al}_{3,1}\text{Si}_{68,9}\text{O}_{144}]$

^a Nível de troca catiônica calculado considerando: $M^{n+}/\text{Al} = 0,5 = 100\%$ para as amostras C e D (as impurezas de ferro não foram consideradas) e $\text{Fe}^{3+}/\text{Al} = 1/3 = 100\%$ para a amostra E.

^b Composição da cela unitária calculada em base seca: $M_x[\text{Al}_x\text{Si}_{72-x}\text{O}_{144}]$, onde M são cátions de compensação.

^c Cella unitária calculada considerando os dados da amostra B e resultados de TGA.

Embora uma razão molar $M^{n+}/\text{Al} \approx 2$ (cátion/alumínio) tenha sido utilizada durante os procedimentos de troca iônica, os íons Co^{2+} tiveram uma baixa incorporação no MCM-22 nas condições experimentais investigadas. O mesmo acontece em outras estruturas zeolíticas [203, 204]. Por outro lado, os íons Cu(II) foram incorporados em grande extensão, dando origem a um catalisador Cu-MCM-22 excessivamente trocado (T.C. > 100%, Anexo I), exatamente como observado para catalisadores Cu-ZSM-5

[185]. Fe-MCM-22 é um catalisador moderadamente trocado, com um nível de troca iônica de 65%.

Comparando as áreas específicas das amostras B e C, observa-se um decréscimo importante, possivelmente devido à formação de óxidos de cobre nos canais e/ou cavidades internas do MCM-22. Contudo, nenhum pico de CuO ou Cu₂O foi observado nos difratogramas de raios-X (Figura 43), sugerindo que se houve formação de óxidos durante a calcinação, eles são finamente divididos e altamente dispersos na estrutura zeolítica. O mesmo pode ser dito das amostras D e E, pois nenhum pico de CoO ou Fe₂O₃ foi observado.

4.3.1.3. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 44 apresenta os espectros de infravermelho das amostras MCM-22.

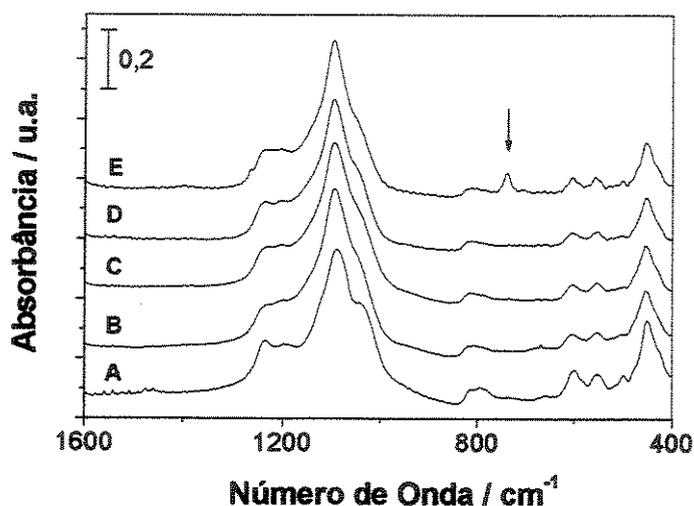


Figura 44: Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22.

As bandas de absorção em 1090 e 450 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações internas dos tetraedros TO₄ (T = Si ou Al), enquanto as bandas em 1234, 1196, 811 e 794 cm⁻¹ são devidas às vibrações intertetraedros. As bandas em 600, 550 e 500 cm⁻¹ foram atribuídas à presença de anéis duplos de tetraedros na estrutura do zeólito [201].

Os espectros do zeólito MCM-22 estão de acordo com os resultados previamente relatados na literatura [51, 77].

O espectro de infravermelho da amostra Fe-MCM-22 é mostrado na Figura 44.E. Todas as bandas são relacionadas à organização na estrutura MCM-22, como discutido acima, exceto por uma banda fraca centrada em 738 cm^{-1} . Esta banda pode ser atribuída à vibração Fe – O, como aquelas encontradas no oxi-hidróxido de ferro(III), γ -FeOOH [205], e sugere a formação de óxido de ferro ou espécies tipo óxido na superfície interna e/ou externa do zeólito MCM-22, provavelmente na forma de partículas bem pequenas e altamente dispersas, uma vez que não foram detectadas na difração de raios-X.

4.3.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si são mostrados na Figura 45. Na amostra A, Na-MCM-22 recém-sintetizada, sete picos distintos podem ser observados. O primeiro trabalho a observar sete picos foi o de Kolodziejcki *et al.* [19], antes disso apenas 5 linhas haviam sido relatadas [18, 25, 26, 47]. As linhas em $-104,0$; $-110,6$; $-113,8$; $-116,7$ e $-119,5$ ppm são atribuídas a espécies Si(0Al) (sítios Q^4), enquanto o sinal a $-100,5$ ppm é devido a sítios Si(1Al) [19].

Nas amostras B, C, D e E alguns dos picos correspondentes a sítios Q^4 se sobrepõem. Na amostra D o pico em $-104,0$ ppm se divide em dois outros: um em $-104,1$ ppm e outro em $-105,6$ ppm. Este segundo pico foi observado apenas em espectros de MCM-22 altamente silícicos, obtidos por desaluminação, cujos espectros foram assinalados a uma estrutura de simetria ortorrômbica, Cmmm [18].

Outro pico importante aparece em $-94,2$ ppm na amostra A. Esta ressonância é observada unicamente nos isomorfos ITQ-1 e SSZ-25 e em zeólitos MCM-22 cuja razão Si/Al > 25 [33]. Como os materiais preparados neste trabalho têm razão Si/Al = 20, este sinal não deveria aparecer e de fato ele não está presente nas amostras calcinadas, sugerindo que ele pode ser um sítio de silício semelhante àquele encontrado no ITQ-1 recém-sintetizado, que deve-se a sítios $\text{Si}_2 - \text{O} - \text{Si}_3$ não conectados na cavidade $\{4^3 5^6 6^3 [4^3]\}$ [17].

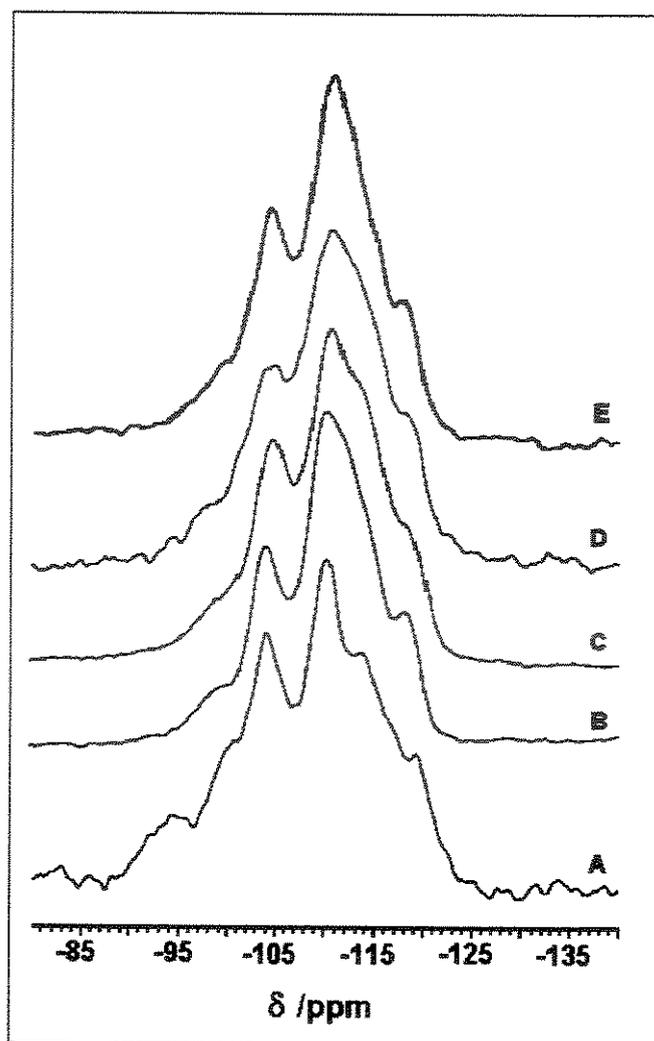


Figura 45: Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22.

Embora a atribuição das linhas observadas nos espectros de ressonância do silício seja possível, o cálculo da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de rede não é trivial, uma vez que muitas linhas se sobrepõem ou não são bem resolvidas. Além disso, a amostra AJ005, utilizada para preparar os catalisadores, tem razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, tornando imprecisa a medida da razão de rede por NMR.

4.3.1.5. Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

Os espectros de NMR de ^{27}Al dos catalisadores MCM-22 são mostrados na Figura 46.

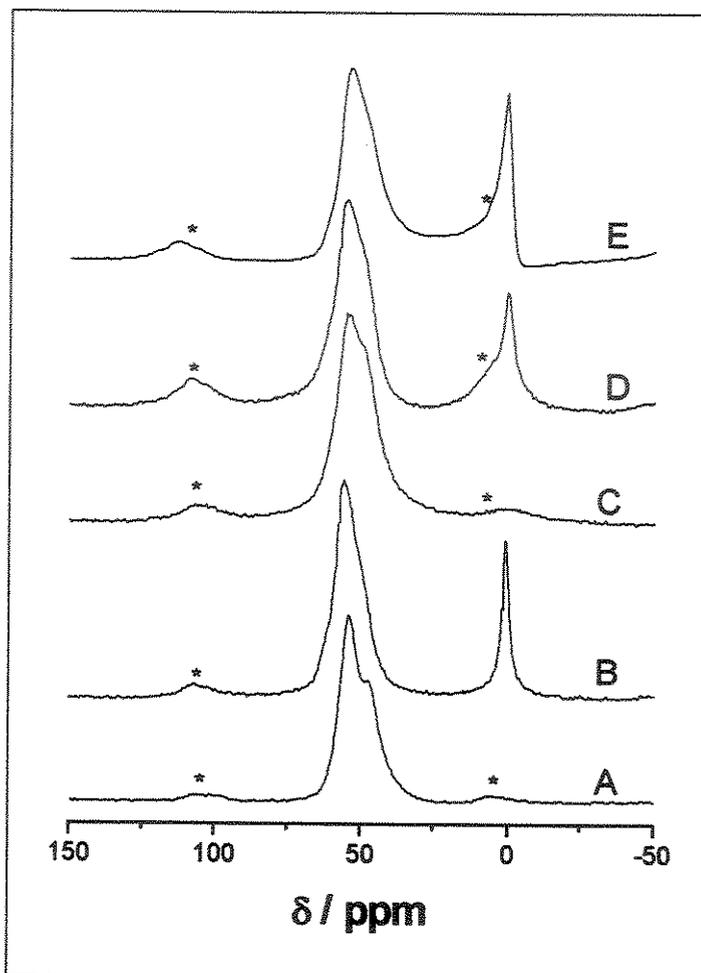


Figura 46: Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al dos catalisadores MCM-22: A. Na-MCM-22 recém-sintetizado; B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22.

A amostra A (Na-MCM-22 recém-sintetizado) apresenta dois picos no espectro de NMR de ^{27}Al , correspondendo a sítios de alumínio tetraedricamente coordenados: 56 e 48 ppm. Este dupletto assimétrico pouco resolvido foi observado anteriormente [18, 19, 58, 73, 206] e foi atribuído a sítios quimicamente ou cristalograficamente distintos na estrutura do MCM-22.

Os espectros mostrados na Figura 46 foram coletados em um equipamento operando a 7,05 T. Usando a mesma intensidade de campo magnético, Ravishankar *et al.* [98] observaram apenas uma linha em 57,4 ppm, a qual só apresentou alguma assimetria após calcinação. Outros pesquisadores, usando altos campos magnéticos (17,6 T) observaram uma terceira ressonância em ≈ 61 ppm, que foi atribuída a outra espécie diferente de alumínio [37, 73]. De fato, a intensidade do campo magnético aplicado é de fundamental importância na resolução das ressonâncias do alumínio tetraedricamente coordenado. Kennedy *et al.* [207] interpretaram as três ressonâncias distintas em termos da topologia proposta para a estrutura do MCM-22.

Nenhum sinal de alumínio fora da rede (coordenado octaedricamente) foi observado na amostra A, contudo na amostra B o sinal em ≈ 0 ppm é bem intenso, mostrando que ocorreu desaluminação durante o processo de calcinação. Outra mudança notável foi que o pico em 48 ppm é muito fraco nas amostras calcinadas. Surpreendentemente, no catalisador Cu-MCM-22 o sinal de Al_{OH} desapareceu completamente, enquanto no Co-MCM-22 este sinal apenas decresceu de intensidade. O decréscimo do sinal foi menos evidente em Fe-MCM-22. Os resultados sugerem que as espécies de alumínio fora da rede estão sendo removidas durante os procedimentos de troca iônica, indicando que elas devem ser de natureza catiônica.

4.3.1.6. Redução Termoprogramada (TPR)

Os perfis de redução termoprogramada são mostrados na Figura 47. Como esperado, a amostra Na-MCM-22 não apresentou picos de redução na faixa de temperaturas investigada. Por outro lado, Cu-MCM-22, Co-MCM-22 e Fe-MCM-22 apresentam espécies redutíveis nas condições experimentais empregadas.

A amostra Cu-MCM-22 (C) apresenta dois picos de redução: um em 463 K e outro em 523 K. Comparando estes dados com os previamente relatados na literatura [208] foi possível concluir que as espécies de cobre formadas no catalisador Cu-MCM-22 são similares àquelas encontradas nos catalisadores Cu-ZSM-5, embora sejam reduzidas a temperaturas levemente maiores. Tais diferenças podem ser atribuídas às diferentes estruturas e sítios de troca iônica nestes zeólitos [53]. Assim, o pico em 463 K pode ser atribuído à espécie tipo óxido de cobre, depositadas na superfície externa

dos cristais ou nos canais e cavidades do MCM-22. Por outro lado, o pico em 523 K pode ser atribuído à espécies catiônicas oligoméricas de Cu(II) em posições de troca iônica ao longo da estrutura, uma vez que existem muitos sítios de troca possíveis na estrutura MWW [52, 53].

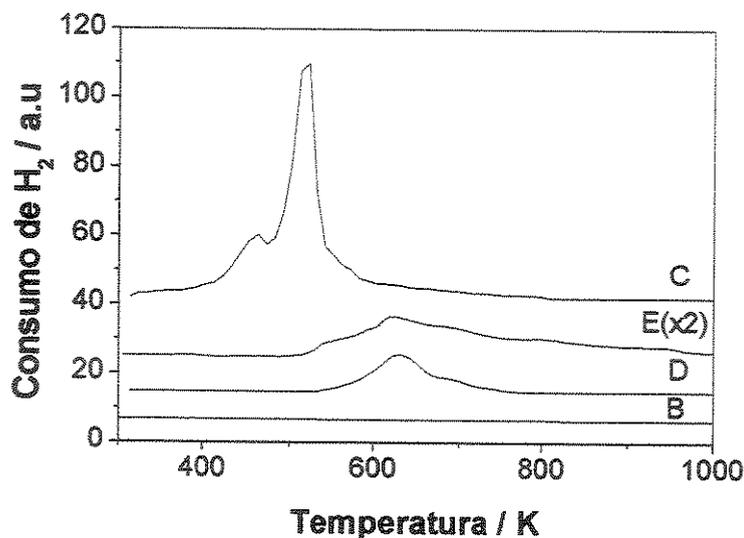
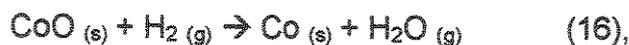


Figura 47: Curvas de redução termoprogramada dos catalisadores MCM-22: B. Na-MCM-22 calcinado; C. Cu-MCM-22; D. Co-MCM-22 e E. Fe-MCM-22.

A Tabela 13 apresenta os dados da análise quantitativa dos resultados de TPR. Para Cu-MCM-22 as espécies de cobre principais são aquelas que reduzem a 523 K, correspondendo a 86,5% do conteúdo de cobre total. Os 13,5% remanescentes nesta amostra são devidos às espécies tipo óxido. A razão molar hidrogênio metal, $H_2/Cu = 0,76$, é intermediária às esperadas para a redução dos íons Cu(II) e Cu(I), sugerindo que algum Cu(I) esteja presente. A presença de Cu(I) em zeólitos excessivamente trocados foi relatado anteriormente, baseados em dados de TPR [208], ESR [169] e XPS [209].

A amostra D, Co-MCM-22, apresentou apenas um único pico largo de redução em 623 K. Este pico pode ser atribuído a óxidos de cobalto depositados nos canais ou cavidades do zeólito [210]. O pico em aproximadamente 993 K [211], comumente atribuído à redução dos íons Co(II) em sítios de troca iônica, não foi observado. Para Co-MCM-22, a análise quantitativa de TPR revela apenas uma espécie de cobalto

dominante: CoO. A razão $H_2/Co = 1,03$ está em boa concordância com a esperada pela equação 16:



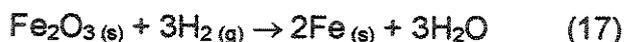
onde $H_2/Co = 1$.

A formação de óxidos no catalisador Co-MCM-22 não é completamente indesejável, mas íons Co(II) isolados em sítios de troca iônica mostraram-se mais ativos na decomposição de N_2O do que o respectivo óxido suportado [212].

Tabela 13: Análise quantitativa da redução termoprogramada dos catalisadores MCM-22.

Amostra	H_2/M^{n+}	Picos (K)	Concentração Relativa (%)
C	0,76	463	13,5
		523	86,5
D	1,03	623	100
E	1,49	622	100

Para o catalisador Fe-MCM-22 observou-se apenas um pico largo, entre 498 e 998 K, com um máximo em 622 K, sugerindo formação de Fe_2O_3 dentro dos canais e cavidades do MCM-22 [213]. Esta atribuição é confirmada pela razão $H_2/Fe = 1,49$, que está em boa concordância com a estequiometria da equação 17:



onde a razão $H_2/Fe = 1,5$.

A largura do pico pode ser explicada levando em consideração uma redução em múltiplas etapas: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ e/ou o tamanho das partículas de Fe_2O_3 e sua dispersão na matriz zeolítica [214]. Os dados quantitativos na Tabela 13 confirmam a presença de Fe_2O_3 , que deve ser a espécie majoritária nesta amostra.

Para Fe-ZSM-5, Chen e Sachtler [215] observaram dois tipos de redução, a depender do método de preparação do material: i) um pico de redução entre 583 e 703 K, para amostras preparadas trocando Fe(II) no zeólito ZSM-5 usando $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e para amostras preparadas por deposição química de vapores de $FeCl_3$; ii) um pico em aproximadamente 803 K, para amostras preparadas trocando Fe(II) no ZSM-5 usando

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como precursor. A redução “i” foi atribuída a $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$, enquanto a redução “ii” foi atribuída a partículas de óxido de ferro. Espécies catiônicas oligoméricas, $[(\text{OH})\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}(\text{OH})]$, também foram propostas.

Para uma amostra Fe-ZSM-5 preparada usando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como precursor na troca iônica, como relatado neste trabalho, Joyner e Stockenhuber [216] não observaram nenhuma redução, nem mesmo a 1248 K sob hidrogênio, devido à formação de clusters de óxido de ferro, cujas estruturas são similares à da ferredoxina II, Fe_3S_4 , como demonstrado por EXAFS.

Por outro lado, para um catalisador modelo Fe_2O_3 suportado em ZSM-5, Voskoboinikov *et al.* [217] observaram dois picos de redução: i) um pico em 653 K, devido à redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 ; ii) um pico largo, centrado em 973 K, indicando redução de Fe_3O_4 para ferro metálico. Este resultado é semelhante aos encontrados neste trabalho para a amostra Fe-MCM-22.

O ZSM-5 pode ser utilizado como um modelo aproximado em relação ao zeólito MCM-22, tendo em vista as similaridades do sistema de canais bidimensionais sinusoidais encontrados nos dois zeólitos. As diferenças entre os perfis de redução observados para Fe-MCM-22 e Fe-ZSM-5 podem ser atribuídas a um dos seguintes fatores: a. diferenças estruturais (MWW vs. MFI); b. dependência dos precursores de ferro usados na troca iônica, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; diferentes tratamentos à que as amostras foram submetidas (calcinação e pré-tratamento antes do TPR). Para as amostras preparadas aqui estes procedimentos foram conduzidos em atmosfera de oxigênio.

4.3.2. Testes catalíticos: Decomposição de Óxido Nitroso (N_2O)

Os resultados dos testes catalíticos na decomposição de óxido nitroso (N_2O) são mostrados na Figura 48.

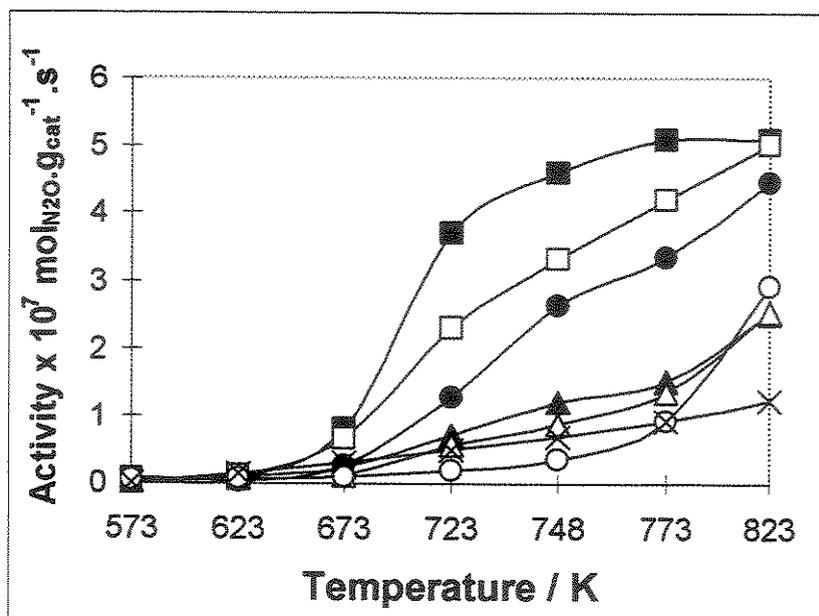


Figura 48: Curvas de atividade versus temperatura na decomposição de N_2O , na ausência e na presença de oxigênio. GHSV = 45000 h^{-1} , 0,5% N_2O e 7% O_2 em hélio. ■, N_2O sobre Cu-MCM-22; □, $N_2O + O_2$ sobre Cu-MCM-22; ▲, N_2O sobre Co-MCM-22; △, $N_2O + O_2$ sobre Co-MCM-22; ●, N_2O sobre Fe-MCM-22; ○, $N_2O + O_2$ sobre Fe-MCM-22; ×, N_2O sobre Na-MCM-22.

A comparação das atividades a 723 K revela que o catalisador mais ativo foi o Cu-MCM-22, apresentando 73% de conversão de N_2O ($3,70 \times 10^{-7} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). O catalisador Fe-MCM-22 alcançou 25% de conversão ($1,27 \times 10^{-7} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), enquanto o catalisador Co-MCM-22 atingiu apenas 14% de conversão ($7,0 \times 10^{-8} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Nas mesmas condições, o catalisador Cu-ZSM-5, com teor de cobre compatível ao do catalisador Cu-MCM-22, apresenta máxima conversão de N_2O [173].

A atividade do Cu-MCM-22 na decomposição de óxido nitroso aumenta com a temperatura atingindo $5,09 \cdot 10^{-7} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (100% de conversão) a 773 K. Nitrogênio e oxigênio são liberados estequiometricamente em toda a faixa de temperaturas investigada.

Embora ambos os zeólitos possuam semelhanças em suas estruturas, Wasowicz *et al.* [53] mostraram por ESR que apenas um dos 4 sítios de troca iônica propostos para Cu-MCM-22 encontra-se nos canais sinusoidais de 10 membros. Os outros três sítios são localizados dentro da cavidade MWW, que se parecem mais com

aqueles encontrados em zeólitos faujasíticos [52]. Como Cu-Y não é tão ativo quanto Cu-ZSM-5 na decomposição de N₂O [173], a atividade de Cu-MCM-22 parece ser uma combinação de diferentes atividades em sítios diferentes.

O Co-MCM-22 foi menos ativo que o Cu-MCM-22. A conversão de N₂O aumentou até 49% ($2,51 \cdot 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) em 823 K, que é uma atividade muito baixa quando comparada com o Co-ZSM-5 com o mesmo teor de cobalto ($\approx 1\%$), que é altamente ativo na decomposição de N₂O [212]. Estes resultados podem ser explicados pela presença de CoO no Co-MCM-22 em vez de íons Co(II) em sítios de troca. A atividade de Co-MCM-22, entretanto, é melhor que a observada para catalisadores de óxido de cobalto suportados.

A atividade incomum observada para Na-MCM-22, a qual apresenta uma conversão de 24% a 823 K ($1,22 \cdot 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), foi atribuída às impurezas de Fe(III), como mostrado na Tabela 12. Como o conteúdo de ferro decresce como resultado da troca iônica (amostra B para amostra D), é possível sugerir que o ferro contaminante está presente na forma de cátions trocados. Foi demonstrado que o ferro é ativo na decomposição de N₂O tanto como cátions de compensação, quanto isomorficamente incorporado na rede de zeólitos ZSM-5 [218].

Fe-MCM-22 apresentou alta atividade na decomposição de óxido nitroso, como sugerido pelas impurezas de ferro no zeólito Na-MCM-22, alcançando 88% de conversão ($4,46 \cdot 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a 823 K. O comportamento do catalisador Fe-MCM-22 é intermediário entre aqueles observados para Co- e Cu-MCM-22.

O efeito do excesso de oxigênio sobre a atividade dos catalisadores Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição do N₂O também é mostrado na Figura 48. O Cu-MCM-22 mostrou uma inibição por O₂ fortemente dependente da temperatura. A máxima inibição (27,5%) foi observada a 723 K, que pode ser a temperatura de dessorção de O₂ neste material. A 823 K a inibição não é eficiente e o catalisador atinge 100% de conversão.

O Co-MCM-22, contudo, não é sensível à presença de oxigênio. A máxima diminuição na conversão observada para Co-MCM-22 foi de 6% a 748 K. A insensibilidade à presença de oxigênio já havia sido observada para catalisadores Co-ZSM-5 [146, 212, 219].

A decomposição de óxido nitroso sobre Fe-MCM-22 foi fortemente inibida por oxigênio até 823 K. Nesta temperatura o catalisador alcançou 57% de conversão ($2,92 \cdot 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), o que indica um decréscimo de 30% na atividade quando comparada a do catalisador operando na ausência de oxigênio. A baixa tolerância à presença de oxigênio, observada para o Fe-MCM-22, provavelmente está relacionada ao estado de oxidação do ferro neste catalisador, uma vez que o precursor era um sal de ferro(III). Neste caso, o mecanismo proposto para a decomposição de N_2O [146], cuja primeira etapa seria a adsorção oxidativa da molécula de N_2O , estaria desfavorecido pelo alto número de oxidação dos cátions Fe(III). A presença de espécies tipo óxido também são responsáveis por este comportamento, uma vez que catalisadores óxidos geralmente apresentam forte inibição na presença de oxigênio, que inibe a dessorção do oxigênio superficial resultante da decomposição da molécula de N_2O .

A tolerância a oxigênio de Co- e Cu-MCM-22 está em boa concordância com as observadas previamente para catalisadores ZSM-5 [146, 212]. Por outro lado, Fe-MCM-22 apresentou um comportamento muito diferente, mostrando forte inibição, enquanto catalisadores Fe-ZSM-5 são insensíveis ou levemente promovidos pela presença de O_2 nesta reação [177, 218, 219].

A inibição por oxigênio observada por Fe-MCM-22 durante a decomposição de N_2O foi investigada por ESR. Os espectros coletados para esta amostra antes e depois do teste catalítico em presença de oxigênio são mostrados na Figura 49.

Um valor de g isotrópico $\approx 2,4$ para a amostra Na-MCM-22, indica que a contaminação detectada na análise elementar é essencialmente óxido de ferro(III) ou oxidróxido de ferro(III) [220], mas íons Fe(II) em sítios de troca não podem ser descartados, já que eles são invisíveis ao ESR nas condições estudadas.

O espectro da amostra Fe-MCM-22 indica que há pelo menos duas espécies de ferro(III) ($g \approx 2,1$ e $g \approx 2,7$) em um ambiente altamente simétrico. Estas espécies podem ser íons Fe(III) hidratados em posições de compensação de carga e/ou óxido de ferro (III), o que está em boa concordância com os resultados derivados das demais técnicas de caracterização.

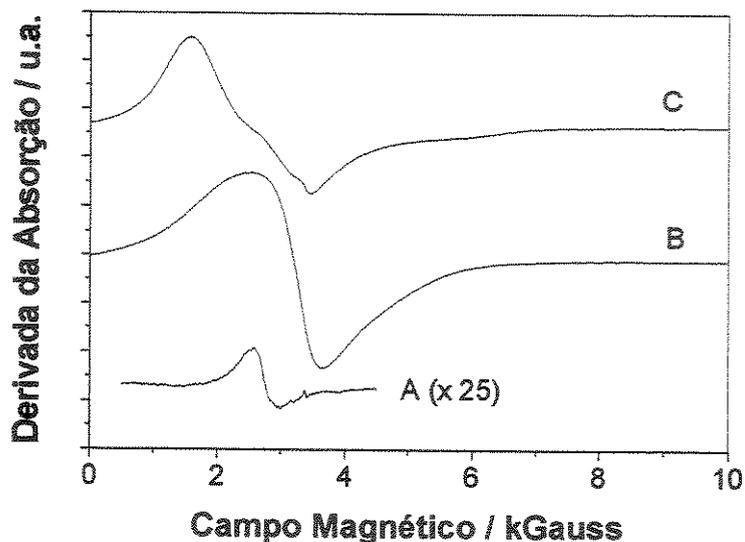


Figura 49: Espectro ESR para as amostras: A. Na-MCM-22 calcinada; B. Fe-MCM-22 antes do teste e C. Fe-MCM-22 depois do teste catalítico em presença de N_2O .

O espectro da amostra Fe-MCM-22 após o teste catalítico em presença de oxigênio apresenta os mesmos dois valores de tensor g foram observados: $g \approx 2,1$ e $g \approx 2,7$, mas a proporção relativa entre os sinais foi profundamente alterada. As mudanças indicam que o óxido de ferro(III) se torna mais favorável que os íons Fe(III), ou ainda que, durante a decomposição de N_2O na presença de excesso de oxigênio, parte das espécies altamente simétricas de ferro(III) se tornam distorcidas. A hipótese de que as espécies de ferro seriam óxido de ferro(III) disperso ao longo da matriz zeolítica poderia explicar facilmente a forte inibição observada para Fe-MCM-22. É também possível que os sítios distorcidos sejam menos ativos que os altamente simétricos.

4.4. CATALISADORES Cu-MCM-22

Tomando como ponto de partida os resultados anteriores, percebeu-se que o catalisador mais promissor foi o Cu-MCM-22. Embora seja muito sensível à presença de excesso de oxigênio na carga reacional, mesmo nestas condições Cu-MCM-22 é mais ativo que o catalisador Co-MCM-22, que é praticamente insensível à presença de

oxigênio, e que o catalisador Fe-MCM-22, que é fortemente inibido devido à formação de Fe_2O_3 . Portanto, foram efetuados estudos mais aprofundados do catalisador Cu-MCM-22, visando entender o efeito do grau de troca iônica, da atmosfera (oxidante ou inerte) durante o pré-tratamento para eliminação do nitrato, e caracterizar os sítios de cobre presentes, a fim de correlacioná-los com o desempenho catalítico na decomposição de óxido nitroso (N_2O) e na decomposição de óxido nítrico (NO).

4.4.1. Preparação e Caracterização

A Tabela 14 mostra os resultados de análise elementar das amostras Cu-MCM-22 preparadas. Os números entre parênteses nos códigos das amostras indicam a percentagem de troca catiônica (%T.C.) nominal das amostras.

Tabela 14: Análise elementar e áreas específicas dos catalisadores Cu-MCM-22.

Amostra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (experimental)	%T.C.	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Célula Unitária
H-MCM-22	30	—	471	$\text{H}_{3,29}\text{Na}_{1,17}[\text{Al}_{4,46}\text{Si}_{67,54}\text{O}_{144}]$
Cu(50)-MCM-22	34	68	472	$\text{Na}_{1,27}\text{Cu}_{1,40}[\text{Al}_{4,07}\text{Si}_{67,93}\text{O}_{144}]$
Cu(100)-MCM-22	33	127	436	$\text{Cu}_{2,04}[\text{Al}_{4,08}\text{Si}_{67,92}\text{O}_{144}].0,275\text{CuO}$
Cu(150)-MCM-22	30	141	421	$\text{Cu}_{2,27}[\text{Al}_{4,54}\text{Si}_{67,46}\text{O}_{144}].0,47\text{CuO}$
Cu(200)-MCM-22	30	183	408	$\text{Cu}_{2,23}[\text{Al}_{4,46}\text{Si}_{67,54}\text{O}_{144}].0,92\text{CuO}$

Os resultados de análise elementar indicam que os níveis de troca iônica obtidos (%T.C.) são aproximadamente os desejados. Para as amostras Cu(50)- e Cu(100)-MCM-22 os níveis de troca iônica encontrados são um pouco superiores aos desejados, o que pode ser consequência de uma remoção parcial de alumínio octaédrico da amostra durante a etapa de troca iônica com íons Na^+ , como discutido anteriormente por NMR de ^{27}Al [183]. As razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para estas duas amostras, um pouco superiores a 30 (que é o valor para a amostra de partida, H-MCM-22), corroboram este fato experimental.

A Tabela 14 também mostra que a área específica determinada pelo método BET diminui com o aumento do nível de troca nas amostras. Este decréscimo parece indicar que houve um parcial bloqueio dos sistemas porosos do MCM-22. Para catalisadores excessivamente trocados, isto pode ser devido à formação de óxidos de

cobre no interior dos canais ou cavidades na estrutura MWW, durante a etapa de decomposição térmica do nitrato. Para confirmar esta suposição foram coletados os difratogramas de raios-X, que são mostrados na Figura 50.

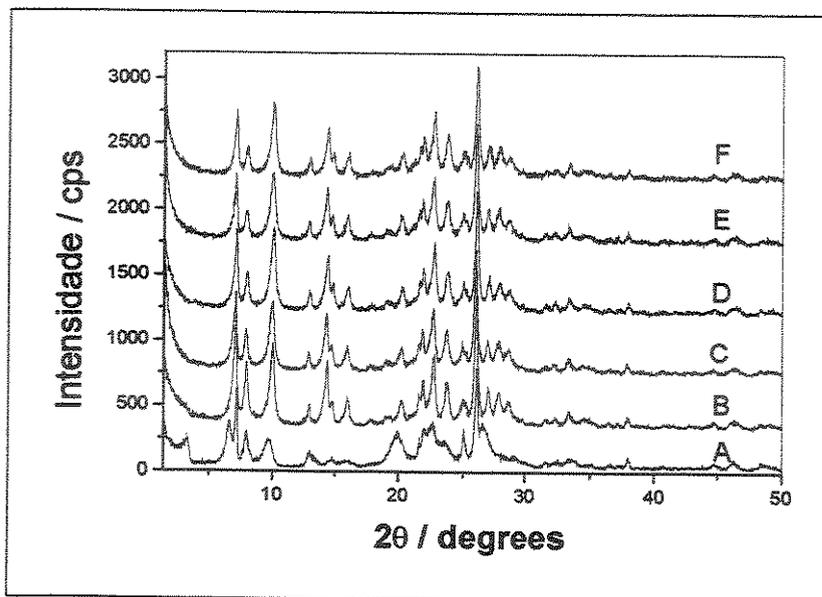


Figura 50: Difratogramas de raios-X das amostras Cu-MCM-22: A. MCM-22 recém-sintetizada; B. MCM-22 calcinada; C. Cu(50)-MCM-22; D. Cu(100)-MCM-22; E. Cu(150)-MCM-22 e F. Cu(200)-MCM-22.

Os difratogramas correspondem exatamente ao perfil do zeólito MCM-22 recém-sintetizado (Figura 50.A), e calcinado (Figura 50.B a F) [14, 55]. Nenhum pico referente aos óxidos de cobre, CuO ou Cu₂O, foi observado, indicando que estas fases não se formaram ou que seus cristalitos são muito pequenos e bem dispersos na matriz do zeólito. Embora não estejam sendo mostrados na Figura 50, os difratogramas de raios-X das amostras tratadas em atmosfera inerte (argônio) são perfeitamente superponíveis aos das mesmas amostras, quando submetidas a tratamento térmico em atmosfera oxidante (oxigênio).

4.4.1.1. Redução Termoprogramada

Para caracterizar a natureza das espécies de cobre formadas na superfície dos canais e cavidades da estrutura MWW, foram realizados experimentos de redução

termoprogramada (TPR), cujos perfis encontram-se na Figura 51. Os perfis foram comparados ao obtido para o catalisador Cu(200)-ZSM-5, preparado por um procedimento padrão e trocado excessivamente com íons Cu^{2+} , exatamente como descrito para o zeólito MCM-22 [185, 186].

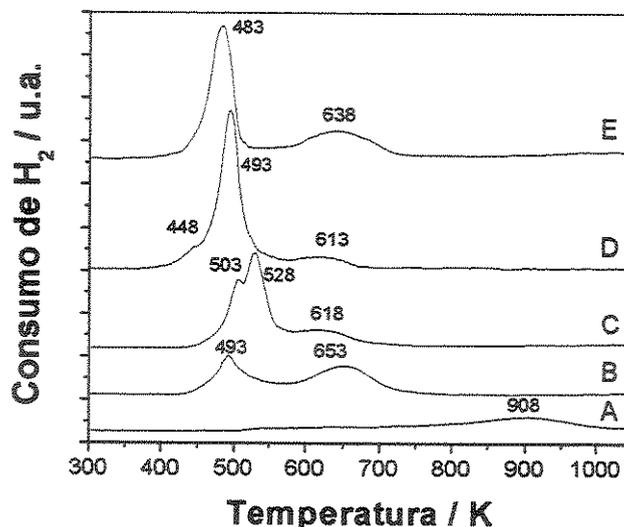


Figura 51: Perfis de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores Cu-MCM-22, tratados a 773 K sob argônio: A. Cu(50)-MCM-22; B. Cu(100)-MCM-22; C. Cu(150)-MCM-22; D. Cu(200)-MCM-22 e E. Cu(200)-ZSM-5.

Usando uma análise qualitativa e comparativa dos perfis mostrados na Figura 51 (A a D) com o perfil de TPR para o catalisador Cu-ZSM-5, Figura 51.E [208], é possível concluir que as espécies redutíveis encontradas nos catalisadores Cu-MCM-22 são:

i) Espécies tipo óxido de cobre, depositadas nos canais e/ou cavidades do zeólito MCM-22, cuja temperatura de redução é de aproximadamente 448 K.

ii) Espécies catiônicas oligoméricas, tais como $[\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}]^{2+}$ ou $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^+$ [169], previamente identificadas com base em outras técnicas de caracterização, que reduzem na faixa de temperatura de 473 a 573 K. Para o catalisador Cu(200)-ZSM-5 observa-se um único pico em 483 K, assim como nos catalisadores Cu(50)-MCM-22, Cu(100)-MCM-22 e Cu(200)-MCM-22, embora neste caso a temperatura tenha sido deslocada para temperaturas superiores. Já para o catalisador Cu(150)-MCM-22, observam-se dois picos nesta região: um em 503 K e outro em 528 K. Estes picos

podem ser atribuídos às diferentes localizações das espécies catiônicas oligoméricas na estrutura do zeólito MCM-22, ou seja, nas cavidades de 12 membros, onde a redução deve ocorrer com maior facilidade, ou nos canais sinusoidais bidimensionais, onde a redução deve ser um pouco mais difícil, respectivamente. Admitindo esta atribuição, a amostra Cu(200)-MCM-22 apresenta apenas o pico em 493 K, ou seja, seria mais rica em espécies catiônicas oligoméricas no interior da cavidade MWW;

iii) Íons Cu^{2+} isolados em sítios de troca, cuja temperatura de redução varia de 613 a 653 K. No zeólito Cu(200)-ZSM-5 este pico ocorre em 638 K, enquanto nas amostras de Cu-MCM-22 o pico desloca-se de 653, na amostra com 127% de troca, para 613 K na amostra com 183% de troca iônica. Ou seja, quanto maior o teor de cobre trocado no zeólito MCM-22, mais fácil se torna a redução do íon Cu^{2+} .

iv) Na amostra com 68% de troca, Cu(50)-MCM-22 se observa um outro pico de redução centrado em 908 K. Para que a redução dos íons Cu^{2+} estivesse ocorrendo em temperatura tão alta, seria necessário supor que o sítio de troca a que se refere estivesse inacessível. Analisando os possíveis sítios de troca iônica, propostos por Prakash e Kevan [52] para a estrutura MWW, seria lógico concluir que este pico refere-se a íons Cu^{2+} que migraram para o sítio SII ou SI, que se encontram, respectivamente, na face ou no interior dos prismas hexagonais, que conectam duas cavidades MWW (Figura 15).

O perfil de redução da amostra Cu(200)-MCM-22 (Figura 51.D), com 183% de troca iônica, é semelhante ao da amostra Cu-AJ005-01 (Figura 47.C), com 194% de troca iônica, com exceção da ausência dos íons Cu^{2+} isolados e da maior quantidade de íons cobre na forma de óxido de cobre (448 K) na amostra Cu-AJ005-01.

Além disso, as temperaturas de redução das espécies tipo óxido de cobre e espécies catiônicas oligoméricas são levemente menores nos casos das amostras tratadas em argônio para eliminação dos íons nitrato, do que na amostra calcinada. Este resultado sugere que o tipo de atmosfera utilizada durante a etapa de tratamento térmico para eliminação do nitrato afeta a redutibilidade e, provavelmente, a distribuição das espécies de cobre presentes. Portanto os perfis de redução das amostras Cu-MCM-22 tratadas em atmosfera de oxigênio foram coletados (Figura 52) e comparados aos das amostras tratadas em atmosfera de argônio (Figura 51).

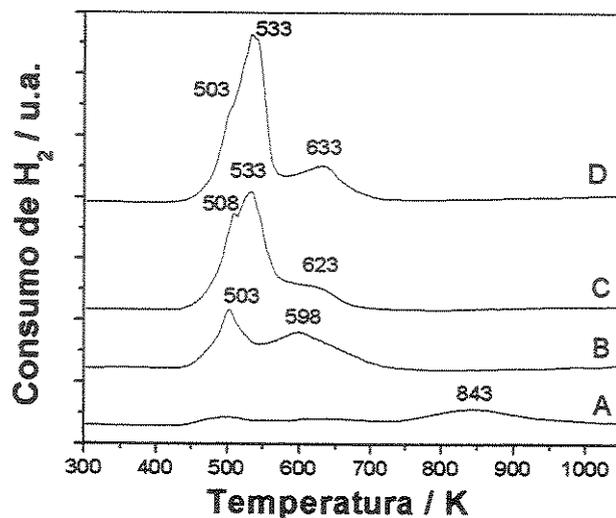


Figura 52: Perfis de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores Cu-MCM-22, tratados a 773 K sob oxigênio: A. Cu(50)-MCM-22; B. Cu(100)-MCM-22; C. Cu(150)-MCM-22 e D. Cu(200)-MCM-22.

A interpretação dos perfis de redução na Figura 52 seguiu o mesmo raciocínio utilizado para a atribuição das espécies de cobre presentes nos catalisadores tratados em argônio. Contudo, observa-se que as espécies catiônicas oligoméricas nos catalisadores tratados em oxigênio reduzem-se em temperaturas superiores às das amostras tratadas em atmosfera de argônio. Observam-se dois picos: um em 503 K, relativo à redução das espécies catiônicas oligoméricas localizadas nas cavidades MWW, e outro em aproximadamente 533 K, relativo à redução das espécies catiônicas oligoméricas nos canais senoidais bidimensionais de 10 membros.

Os íons Cu^{2+} isolados em sítios de troca acessíveis reduzem-se na mesma região de temperatura que os das amostras tratadas sob argônio (Figura 51), mas à medida que o grau de troca iônica aumenta observa-se um deslocamento deste pico para temperaturas mais altas (Figura 52.B a D), que é exatamente o comportamento oposto ao observado para as amostras tratadas em argônio. Para a amostra Cu(50)-MCM-22 os sinais referentes às espécies catiônicas oligoméricas e íons Cu(II) isolados já se insinuam, mas o pico a alta temperatura (843 K) ocorre em temperatura levemente inferior à observada para a amostra tratada em argônio, sugerindo que este sítio esteja mais acessível que aquele.

Como dito anteriormente, para que a redução dos íons Cu^{2+} estivesse ocorrendo em temperaturas tão altas, seria necessário supor que estes sítios de troca a que se referem estes picos de redução estivessem em posições pouco acessíveis da estrutura MWW. Uma hipótese plausível seria que o tratamento térmico sob atmosfera inerte provocaria a migração dos íons Cu^{2+} para sítios SI, ocluídos no interior do prisma hexagonal e, portanto, mais inacessíveis, enquanto no tratamento em atmosfera de oxigênio os íons Cu^{2+} prefeririam sítios SII, na face dos anéis de 6 membros, que constituem as faces do prisma hexagonal. Outras provas experimentais serão necessárias para confirmar esta atribuição.

A Tabela 15 traz as razões H_2/Cu obtidas pela quantificação dos perfis de TPR. A superposição dos picos de redução, especialmente na região das espécies catiônicas oligoméricas de cobre, dificulta prever a distribuição das espécies nos catalisadores Cu-MCM-22, mas as razões molares H_2/Cu dão uma idéia da distribuição dos íons Cu(I) e Cu(II).

Tabela 15: Análise quantitativa da redução termoprogramada dos catalisadores Cu-MCM-22 tratados em diferentes atmosferas.

Amostra	Razão molar H_2/Cu
Cu(50)-MCM-22/Ar	0,83
Cu(100)-MCM-22/Ar	0,70
Cu(150)-MCM-22/Ar	0,63
Cu(200)-MCM-22/Ar	0,66
Cu(50)-MCM-22/ O_2	0,83
Cu(100)-MCM-22/ O_2	0,88
Cu(150)-MCM-22/ O_2	0,85
Cu(200)-MCM-22/ O_2	0,88

A análise das razões molares H_2/Cu para todas as amostras apresentam valores intermediários entre 0,5 e 1,0, indicando que uma fração dos íons cobre está no estado de oxidação +1. A formação de Cu(I) se deve à presença de espécies catiônicas

oligoméricas, $(\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu})^{2+}$, que segundo Iwamoto [221, 222] são capazes de sofrer auto-redução, segundo a equação 18.



Nas amostras tratadas em argônio observa-se também uma diminuição da razão H_2/Cu com o aumento do grau de troca iônica, até 141% de troca, Cu(150)-MCM-22. A amostra com 183% de troca, Cu(200)-MCM-22, deve ter praticamente a mesma proporção entre íons Cu(I) e Cu(II), já que não se observam diferenças significativas na razão H_2/Cu .

Por outro lado, nas amostras tratadas em atmosfera de oxigênio o valor de razão molar H_2/Cu é praticamente invariável com o grau de troca iônica, sugerindo que a proporção entre Cu(I) e Cu(II) é mais homogênea neste caso.

As diferenças entre as amostras tratadas sob argônio e as tratadas sob oxigênio podem ser entendidas se considerarmos que a atmosfera oxidante desfavorece a reação da equação 17, logo uma menor quantidade de íons Cu(I) se forma por auto-redução.

4.4.2. Caracterização Espectroscópica dos Catalisadores Cu-MCM-22

4.4.2.1. Adsorção de CO a temperatura ambiente

A adsorção de CO a temperatura ambiente sobre a amostra Cu(200)-MCM-22, calcinada em atmosfera oxidante para eliminação do nitrato e tratada a vácuo por 4h a 500 é mostrada na Figura 53.

A adsorção de CO em altas pressões (Figura 53, curva 1) levou à formação de duas bandas largas em 2178 e 2151 cm^{-1} , que decresceram com a evacuação da amostra até quase desaparecer (Figura 53, curva 14). Nesta situação, observou-se simultaneamente a formação de uma nova banda larga, centrada em 2158 cm^{-1} , que é estável mesmo em condições de alto vácuo. Esta banda é altamente assimétrica na região de baixos números de onda, 2150 – 2125 cm^{-1} , sugerindo que mais de uma espécie contribui para esta absorção.

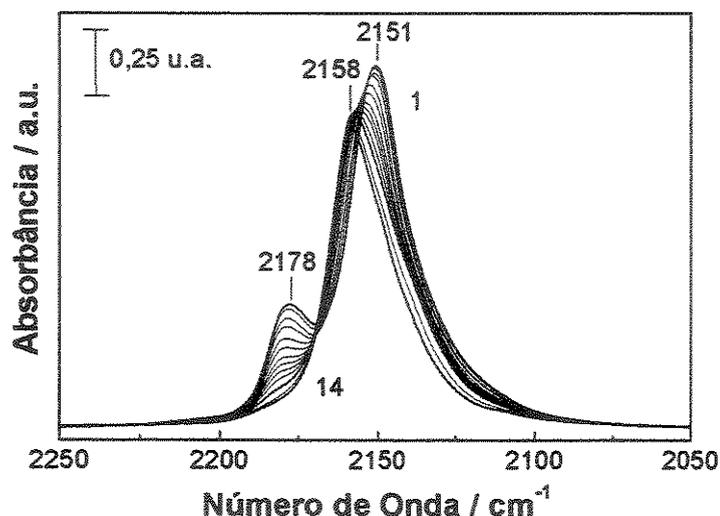


Figura 53: Espectros na região do infravermelho de CO adsorvido a temperatura ambiente sobre a amostra Cu(200)-MCM-22 tratada em O₂ (curva 1, p_{CO} = 35 Torr, curva 14, sob vácuo, pressão residual = 1,0 × 10⁻⁴ Torr).

As bandas em 2178 e 2151 cm⁻¹ são devidas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico de complexos dicarbonílicos em íons Cu^I, Cu^I(CO)₂, enquanto a banda em 2158 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento dos complexos monocarbonílicos, Cu^I(CO). A evolução das bandas em 2178 e 2151 cm⁻¹ com o decréscimo da pressão de CO indica que a conversão de Cu^I(CO)₂ em Cu^I(CO) ocorre dentro dos canais e cavidades da Cu-MCM-22. Resultados similares foram obtidos com catalisadores Cu-ZSM-5 preparados por reação em estado sólido com CuCl [223] e para Cu-ZSM-5 preparado por procedimentos de troca iônica convencional com acetato de cobre(II) em diferentes níveis de troca [224, 225].

A fim de explicar a origem da assimetria na banda em 2158 cm⁻¹ em Cu(200)-MCM-22, é importante ressaltar que no catalisador Cu-ZSM-5, além desta banda também foi encontrado um ombro em 2135 cm⁻¹ [226], que foi atribuído a CO adsorvido em íons Cu(I) em diferentes coordenações na estrutura MFI [227]. Além disso, no caso do zeólito Cu-Y, foi mostrado que a adsorção de CO em diferentes sítios resulta em bandas distintas em aproximadamente 2135, 2145 e 2160 cm⁻¹ [226, 228, 229].

Embora pelo menos quatro sítios distintos tenham sido propostos para o zeólito Cu-MCM-22 [53], não foi possível observar bandas distintas nos espectros de CO adsorvido, mas apenas a assimetria na região de baixos números de onda na banda em 2158 cm^{-1} , o que pode ser o resultado da combinação das absorções dos sítios individualmente. Por outro lado, este comportamento também pode ser atribuído à grande quantidade de cobre presente em Cu(200)-MCM-22.

A Figura 54 mostra uma comparação entre os espectros obtidos após adsorção de CO e evacuação sobre os catalisadores com diferentes níveis de troca iônica, tratados em oxigênio.

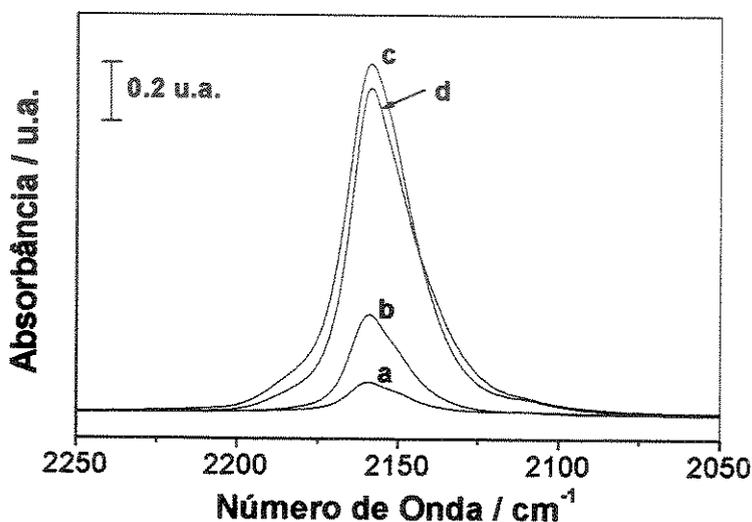


Figura 54: Espectros na região do infravermelho obtidos após adsorção de CO ($p = 35$ Torr) e evacuação (pressão residual = $1,0 \times 10^{-4}$ Torr) nos catalisadores Cu-MCM-22 com diferentes teores de cobre, tratados em oxigênio: a. Cu(50); b. Cu(100); c. Cu(150) e d. Cu(200)-MCM-22.

Como pode ser observado nos espectros da Figura 54, no espectro da amostra Cu(50)-MCM-22 (curva a) é possível distinguir uma contribuição em 2150 cm^{-1} , sugerindo que talvez existam pelo menos dois diferentes sítios de Cu(I) na estrutura MWW (que denominaremos sítios A e B, respectivamente). Quanto à assimetria em torno de 2130 cm^{-1} no espectro da amostra Cu(200)-MCM-22, ela é sempre mais pronunciada nos espectros dos catalisadores com níveis de troca maiores, sugerindo a

presença de íons cobre em pequenos agregados oxídicos (espécies catiônicas oligoméricas ou na forma de espécies tipo óxido), que foram identificadas por TPR. Para catalisadores do tipo CuO suportados, observou-se uma banda em 2110 cm^{-1} , referente ao estiramento de CO adsorvido sobre espécies CuO [230], o que reforça a atribuição desta assimetria como devida a contribuição de espécies oxídicas.

Como dito anteriormente estas espécies oxídicas também estão presentes no catalisador Cu-ZSM-5, que é muito ativo na decomposição dos óxidos nitroso e nítrico, sugerindo que o MCM-22 também o seja. Para as amostras Cu-ZSM-5 excessivamente trocadas foi observado que a atividade na decomposição de NO cresce, mas somente até níveis de troca iônica de aproximadamente 200% [231, 232, 233]. Isto porque acima deste valor, as espécies tipo óxido são mais favorecidas em relação às aquelas do tipo catiônica e são estas últimas que podem sofrer auto-redução [221, 222].

Outro aspecto interessante é que as amostras Cu(150)-MCM-22 e Cu(200)-MCM-22 apresentam quase a mesma quantidade de íons Cu(I), sugerindo que a quantidade de íons Cu(I) geradas por auto-redução em vácuo seja dependente da concentração de cobre nas amostras. Este resultado é coerente com as razões molares H_2/Cu encontradas por TPR (Tabela 14).

A comparação entre os catalisadores Cu(200)-MCM-22 tratados em oxigênio e em argônio encontra-se na Figura 55.

Observa-se que o tratamento térmico em atmosfera oxidante provoca um aumento na assimetria da banda em 2158 cm^{-1} , indicando que a quantidade das espécies oxídicas aumentou. O confronto deste resultado com os perfis de redução termoprogramada dos catalisadores Cu(200)-MCM-22 tratados com argônio e com oxigênio, sugerem que definitivamente são as espécies catiônicas oligoméricas as responsáveis pela assimetria desta banda, uma vez que a amostra tratada em argônio tem uma maior quantidade de espécies tipo óxido depositadas nos canais e cavidades da estrutura MWW que a amostra tratada em oxigênio, enquanto esta tem uma maior contribuição das espécies catiônicas oligoméricas.

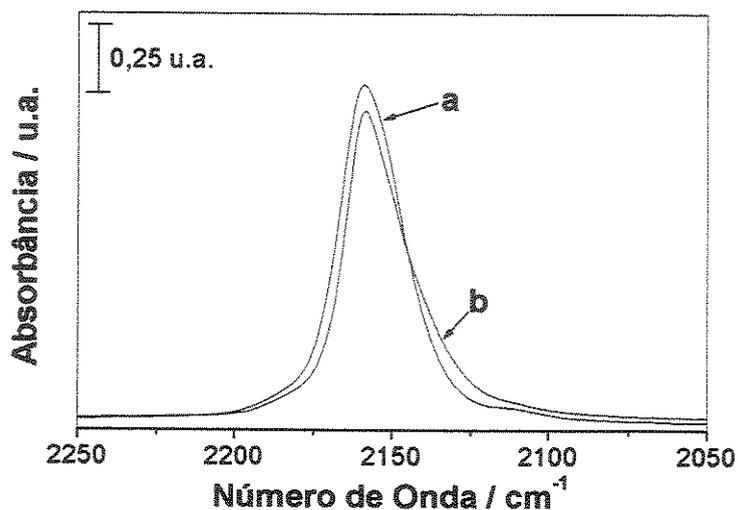


Figura 55: Espectros na região do infravermelho obtidos após adsorção de CO ($p = 35$ Torr) e evacuação (pressão residual = $1,0 \times 10^{-4}$ Torr) nos catalisadores Cu(200)-MCM-22 tratados em diferentes atmosferas: a. argônio e b.oxigênio.

Todas as atribuições das espécies carbonílicas formadas pela adsorção de CO na superfície do zeólito Cu-MCM-22 são mostradas na Tabela 16.

Tabela 16: Absorções na região do infravermelho dos complexos carbonílicos formados por adsorção de CO na temperatura ambiente sobre as amostras Cu-MCM-22.

bandas / cm^{-1}	Atribuição
2158	$\text{Cu}^I - \text{CO}$, complexo monocarbonílico (íons cobre isolados – sítio A)
2178	$\text{Cu}^I - (\text{CO})_2$, complexos dicarbonílicos (estiramento simétrico)
2151	$\text{Cu}^I - (\text{CO})_2$, complexos dicarbonílicos (estiramento assimétrico)
≈ 2150	$\text{Cu}^I - \text{CO}$, complexo monocarbonílico (íons cobre isolados – sítio B)
≈ 2130	$\text{Cu}^I - \text{CO}$, complexos monocarbonílicos (em agregados oxidicos)

4.4.2.2. Adsorção de NO a temperatura ambiente

A adsorção de NO a temperatura ambiente sobre a amostra Cu(200)-MCM-22, pré-tratada em oxigênio, foi realizada em pressões crescentes de NO e os espectros são mostrados na Figura 56.

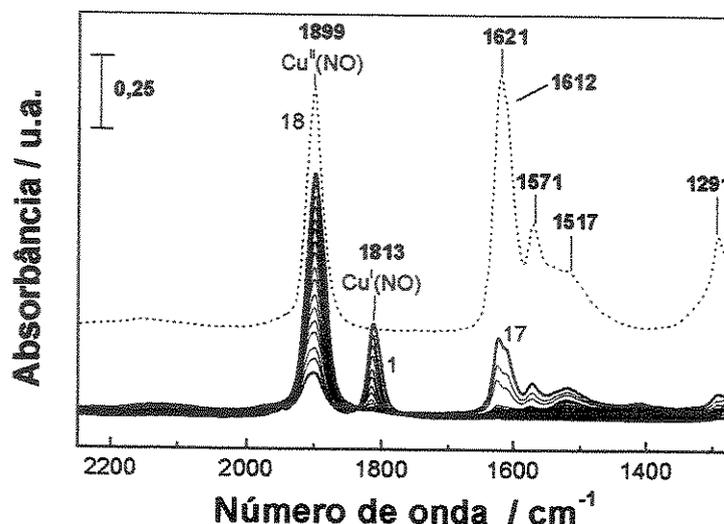


Figura 56: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido em Cu(200)-MCM-22, tratado em O₂, na temperatura ambiente, de 0,05 Torr (curva 1) a 10 Torr (curva 17), e depois de 45 min de contato (curva 18).

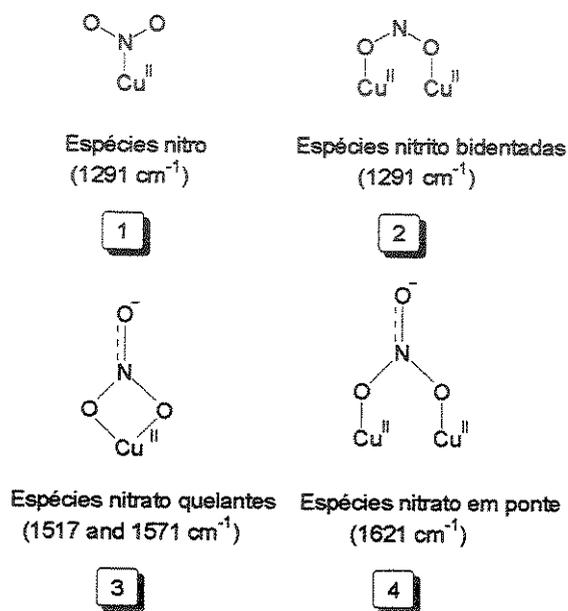
Em baixas dosagens de NO (0,05 Torr, curva 1) duas bandas principais foram observadas em 1813 e 1899 cm⁻¹, esta última com um ombro em 1908 cm⁻¹ (Figura 56, curva 1). A banda em 1813 cm⁻¹ é comumente atribuída ao estiramento dos complexos mononitrosílicos em cobre(I) e a banda em altas frequências (1908 – 1899 cm⁻¹) está na região onde os complexos mononitrosílicos de cobre(II) absorvem [226, 234, 235].

À medida que a pressão de NO aumenta, a banda em 1813 cm⁻¹ dos complexos Cu^I – NO decresce em intensidade, enquanto a banda relativa às espécies Cu^{II} – NO aumenta, sendo que a banda em 1899 cm⁻¹ cresce mais pronunciadamente do que a banda em 1908 cm⁻¹.

O experimento mostra claramente que não apenas ocorre uma completa conversão de Cu^I – NO em Cu^{II} – NO, mas também que dois sítios distintos de Cu(II)

estão presentes, quer sejam duas diferentes localizações na estrutura MWW ou diferentes coordenações dos íons cobre. Notavelmente, uma fração de íons Cu(II) já é observada após a adsorção de NO em baixas pressões, embora a maioria dos íons cobre estejam no estado monovalente, como resultado da auto-redução em vácuo a 500°C [169].

Simultaneamente à conversão de Cu(I) a Cu(II), observa-se a formação de uma família de bandas na região de 1650 a 1250 cm^{-1} , apenas em condições de altas pressões (pressões ≥ 5 Torr, Figura 56, curvas 15 a 17). Estas bandas estão relacionadas aos diferentes modos de vibração de complexos nitro, nitrito ou nitrato sobre íons Cu(II), conforme mostrado no *esquema I*.



Esquema I

É possível distinguir na região de 1650 – 1250 cm^{-1} pelo menos cinco bandas principais: em 1291 cm^{-1} , que pode ser atribuída a espécies nitro ou nitrito bidentado (*Esquema I*, estruturas 1 e 2) [236]; em 1517 e 1571 cm^{-1} , devido às espécies de nitrato quelantes (*Esquema I*, estrutura 3) e finalmente, uma banda forte em 1621 cm^{-1} , com um ombro em 1612 cm^{-1} , atribuídas a espécies de nitrato em ponte (*Esquema I*, estrutura 4) [237]. Observou-se também uma interconversão entre as bandas em 1621 e 1612 cm^{-1} , dependente da pressão de NO utilizada. Para elucidar a natureza das

espécies envolvidas nessa conversão seriam necessários experimentos adicionais, que estão além do escopo deste trabalho.

Finalmente, uma banda larga e fraca foi observada na região de 2150 – 2050 cm^{-1} , que é devido a espécies NO_2 adsorvidas [238].

4.4.2.2.1. Efeito do grau de troca iônica

A Figura 57 mostra os espectros na região do infravermelho de todas as amostras Cu-MCM-22, tratadas em oxigênio, após adsorção de NO em altas pressões (10 Torr) e 45 minutos de contato.

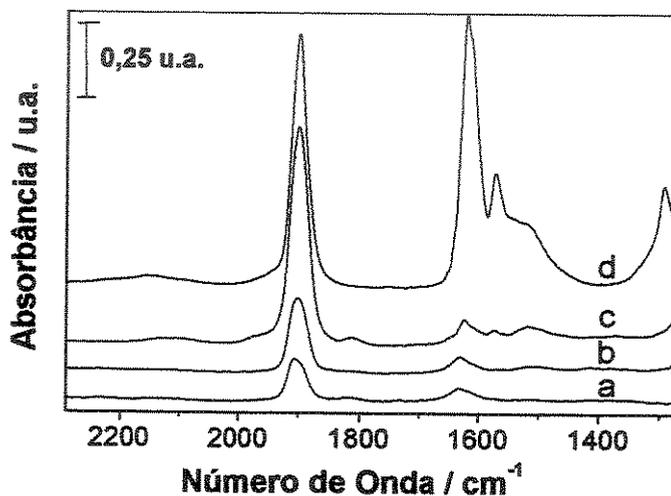


Figura 57: Espectros na região do infravermelho de todas as amostras Cu-MCM-22 após adsorção de NO em altas pressões (10 Torr) e 45 minutos de contato: a. Cu(50)-MCM-22; b. Cu(100)-MCM-22; c. Cu(150)-MCM-22 e d. Cu(200)-MCM-22.

As espécies formadas por adsorção de NO a temperatura ambiente sobre os catalisadores Cu-MCM-22 com níveis de troca iônica são praticamente as mesmas observadas para a amostra com 200% (Figura 57.d). Observa-se para todas as amostras a conversão de Cu(I) a Cu(II), com decréscimo da banda em 1812 cm^{-1} e simultâneo aumento da banda de 1908 – 1899 cm^{-1} . Apenas para a amostra Cu(150)-MCM-22 observa-se uma banda residual em 1812 cm^{-1} devido a complexos

mononitrosílicos em Cu(I), $\text{Cu}^I - \text{NO}$, que parecem ser melhor estabilizados que nas demais amostras (comparar com as razões molares H_2/Cu na Tabela 14).

A reatividade superficial de Cu-MCM-22 na formação de intermediários do tipo nitro, nitrito ou nitrato parece ser uma função do nível de troca iônica, uma vez que para as amostras com %T.C < 200% não se observa uma formação tão extensiva destas espécies com o tempo de contato. Para as amostras com 50 e 100% de troca iônica se observam apenas os nitratos em ponte (1621 e 1612 cm^{-1}) como espécies majoritárias. Para a amostra Cu(150)-MCM-22, por outro lado, já é possível distinguir as bandas referentes aos nitratos quelantes (1571 e 1517 cm^{-1}), das espécies nitro ou nitrito ligadas aos íons Cu(II) em 1291 cm^{-1} e também das espécies NO_2 na região de $2150 - 2050 \text{ cm}^{-1}$.

4.4.2.2.2. Efeito do pré-tratamento para eliminação dos íons nitrato

A influência da atmosfera durante a etapa da eliminação dos contra-íons foi estudada. Os experimentos de adsorção de NO monitorados por FTIR foram conduzidos sobre a amostra Cu(150)-MCM-22 tratada em argônio e os espectros encontram-se na Figura 58.

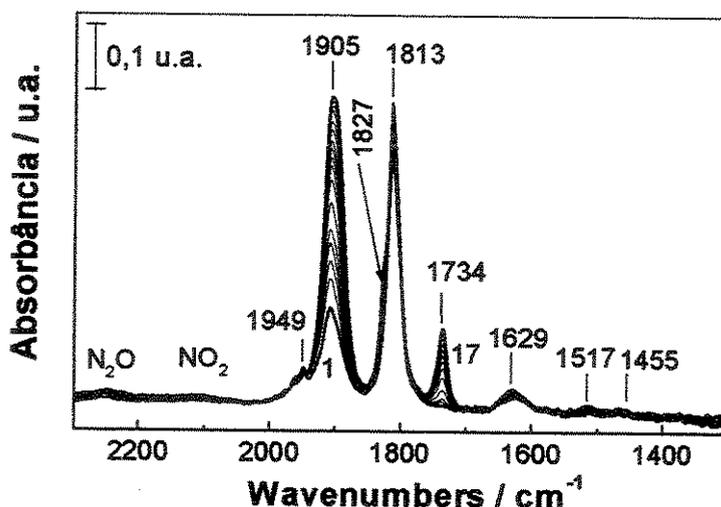


Figura 58: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido em Cu(150)-MCM-22 tratado em argônio, na temperatura ambiente, de 0,05 Torr (curva 1) a 10 Torr (curva 17).

Para a amostra Cu(150)-MCM-22, pré-tratada em argônio, é possível observar um comportamento diferente do descrito para as amostras tratadas em oxigênio. A banda em 1813 cm^{-1} , devido ao estiramento de espécies mononitrosílicas de cobre(I), é predominante em baixas pressões de NO (Figura 58, curva 1), mas a banda devido aos estiramento das espécies mononitrosílicas de cobre (II) já está presente em 1905 cm^{-1} , com um ombro em 1898 cm^{-1} , exatamente como observado nas amostras tratadas em oxigênio.

Um grupo de bandas fracas foi observado em 1949 , 1960 e 1975 cm^{-1} (estas duas últimas não foram indicadas na Figura 58). As duas primeiras bandas já estão presentes mesmo em baixas dosagens de NO, mas a última aumenta apenas com o aumento da pressão de NO.

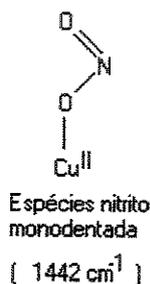
Para uma amostra de Cu-ZSM-5 com 81% de troca, Iwamoto *et al.* [239] detectaram uma banda em 1964 cm^{-1} , que foi tentativamente atribuída a espécies de cobre multinucleares. Jang *et al.* [235] também observaram uma contribuição na região de $1956 - 1960\text{ cm}^{-1}$, mas não fizeram nenhuma atribuição. Carvalho *et al.* [240] propuseram que a banda observada em 1950 cm^{-1} para uma amostra de Cu-ZSM-5 com 100% de troca, calcinada em ar sintético, seria devido à adsorção de NO sobre espécies catiônicas oligoméricas de cobre(II), tais como $[\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}]^{2+}$.

Uma análise detalhada dos espectros completos (de baixa a alta pressão de NO) das amostras com diversos teores de cobre, revela que estas bandas estão presentes em todas as amostras estudadas. De fato todas as amostras, tratada em argônio ou em oxigênio, apresentaram picos referentes às espécies catiônicas oligoméricas em seus perfis de redução termoprogramada, sugerindo que a atribuição destas bandas às espécies polinucleares de cobre é bem coerente. Contudo para amostras Cu-Y com grau de troca superiores a 100%, também se observou uma banda em 1950 cm^{-1} , devido as vibrações de $\text{Cu}^{\text{II}} - (\text{NO})$ em sítios de troca diferentes na estrutura faujasítica [241], sugerindo que o mesmo fenômeno poderia estar ocorrendo no zeólito MCM-22..

Aumentando a pressão até 10 Torr, três bandas em 1827 , 1813 e 1734 cm^{-1} foram observadas. A banda em 1813 cm^{-1} corresponde ao estiramento das espécies mononitrosílicas de cobre (I), $\text{Cu}^{\text{I}}-(\text{NO})$, como discutido anteriormente. Já as bandas em 1827 e 1734 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico dos complexos dinitrosílicos de cobre (I), $\text{Cu}^{\text{I}}-(\text{NO})_2$ [223, 239, 242].

Diferentemente das amostras tratadas em oxigênio, observou-se apenas uma oxidação parcial de Cu(I) a Cu(II), já que a banda em 1813 cm^{-1} permaneceu muito intensa. Por outro lado, a formação das bandas referentes aos complexos dinitrosílicos, $\text{Cu}^I - (\text{NO})_2$, sugere que o pré-tratamento em atmosfera inerte favorece a estabilização dos íons Cu(I).

Outras formas de adsorbato identificadas neste caso são os complexos mononitrosílicos de Cu(II), $\text{Cu}^{II} - (\text{NO})$, em 1905 cm^{-1} , com um ombro em 1898 cm^{-1} ; NO_2 adsorvido em sítios ácidos de Brönsted em 2124 cm^{-1} e espécies nitrato, na região de $1630 - 1300\text{ cm}^{-1}$ [225] e N_2O adsorvido sobre íons Cu(I), que absorvem em torno de 2240 cm^{-1} [238, 242], banda esta que não é observada nas amostras pré-tratadas em oxigênio. Na região dos nitratos é possível distinguir três bandas em 1629, 1517 e 1455 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a nitratos em ponte, nitratos quelantes e a nitritos monodentados (Esquema II), respectivamente [234, 236, 243].



Esquema II

Embora a formação de nitratos e a reatividade superficial das espécies de cobre responsáveis pela produção de nitratos sejam observadas para ambos os tipos de pré-tratamento, elas são mais evidentes para amostras com níveis de troca próximos a 200%, quando pré-tratadas em oxigênio, sugerindo que está relacionada à presença de espécies oxídicas.

4.4.2.2.3. Comparação com Cu(200)-ZSM-5

A formação de complexos nitratos e de NO_2 , que geralmente são espécies intermediárias formadas durante a decomposição de NO, revela que Cu-MCM-22 deve

apresentar uma reatividade semelhante àquela encontrada para outros zeólitos modificados com íons Cu, tais como o Cu-ZSM-5.

A fim de comparar a diferença entre as espécies formadas por adsorção de NO sobre Cu-MCM-22 e Cu-ZSM-5, bem como sua reatividade, foi preparada uma amostra de ZSM-5, com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, por um procedimento padrão descrito na literatura [186]. A amostra foi caracterizada por difratometria de raios-X (XRD), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e área específica pelo método BET ($509 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Os resultados da caracterização encontram-se no Anexo V.

A amostra de ZSM-5 foi submetida a um procedimento de troca iônica com nitrato de cobre(II) a fim de obter uma amostra com 200% de troca, a qual foi pré-tratada em argônio, a 773 K por 6 h, para eliminação dos contra-íons nitrato e para promover a auto-redução dos íons Cu(II) a Cu(I), como descrito para as amostras de Cu-ZSM-5 descritas na literatura.

Os espectros de adsorção de NO sobre Cu(200)-ZSM-5 são mostrados na Figura 59.

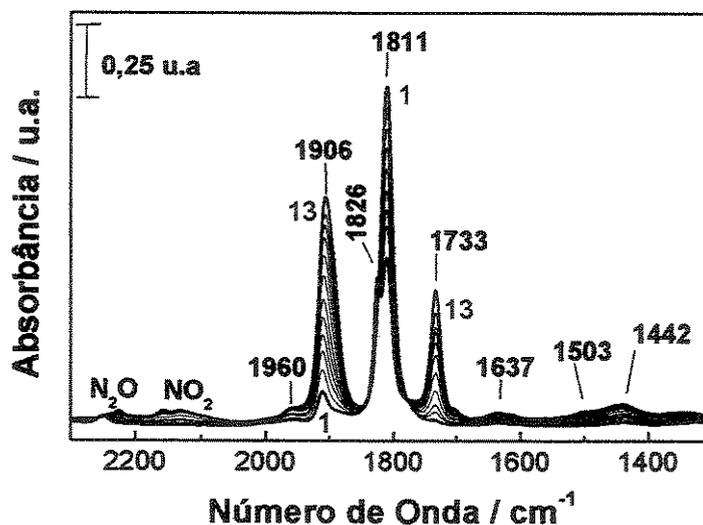


Figura 59: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido na temperatura ambiente sobre Cu(200)-ZSM-5, pré-tratado em argônio, de 0,05 Torr (curva 1) a 10 Torr (curva 12) e após 75 minutos de contato (curva 13).

O espectro de adsorção de NO sobre Cu-ZSM-5 está de acordo com o descrito na literatura para amostras com grau de troca superior a 100% e é muito semelhante àquele observado para a amostra Cu(150)-MCM-22 tratada em argônio (Figura 58). Em altas pressões de NO foi possível identificar as três bandas normalmente observadas, relativas aos complexos mononitrosílicos de cobre(I) em 1826, 1811 e 1733 cm^{-1} [225, 240, 242]. A primeira e a última são devidas aos modos simétrico e assimétrico do estiramento de espécies dinitrosílicas, $\text{Cu}^I - (\text{NO})_2$, enquanto a banda central é atribuída ao estiramento de espécies mononitrosílicas, $\text{Cu}^I - (\text{NO})$.

Outras formas de adsorbatos observadas foram $\text{Cu}^{II} - (\text{NO})$ em 1906, com um ombro em 1898 cm^{-1} , que se torna mais evidente a altas pressões de NO; Cu^{II} adsorvido sobre espécies catiónicas polinucleares, em 1960 cm^{-1} [239]; NO_2 adsorvido entre 2180 – 2050 cm^{-1} , espécies nitro, nitrito e nitrato na região de 1630 a 1300 cm^{-1} [225] e ainda N_2O adsorvido em Cu(I) em torno de 2240 cm^{-1} [237, 240]. A banda larga centrada em 1637 cm^{-1} pode dever-se às vibrações das espécies nitrato em ponte, mas também tem sido atribuída aos estiramento assimétrico da ligação N – O de espécies $\text{Cu}^I - (\text{NO}_2)$, formadas quando espécies $\text{Cu}(\text{II}) - \text{O}^-$ adsorvem moléculas de NO [245].

A análise detalhada da evolução da banda em aproximadamente 1900 cm^{-1} , observada para o Cu-ZSM-5, revela que para baixas pressões apenas uma componente em 1911 cm^{-1} pode ser observada. Para pressões crescentes uma outra componente em 1898 cm^{-1} surge, de maneira que para 10 Torr de NO, observa-se apenas uma banda larga e assimétrica centrada em 1906 cm^{-1} . Parvulescu *et al.* [245], baseados em estudos combinados de XPS e FTIR – NO, sugeriram que a banda em 1905 cm^{-1} poderia ser atribuída aos complexos mononitrosílicos formados sobre íons Cu(II) isolados, enquanto que a banda em 1898, seria devido aos complexos de NO com íons Cu(II) em coordenação quadrado planar, contendo pelo menos um átomo de oxigênio extra-reticular (ELO). Henriques *et al.* [246], usando o ESR como técnica auxiliar, deconvoluíram a banda em $\approx 1900 \text{ cm}^{-1}$ em quatro componentes: 1895, 1905, 1915 e 1922 cm^{-1} . A banda em 1895 cm^{-1} corresponderia aos complexos mononitrosílicos formados sobre íons Cu(II) em coordenação quadrado-planar e as bandas em 1915 e 1922 cm^{-1} corresponderiam aos íons Cu(II) em coordenação piramidal de base quadrada.

Por extensão, poderíamos admitir que as diferentes coordenações dos íons Cu(II) corresponderiam aos dois sítios propostos para Cu-MCM-22. Entretanto, enquanto para Cu-ZSM-5 existem apenas dois tipos de sítios de troca (ambos nos cruzamentos dos canais retos e dos canais sinusoidais na estrutura MFI), pelo menos quatro sítios de troca distintos foram propostos para a estrutura MWW e qualquer atribuição sem estudos mais aprofundados seria especulativo.

Por outro lado, as semelhanças entre os espectros de adsorção de NO sobre os catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-MCM-22, tratados em argônio, sugerem que o desempenho catalítico nas reações de decomposição dos óxidos de nitrogênio deve ser semelhante.

Quando a amostra Cu-ZSM-5 é tratada em oxigênio, antes de proceder-se a adsorção de NO, observa-se que a banda em $\approx 1900 \text{ cm}^{-1}$ é predominante em relação à banda em 1810 cm^{-1} , mas esta ainda está presente e é facilmente regenerada se a amostra for evacuada [241] As diferenças entre os sistemas Cu-ZSM-5 e Cu-MCM-22 tratado em oxigênio são mais acentuadas, destacando-se:

i) Para a amostra Cu-MCM-22 tratada em oxigênio não se observam espécies dinitrosílicas de Cu(I). Provavelmente estas bandas não são observadas porque as espécies Cu(I) não são tão estáveis na estrutura MWW como na estrutura MFI, ou ainda que a velocidade de oxidação de Cu(I) na estrutura MWW é muito alta, impedindo a observação destas bandas.

ii) Para a amostra Cu-ZSM-5 observou-se que, ao contrário das amostras de Cu-MCM-22 tratadas em oxigênio, ainda ocorre alguma oxidação de Cu(I) a Cu(II) com o tempo, mas que esta não é completa [235], corroborando a maior estabilidade de Cu(I) na estrutura MFI.

iii) A família de bandas relacionadas aos grupos nitro, nitrito ou nitrato, observadas na região de $1650 - 1250 \text{ cm}^{-1}$, para a amostra Cu(200)-MCM-22, continua a aumentar de intensidade mesmo depois que a oxidação de Cu(I) a Cu(II) já está completa, revelando que este é um fenômeno dependente do tempo. Já para a amostra Cu(200)-ZSM-5, mesmo depois de 75 minutos de contato a 10 Torr de NO não se observa o aumento destas bandas (comparar curvas 12 e 13 da Figura 59).

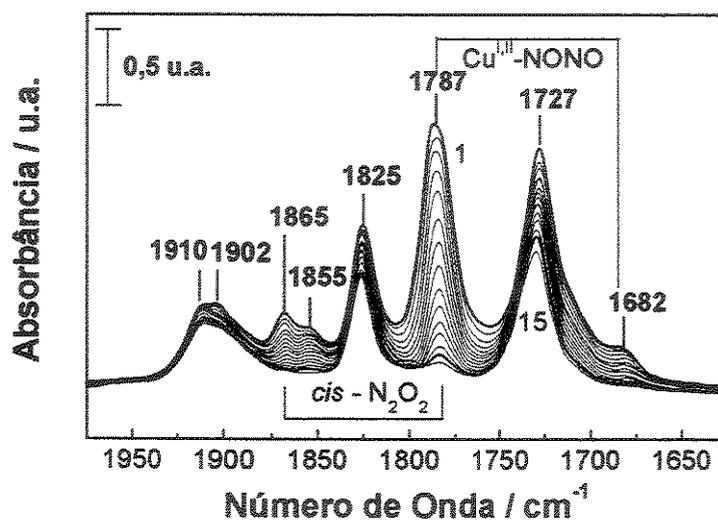
O comportamento dependente do tempo das bandas na região dos complexos nitro, nitrito e nitrato no sistema Cu-MCM-22 sugere a existência das espécies catiônicas oligoméricas e espécies tipo óxido neste zeólito, como já sugerido por outras técnicas de caracterização. Este fato também é suportado pelo fato de que a adsorção de NO sobre amostras com menores níveis de troca iônica (Figura 57) gera bandas muito fracas na região dos complexos nitratos, indicando que estas espécies são provavelmente formadas pela interação de NO com espécies de cobre com mais de um átomo envolvido, tais como as espécies acima citadas, que estão presentes em amostras excessivamente trocadas, como mostrado por TPR.

4.4.2.3. Adsorção de NO a temperatura do nitrogênio líquido

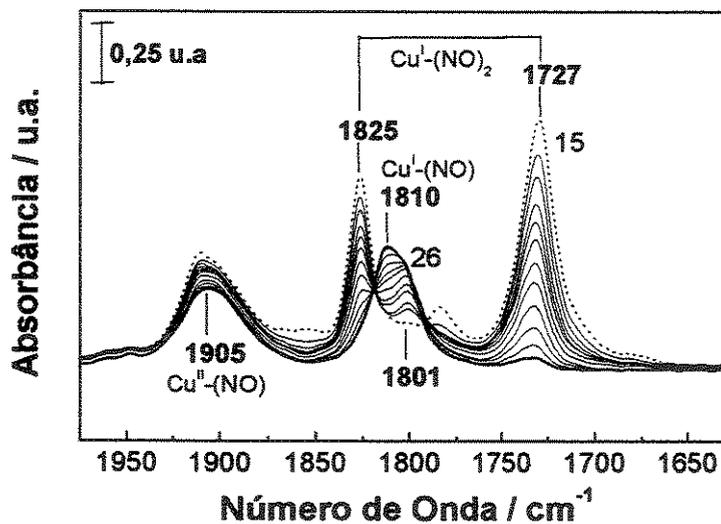
Os experimentos de adsorção de NO na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) foram realizados visando inibir a reatividade superficial da amostra Cu(200)-MCM-22, a fim de verificar se a formação de outras espécies nitrosílicas seria possível na estrutura MWW.

O experimento foi realizado a 3,5 Torr de NO, porque verificou-se que nesta pressão todos os sítios de cobre disponíveis foram monitorados, e o NO foi removido progressivamente por evacuação numa faixa de temperatura de 103 a 123K. Por motivos de clareza o experimento será mostrado em duas partes, com os espectros obtidos sob altas pressões de NO (3,5 a 0,1 Torr) e baixas pressões de NO (0,1 a 0,001 Torr).

O espectro obtido por adsorção de NO a 3,5 Torr (Figura 60.a, curva 1) apresenta seis bandas principais em 1682, 1727 (com um ombro em aproximadamente 1710 cm^{-1}), 1787, 1825, 1865 – 1855, 1910 – 1902 cm^{-1} . À medida que a pressão decresce de 3,5 para 0,1 Torr (Figura 60.a, curvas 1 – 15), as bandas em 1682, 1787, 1865 – 1855, 1910 – 1902 cm^{-1} e o ombro em 1710 cm^{-1} desaparecem quase completamente, justificando sua atribuição como NO fisissorvido no interior dos sistemas porosos do Cu-MCM-22. Sob estas condições, dímeros N_2O_2 podem ser formados dentro das cavidades zeolíticas e/ou ligadas a sítios ácidos de Lewis [236] e algumas destas espécies podem ser claramente identificadas.



(a)



(b)

Figura 60: Espectros na região do infravermelho de NO adsorvido sobre Cu(200)-MCM-22 a 77K e desorvido a 100-120 K, (a) sob altas pressões de NO (3,5 Torr, curva 1, a 0,1 Torr, curva 15), (b) sob baixas pressões de NO (0,1 Torr, curva 15, a 0,001 Torr, curva 26).

Por outro lado, a componente em 1784 cm^{-1} tem uma correlação com a banda em 1682 cm^{-1} , podendo ser atribuídos ao composto dimérico assimétrico NONO, formado na presença de sítios ácidos de Lewis [236]. As bandas em 1910 e 1902 cm^{-1} , bem como o ombro em 1710 cm^{-1} , ainda são de natureza desconhecida, contudo elas parecem ser devidas a alguma espécie fisissorvida, desde que elas desaparecem no regime de baixas pressões de NO (Figura 60.b).

Em pressões de $0,1$ Torr de NO, um espectro mais simples é obtido (Figura 60.b, curva 15), o qual consiste de três bandas em 1905 , 1825 e 1727 cm^{-1} . Baseados nos dados obtidos para a amostra Cu-ZSM-5 preparada neste trabalho a temperatura ambiente, e em experimentos a 110 K descritos na literatura [223] foi possível atribuir as bandas em 1825 e 1727 cm^{-1} aos estiramentos dos complexos dinitrosílicos em cobre(I). A diminuição da pressão de NO para $0,001$ Torr leva ao desaparecimento das espécies dinitrosílicas $\text{Cu}^{\text{I}} - (\text{NO})_2$ e à formação de $\text{Cu}^{\text{I}} - (\text{NO})$, como indicado pelo aparecimento da banda em 1801 cm^{-1} em baixas pressões de NO. A transformação de uma espécie em outra é evidenciada por um ponto isobéstico em 1818 cm^{-1} . Dois sítios Cu(I) foram evidenciados na temperatura do nitrogênio líquido e estes podem ser oxidados a dois sítios Cu(II) em temperaturas superiores.

O último espectro coletado após a dessorção de NO (Figura 60.b, curva 26) mostra apenas as bandas relacionadas às espécies mononitrosílicas em sítios cobre (I e II) isolados. Nenhuma banda foi observada na região dos complexos nitro, nitrito ou nitrato, nem na região de N_2O ou NO_2 , mostrando que a reatividade superficial foi completamente inibida, inclusive a oxidação de Cu(I) para Cu(II) observada nos experimentos realizados a temperatura ambiente.

Todas as espécies formadas por adsorção de NO sobre os catalisadores Cu-MCM-22 são sumarizadas na Tabela 17.

Tabela 17: Absorções na região do infravermelho dos complexos formados durante os experimentos de adsorção de NO sobre os catalisadores Cu-MCM-22 na temperatura ambiente e na temperatura do nitrogênio líquido.

Absorção / cm^{-1}	Atribuição
<i>Espécies nitrosílicas</i>	
1801	Cu^{I} – NO, complexos mononitrosílicos em sítio A
1810	Cu^{I} – NO, complexos mononitrosílicos em sítio B
1825 e 1727	Cu^{I} – $(\text{NO})_2$, complexos dinitrosílicos (estiramentos simétrico e assimétrico)
1899	Cu^{II} – NO, complexos mononitrosílicos em sítio A'
1908	Cu^{II} – NO, complexos mononitrosílicos em sítio B'
<i>Espécies nitrato (Esquema I)</i>	
1621 e 1612	Espécies nitrato em ponte em Cu(II), estrutura 4
1571 e 1517	Espécies nitrato quelantes em Cu(II), estrutura 3
<i>Dímeros de NO</i>	
1865	Estiramento simétrico de <i>cis</i> – N_2O_2
1787	Estiramento assimétrico de <i>cis</i> – N_2O_2
1855	Estiramentos simétrico e assimétrico de um dímero de van der Waals (vdW) ^a
1784	Dímero assimétrico, NONO, ligado ao Cu pelo nitrogênio
1682	Dímero assimétrico, NONO, ligado a Cu pelo oxigênio
<i>Outras espécies</i>	
1442	Espécies nitrito monodentadas (Esquema II)
1291	Espécies nitro ou nitrito bidentado em Cu(II) (Esquema I, estruturas 1 e 2)
1902 – 1910 e 1710	NO fisissorvido
2150 – 2050	Espécies NO_2 adsorvidas

^a Denominação de acordo com Kometer *et al.* [248].

4.4.3. TESTES CATALÍTICOS NA DECOMPOSIÇÃO DE N₂O.

4.4.3.1. Efeito do grau de troca iônica

Os resultados dos testes catalíticos dos catalisadores Cu-MCM-22, pré-tratados em argônio, na decomposição de óxido nitroso (N₂O) são mostrados na Figura 61.

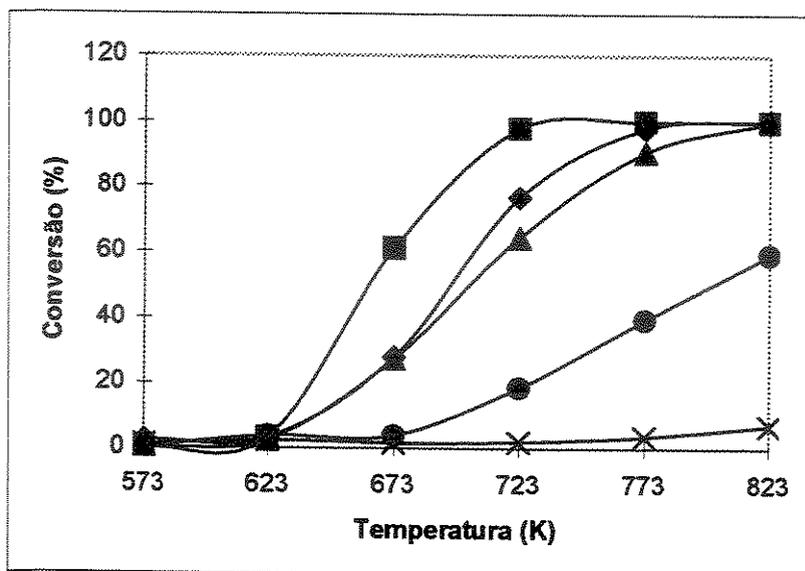


Figura 61: Curvas de conversão em função da temperatura na decomposição de N₂O sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, com diversos níveis de troca iônica (GHSV = 45000 h⁻¹, 0,5% N₂O em hélio): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5.

O catalisador Cu(150)-MCM-22 é o mais ativo nesta série, atingindo 77% de conversão ($4,2 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a 723 K. Entretanto, Cu(200)-ZSM-5 continua sendo mais ativo, atingindo 100% de conversão a 723 K, o que podemos correlacionar com a redutibilidade das espécies catiônicas oligoméricas, que nos canais da estrutura MFI se reduzem a 483 K, enquanto na estrutura MWW, se reduzem em temperaturas superiores (493 K nas cavidades e 533 K nos canais sinusoidais).

Cu(200)-MCM-22, 183% de troca iônica, só alcança 64% de conversão a 723 K. Estes resultados sugerem que existe um limite para que o aumento do grau de troca iônica se reflita em aumento de atividade na decomposição de óxido nitroso e que um excesso de cobre além deste limite parece ser prejudicial ao desempenho catalítico.

Isto já havia sido proposto anteriormente para os catalisadores Cu-ZSM-5 [231, 232, 233]. O TPR da amostra Cu(200)-MCM-22 revelou que uma fração dos íons Cu(II) está na forma de partículas de óxido de cobre dispersas nos canais e cavidades do MCM-22, as quais reduzem a 448 K. Apesar da temperatura de redução mais baixa, catalisadores de óxido de cobre(II) suportados não se mostraram tão ativos na decomposição do N₂O quanto os catalisadores à base de zeólitos [145].

Quando o nível de troca diminui para 127%, Cu(100)-MCM-22, a conversão atinge um valor máximo de 19% a 723 K ($1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Esta diminuição na atividade catalítica deve-se ao fato de que cerca de 44% do cobre presente está na forma de espécies catiônicas oligoméricas, as quais sofrem auto-redução para Cu(I), enquanto uma fração maior (cerca de 56%) está na forma de íons Cu(II) isolados. Além disso, é possível propor uma correlação entre a atividade na decomposição de N₂O com a fração de íons Cu(I) estáveis na amostra, determinada por FTIR de CO adsorvido. Apesar de também ser uma amostra com grau de troca iônica maior que 100%, a fração de íons Cu(I) estáveis na amostra Cu(100)-MCM-22 é bem inferior às das amostras Cu(150)-MCM-22 e Cu(200)-MCM-22 (ver Figura 54).

Para Cu(50)-MCM-22, 68% de troca iônica, a conversão de N₂O a N₂ e O₂ não ultrapassa 2% a 723 K ($1,0 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e é praticamente a mesma da amostra Na-MCM-22 precursora. A baixa atividade desta amostra se deve, provavelmente, à localização especial dos íons Cu(II) isolados em regiões pouco acessíveis, tais como os sítios SII e/ou SI, o que diminui a redutibilidade destas espécies, tal como mostrado por TPR (Figura 51).

4.4.3.2. Influência da estrutura zeolítica

A atividade da amostra Cu(200)-MCM-22 foi comparada com as dos catalisadores Cu(200)-ZSM-5, preparada como descrito anteriormente, e Cu(200)-Y, preparada através da troca iônica com íons Cu²⁺ em um zeólito Na-Y (Aldrich, SiO₂/Al₂O₃ = 5, S_{BET} = 573 m²·g⁻¹), visando obter grau de troca igual a 200%. A amostra Cu(200)-Y apresentou uma área BET de 507 m²·g⁻¹. Os resultados dos testes catalíticos estão ilustrados na Figura 62.

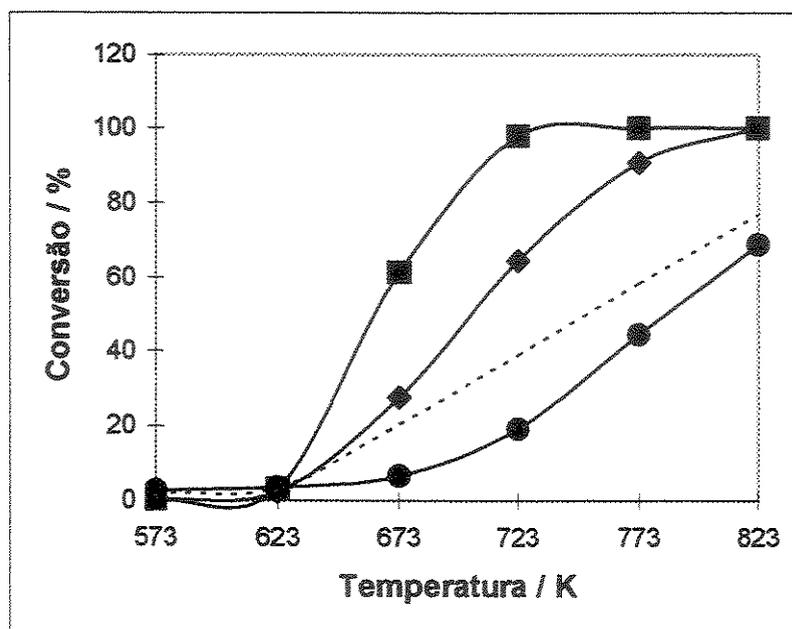


Figura 62: Comparação das atividades de catalisadores do tipo Cu-zeólito na decomposição do óxido nitroso (0,5% de N_2O em hélio, GHSV = 45000 h^{-1}): ♦, Cu(200)-MCM-22 tratada em argônio; ●, Cu(200)-Y; ■, Cu(200)-ZSM-5;---, simulação considerando que 3:4 dos sítios do Cu-MCM-22 são semelhantes aos do Cu-Y e que 1:4 é semelhante ao do Cu-ZSM-5.

A comparação da atividade dos catalisadores foi realizada à temperatura de 673 K, ou seja, na região de baixas conversões, ao invés de 723 K, como discutido anteriormente, porque nesta temperatura o catalisador Cu-ZSM-5 já atingiu 100% de conversão, confirmando os resultados da literatura [208]. Já o catalisador Cu(200)-MCM-22 alcançou apenas 27% de conversão ($5,4 \times 10^{-7} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) na mesma temperatura, embora seja capaz de atingir máxima conversão a 823 K. Para a amostra Cu(200)-Y, cuja razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ implica em um teor de cobre bem superior aos das amostras Cu-MCM-22 e Cu-ZSM-5, observou-se um desempenho catalítico bem inferior, atingindo uma conversão de 7% de conversão a 673 K e não ultrapassando 69% a 823 K ($3,5 \times 10^{-7} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Como discutido nos estudos comparativos das amostras de MCM-22 trocadas com Fe-, Co- e Cu, o desempenho catalítico do Cu-MCM-22 pode ser entendido como uma combinação das diferentes reatividades dos sítios localizados na cavidade MWW (3:4) e daqueles localizados nos canais senoidais bidimensionais (1:4) [53], sendo os

primeiros de reatividade semelhante aos encontrados no zeólito Cu-Y e os últimos semelhantes a Cu-ZSM-5 [183].

A curva pontilhada na Figura 62 é uma simulação considerando-se uma contribuição de 75% da conversão do catalisador Cu-Y e 25% da conversão do catalisador Cu-ZSM-5, tendo sido desprezadas as diferenças de razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e, conseqüentemente, diferenças no teor de cobre. Os resultados experimentais se distanciam bastante dos resultados simulados na região de altas conversões, mas tem boa concordância na região de baixas conversões.

Contudo, por TPR é possível verificar que as diferenças na redutibilidade das espécies formadas nos canais senoidais e nas cavidades da estrutura MWW não são tão diferentes e, portanto, a atividade na decomposição de N_2O nestes sítios deve ser bastante semelhante.

4.4.3.3. Efeito do pré-tratamento para eliminação de íons nitrato

A Figura 63 mostra os resultados de atividade catalítica para os catalisadores Cu-MCM-22, com diversos graus de troca iônica, pré-tratados em oxigênio para eliminação dos íons nitrato após a etapa de troca iônica.

Como pode ser visto na Figura 63, em comparação às curvas de atividade na Figura 61, o pré-tratamento em atmosfera oxidante não afeta drasticamente o comportamento catalítico das amostras Cu(150)-MCM-22 e Cu(200)-MCM-22, que continuam sendo muito ativas na decomposição de N_2O , atingindo 70% de conversão a 723 K ($3,9 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A atividade da amostra Cu(200)-MCM-22, tratada em oxigênio, é levemente superior à da amostra Cu(200)-MCM-22, tratada em argônio, mas as diferenças observadas são de cerca de 7% em conversão, o que está dentro do erro experimental destas medidas, que foram obtidas por análise cromatográfica dos efluentes gasosos.

O confronto destes resultados com os dados de TPR mostra boa coerência, uma vez que o pré-tratamento nas diferentes temperaturas não afeta significativamente a distribuição das espécies nas amostras Cu(150)-MCM-22, tratadas em argônio ou oxigênio (comparar as Figuras 51.c e 52.c). Para a amostra Cu(200)-MCM-22, os diferentes tratamentos alteram o equilíbrio entre as espécies catiônicas oligoméricas

que reduzem a 493 K, favorecidas no tratamento em argônio, e aquelas que reduzem a 533 K, favorecidas no tratamento em oxigênio (comparar as Figuras 51.d e 52.d), o que implicaria numa diminuição da atividade na decomposição de N_2O . Mas é preciso recordar que para a amostra tratada em argônio se forma uma quantidade maior de espécies tipo óxido depositadas nos canais e cavidades da estrutura MWW, que são menos ativas na decomposição do óxido nitroso.

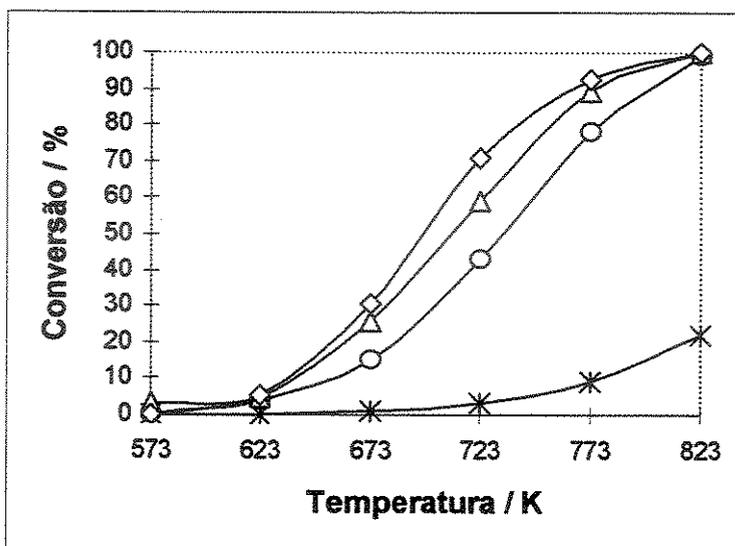


Figura 63: Efeito do pré-tratamento durante a preparação de catalisadores Cu-MCM-22 com diversos graus de troca iônica sobre a atividade na decomposição de N_2O (0,5% de N_2O em hélio, GHSV = 45000 h^{-1}): *, Cu(50)-MCM-22; O, Cu(100)-MCM-22; ◇, Cu(150)-MCM-22 e Δ, Cu(200)-MCM-22.

A interpretação usando os dados de caracterização espectroscópica por FTIR de CO confirma esta interpretação. A Figura 64 traz os espectros das amostras Cu(150)-MCM-22, tratadas em argônio ou oxigênio, após adsorção de CO a 35 Torr e evacuação até $1,0 \times 10^{-4}$ Torr.

A banda registrada na Figura 64 é aquela devido ao estiramento dos complexos monocarbonílicos de cobre(I), $Cu^I - (CO)$, que absorvem em 2159 cm^{-1} , e se referem aos íons Cu(I) estáveis em condições de alto vácuo. As bandas foram devidamente normalizadas com base nas massas das pastilhas dos zeólitos Cu(150)-MCM-22, tratadas em argônio ou oxigênio, e mostraram-se perfeitamente superponíveis,

indicando que a concentração de íons Cu(I) estáveis nos dois casos é o mesmo. Para as amostras Cu(200)-MCM-22 a comparação foi realizada no item 4.4.2.1, observando que apesar da quantidade de íons Cu(I) formados ser praticamente o mesmo, o tratamento em atmosfera de oxigênio aumenta a contribuição dos íons Cu(I) formados a partir das espécies catiônicas oligoméricas.

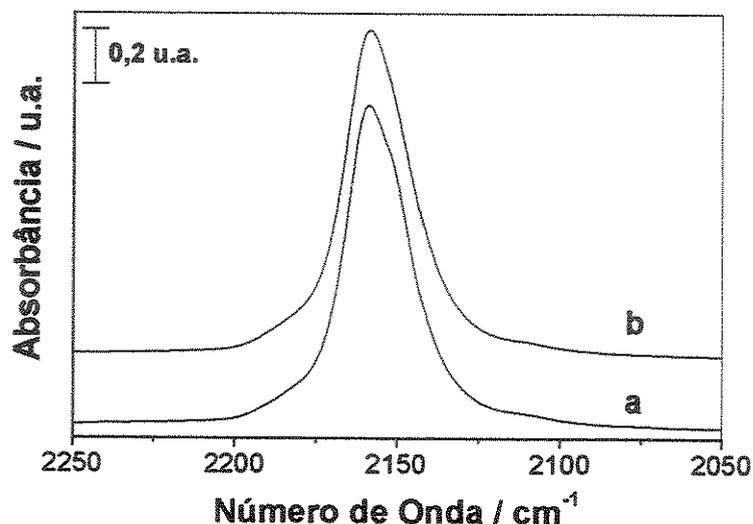


Figura 64: Espectros na região do infravermelho de adsorção de CO após adsorção a 35 Torr e evacuação a $1,0 \times 10^{-4}$ Torr para as amostras: a. Cu(150)-MCM-22 tratada em argônio; b. Cu(150)-MCM-22 tratada em oxigênio.

Entretanto, apesar de estáveis em condições de alto vácuo, o comportamento destes íons Cu(I) frente à adsorção de NO é completamente diferente entre as amostras tratadas em argônio ou oxigênio. A comparação completa já foi realizada no item 4.4.2.2.2. Levando-se em consideração que as amostras tratadas em oxigênio apresentam menor estabilidade dos íons Cu(I), os quais facilmente se oxidam em presença de NO, então na presença de N₂O, cuja ligação N – O é mais fraca (ver Introdução, itens 1.7.3.1 e 1.7.3.2), a oxidação deveria ocorrer mais facilmente. Esta diferença na capacidade de oxidação de Cu(I) a Cu(II) entre as moléculas de NO e N₂O não deve ser drástica, pois neste caso as atividades na decomposição de N₂O deveriam ter sido bem superiores para as amostras tratadas em oxigênio, o que não foi observado.

A comparação dos perfis de TPR para as amostras Cu(50)-MCM-22, tratadas em Ar ou O₂ (Figuras 51.A e 52.A), mostrou claramente que neste último caso as espécies Cu(II) isoladas e as espécies catiônicas oligoméricas são favorecidas e que, além disso, os íons Cu(II) isolados em sítios SII (tratamento em O₂) se reduzem mais facilmente que os íons Cu(II) isolados em sítios SI (tratamento em argônio). Estes resultados justificam plenamente o aumento de 6 para 22% de conversão a 823 K ($1,2 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

A análise dos perfis de TPR para as amostras Cu(100)-MCM-22, tratadas em argônio ou oxigênio (Figuras 51.b e 52.b), indicam que o tratamento oxidativo desloca o pico de redução das espécies Cu(II) isoladas em sítio de troca de 653 para 598 K, o que implicaria num aumento de atividade, mas por outro lado as espécies catiônicas oligoméricas que se reduzem em 493 K na amostra tratada em argônio, se reduzem a 503 K, na amostra tratada em oxigênio. O balanço entre estes dois eventos, combinado à baixa estabilidade dos íons Cu(I) perante o N₂O nas amostras tratadas em oxigênio, responderiam pelo aumento de atividade na decomposição de óxido nitroso em toda a faixa de temperaturas estudadas. O catalisador Cu(100)-MCM-22 atinge 43% de conversão a 723 K ($2,4 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), mas sua atividade continua aumentando com a temperatura, alcançando 100% de conversão a 823 K ($5,4 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Infelizmente os dados de FTIR de CO e NO adsorvidos não existem para as amostras Cu(50)-MCM-22 e Cu(100)-MCM-22, pré-tratadas em argônio, o que permitiria inferir conclusões ainda mais precisas.

4.4.3.4. Efeito da presença de excesso de oxigênio

O termo “excesso de oxigênio” refere-se aos processos de combustão, nos quais se procura manter a razão ar/combustível sempre alta, evitando desta forma a emissão dos produtos da combustão parcial. Como os processos de combustão são fontes importantes de óxidos de nitrogênio, a quantidade de oxigênio emitido nestes efluentes, bem como em outras fontes de óxidos de nitrogênio, é sempre alta, inibindo a atividade da maioria dos catalisadores empregados no abatimento destes poluentes.

O efeito da presença de 8% de oxigênio sobre a atividade dos catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, encontra-se na Figura 65.

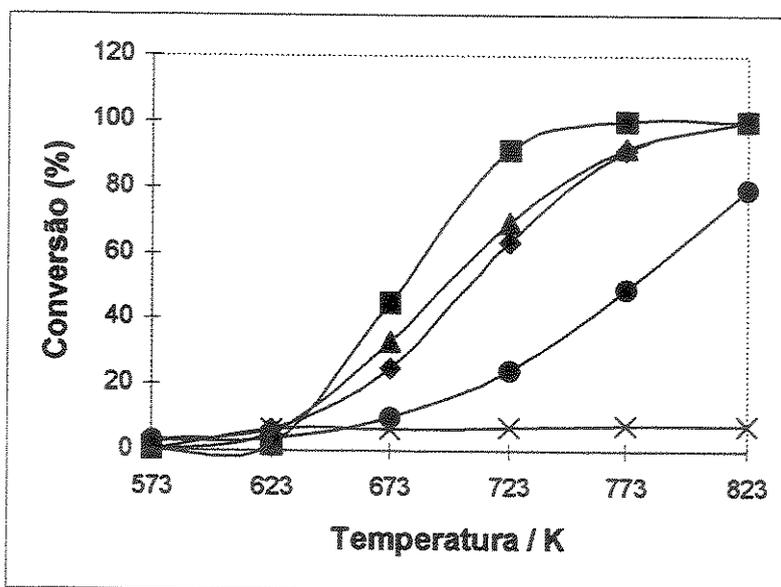


Figura 65: Decomposição de 0,5% de N_2O em presença de 8% de O_2 ($GHSV = 45000 \text{ h}^{-1}$) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, com diversos graus de troca iônica: X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5.

Nestas condições o zeólito Cu(200)-ZSM-5 apresenta uma diminuição máxima de 16% na conversão a 673 K. A inibição é dependente da temperatura e diminui à medida que a temperatura aumenta, estando a atividade catalítica completamente restabelecida a 773 K. Isto porque acima desta temperatura a dessorção do oxigênio é favorecida. Este resultado está coerente com o reportado na literatura [145, 219, 249].

O comportamento dos catalisadores Cu-MCM-22 depende do grau de troca iônica. A atividade da amostra Cu(50)-MCM-22 na decomposição de N_2O é levemente aumentada, atingindo um máximo de 7,7% de conversão a 823 K ($4,2 \times 10^{-8} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Este efeito de promoção ocorre também para a amostra Cu(100)-MCM-22, mas de forma ainda mais pronunciada, passando de 59% para 79% de conversão a 823 K ($4,3 \times 10^{-7} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

A amostra Cu(150)-MCM-22 apresentou inibição máxima de 13% a 673 K na presença de excesso de oxigênio nos afluentes reacionais. O comportamento também foi dependente da temperatura, de tal maneira que a máxima conversão foi plenamente recuperada a 823 K. Já a amostra Cu(200)-MCM-22 mostrou-se praticamente insensível à presença de oxigênio, pois não apresentou mudanças significativas nos valores de conversão por efeito da adição de oxigênio.

O comportamento da amostra Cu(150)-MCM-22 é bastante semelhante ao da amostra Cu(200)-ZSM-5, o que é plenamente justificável, tendo como base a semelhança das espécies formadas sobre estes dois materiais, de acordo os dados de TPR e FTIR de NO e CO. Em ambos os casos, a diminuição da atividade pode ser justificada considerando que a presença de excesso de oxigênio na fase gasosa inibiria a sua dessorção, etapa lenta no mecanismo de decomposição do óxido nitroso, inibindo assim a regeneração dos íons Cu(I).

O efeito de promoção observado para as amostras Cu(50)-MCM-22 e Cu(100)-MCM-22, tratadas em argônio, pode ser justificado se supusermos a que ocorre a conversão das espécies de cobre presentes em espécies semelhantes às observadas para as amostras tratadas em oxigênio, mais facilmente redutíveis, e com íons Cu(I) menos estáveis, conforme revelado pela caracterização espectroscópica dos materiais. O mesmo não se observa para a amostra Cu(150)-MCM-22, pois não devem ocorrer mudanças significativas nas espécies de cobre presentes. Já no caso da amostra Cu(200)-MCM-22, o efeito de inibição da dessorção de O₂ e conversão das espécies de cobre presentes em espécies mais ativas parecem se compensar.

O efeito da presença de 8% de oxigênio sobre a atividade dos catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, encontra-se na Figura 66.

Diferente das amostras tratadas em argônio, mostradas na Figura 65, na presença de excesso de oxigênio na carga reacional, todos os catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, tiveram suas atividades na decomposição de N₂O inibidas. Isto se deve ao fato de que, nestas condições, as espécies de cobre presentes não sofrem nenhum tipo de alteração, como ocorria com as amostras tratadas em argônio, e prevalece o efeito de inibição da dessorção do oxigênio.

O catalisador Cu(50)-MCM-22 sofreu uma inibição crescente com a temperatura, perdendo 12% em conversão a 823 K, quando comparado aos testes na ausência de

oxigênio, atingindo 10% de conversão nesta temperatura ($5,4 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). As espécies de cobre mais abundantes nesta amostra são os íons de Cu(II) isoladas em sítios SII, para os quais a inibição da dessorção de oxigênio deve ser mais efetiva, pois segundo o mecanismo são necessário dois sítios ativos vizinhos para que a dessorção de O_2 seja mais efetiva (Equação 12, no item 1.7.3.2)

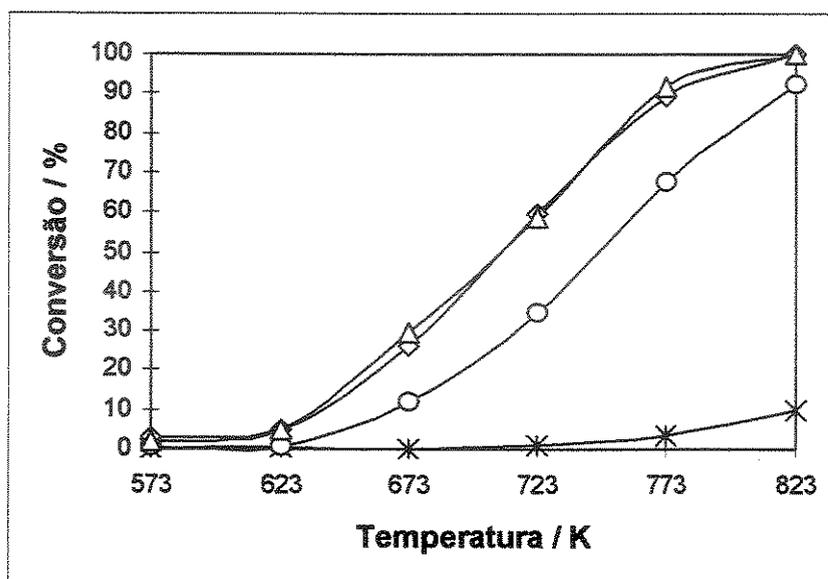


Figura 66: Decomposição de 0,5% de N_2O em presença de 8% de O_2 ($\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, com diversos graus de troca iônica: *, Cu(50)-MCM-22; O, Cu(100)-MCM-22; ◇, Cu(150)-MCM-22 e △, Cu(200)-MCM-22.

O catalisador Cu(100)-MCM-22 apresentou uma inibição máxima de 12% a 773 K, enquanto para 823 K, a inibição é de apenas 6%, indicando que a dessorção de O_2 está sendo ativada. Para Cu(150)-MCM-22 a máxima inibição é de 11% a 723 K, mas a conversão total de N_2O a N_2 e O_2 é plenamente restituída a 823 K. A amostra Cu(200)-MCM-22 apresentou nestas condições o mesmo desempenho catalítico que a amostra Cu(150)-MCM-22. Comparada ao teste na ausência de oxigênio, a amostra é praticamente insensível à presença de O_2 e sua máxima conversão é restabelecida a 773 K.

Estes resultados sugerem que a inibição por excesso oxigênio nos afluentes reacionais decresce à medida que aumenta o grau de troca iônica das amostras, o que

provavelmente se deve ao aumento da fração de espécies catiônicas oligoméricas, que por serem espécies polinucleares permitem a dessorção de oxigênio com mais facilidade do que as espécies isoladas.

4.4.3.5. Efeito da presença de excesso de oxigênio e vapor d'água

O vapor d'água é também um componente presente na maioria dos efluentes onde os óxidos de nitrogênio são emitidos. O efeito da presença de 10% de vapor d'água e 8% de oxigênio nos afluentes reacionais, durante a decomposição de N_2O sobre os catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, foi estudada e os resultados são mostrados na Figura 67.

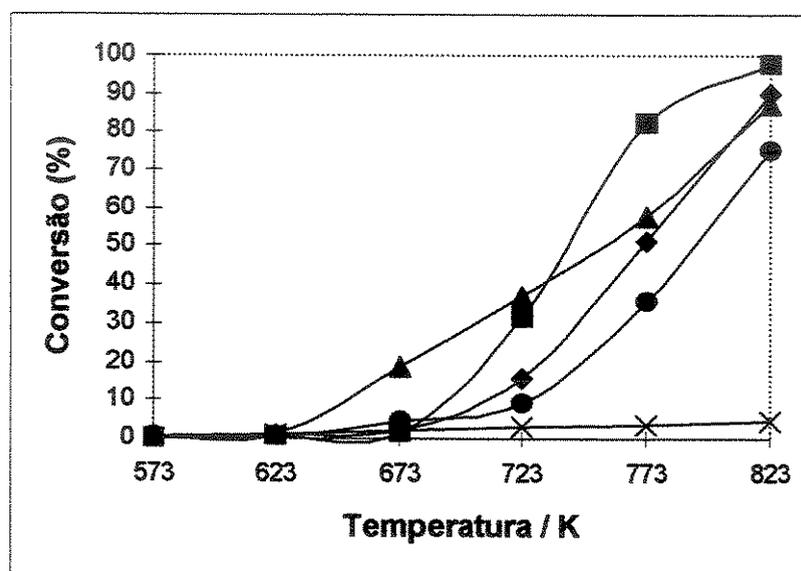


Figura 67: Decomposição de 0,5% de N_2O em presença de 8% de O_2 e 10% de vapor d'água ($GHSV = 45000 \text{ h}^{-1}$) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em argônio, com diversos graus de troca iônica: X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5.

Os dados de conversão na decomposição de óxido nitroso, mostrados na Figura 67, foram coletados cerca de 30 minutos após o sistema atingir regime permanente. Nestas condições a inibição observada para todas as amostras reflete apenas a adsorção preferencial da água nos sítios ativos da reação, impossibilitando a adsorção da molécula N_2O e sua conseqüente decomposição.

Comparando os resultados da Figura 67 com os da Figura 61, observa-se que para o catalisador Cu(200)-ZSM-5 a temperatura de ativação da decomposição (*light-off temperature*) aumenta de 623 K para 673 K e se observa inibição da decomposição de N₂O em toda a faixa de temperaturas estudadas. A máxima inibição conversão obtida em condições hidrotérmicas foi de 59% a 723 K.

Dentre os catalisadores Cu-MCM-22 tratados em argônio, a amostra Cu(200)-MCM-22 foi aquela que apresentou maior resistência à presença de vapor d'água nos afluentes reacionais, sendo superior inclusive à amostra Cu(150)-MCM-22, que em condições anidras era a amostra com desempenho mais semelhante ao do catalisador Cu-ZSM-5. Além disso, Cu(200)-MCM-22 mostrou-se mais ativo que Cu(200)-ZSM-5 em temperaturas abaixo de 723 K.

As amostras Cu(150)-MCM-22 e Cu(100)-MCM-22 apresentaram comportamentos catalíticos semelhantes na decomposição de N₂O sob condições hidrotérmicas. O primeiro atingiu 89% de conversão ($4,9 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), enquanto o segundo alcançou 75% de conversão ($4,1 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), apenas 4% a menos que o valor encontrado na presença de oxigênio, mas cerca de 16% a mais da conversão obtida na ausência de oxigênio. Estes resultados indicam que, apesar da presença de vapor d'água, as espécies de cobre presentes ainda são capazes de sofrer as transformações sugeridas no item 4.4.3.4.

O catalisador Cu(50)-MCM-22 foi fortemente inibido pela presença de vapor d'água, atingindo um máximo de 4% de conversão a 823 K ($2,5 \times 10^{-8} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), indicando que mesmo que as condições oxidantes favoreçam a migração dos íons dos sítios SI para posições mais acessíveis, estes sítios ainda permanecem isolados uns em relação aos outros e são inibidos pela presença de vapor d'água.

O efeito da presença de 10% de vapor d'água e 8% de oxigênio nos afluentes reacionais, durante a decomposição de N₂O sobre os catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, foi estudada e os resultados são mostrados na Figura 68.

O comportamento das amostras tratadas em oxigênio é levemente diferente do observado para as amostras tratadas em argônio, como revela a comparação dos dados nas Figuras 63 e 68.

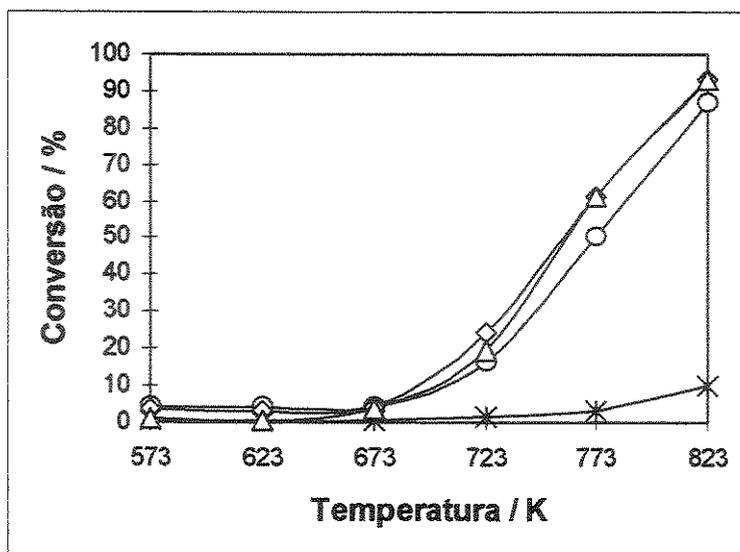


Figura 68: Decomposição de 0,5% de N_2O em presença de 8% de O_2 e 10% de vapor d'água ($GHSV = 45000 \text{ h}^{-1}$) sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, com diversos graus de troca iônica: *, Cu(50)-MCM-22; O, Cu(100)-MCM-22; ◇, Cu(150)-MCM-22 e △, Cu(200)-MCM-22.

A amostra Cu(50)-MCM-22 praticamente não apresentou nenhuma alteração nos valores de conversão em relação aos testes na presença de oxigênio, para toda a faixa de temperaturas estudadas, mas permanecendo muito pouco ativa: apenas 9 – 10% de conversão a 823 K ($5,4 \times 10^{-8} \text{ mol}_{N_2O} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

As amostras Cu-MCM-22 com graus de troca iônica superiores a 100% apresentaram desempenho catalítico bem semelhantes. A temperatura de *light-off* destas amostras, assim como aconteceu para Cu-ZSM-5, aumentou de 623 K para 673 K. Cu(200)-MCM-22 é mais fortemente inibida que a amostra Cu(150)-MCM-22 na temperatura de 723 K, indicando que as espécies catiônicas oligoméricas são provavelmente mais sensíveis à presença de vapor d'água nos afluentes. A inibição por vapor d'água é dependente da temperatura e a 823 K é praticamente toda regenerada, com perdas de $\approx 7\%$ em conversão.

Apesar de nenhuma das amostras tratadas em oxigênio terem apresentado desempenho superior à da amostra Cu(200)-MCM-22 tratada em Ar a baixas temperaturas, o seu desempenho em temperaturas superior a 723 K é semelhante e mais coerente com o comportamento do catalisador Cu(200)-ZSM-5, que usamos para

comparação. Isto porque as espécies de cobre presentes nestes catalisadores são mais estáveis nas condições oxidantes, do que as presentes nas amostras tratadas em argônio, que se transformam nestas condições.

4.4.3.6. Estabilidade em condições hidrotérmicas

A fim de verificar a estabilidade hidrotérmica dos catalisadores Cu-MCM-22, foram realizados testes catalíticos na temperatura de 723 K, com duração entre 24 e 36 horas. Para cada ponto foram coletados pelo menos cinco medidas cromatográficas, coincidindo dentro de um erro relativo de no máximo 5%. Os resultados foram comparados aos do catalisador Cu(200)-ZSM-5, que se encontram na Figura 69.

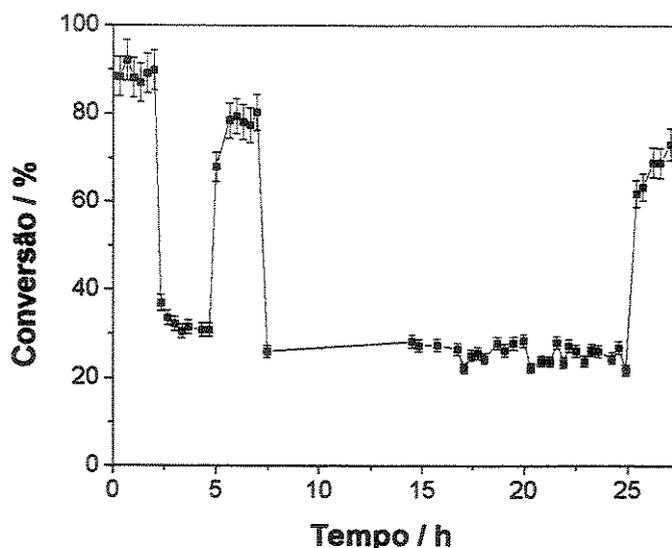


Figura 69: Estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(200)-ZSM-5 na decomposição de N_2O a 723 K, na presença de 8% de oxigênio e 10% de água ($GHSV = 45000 h^{-1}$).

A conversão do catalisador Cu(200)-ZSM-5 na ausência de oxigênio e vapor d'água é de aproximadamente 90%. Ao adicionar 8% de oxigênio e 10% de vapor d'água ao afluente reacional, a conversão decresce até 30%, permanecendo estável por cerca de 2,5 h. A retirada de oxigênio e vapor d'água do meio reacional regenera apenas parcialmente a conversão inicial, alcançando um valor de aproximadamente

80% de conversão. Uma nova injeção de vapor d'água faz a conversão de N_2O diminuir para aproximadamente 26%, a qual permanece estável por 18 horas. Uma nova retirada de oxigênio e vapor d'água regenera a conversão até um valor de 70%.

Os resultados de estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(150)-MCM-22 tratado em argônio encontram-se na Figura 70.

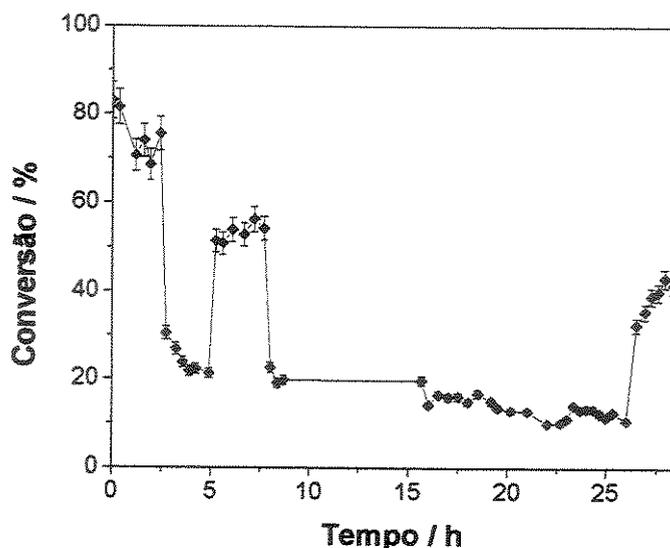


Figura 70: Estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(150)-MCM-22, tratado em argônio, na decomposição de N_2O a 723 K, na presença de 8% de oxigênio e 10% de água ($GHSV = 45000 \text{ h}^{-1}$).

O catalisador Cu(150)-MCM-22, tratado em argônio, tem um desempenho semelhante ao Cu-ZSM-5. A conversão inicial é de cerca de 75%, a qual se reduz a 25% após a primeira adição de O_2 e vapor d'água. A retirada destes gases da mistura reacional faz com que a conversão retorne ao patamar de 55% de conversão. Uma nova injeção de oxigênio e vapor d'água faz com que a conversão decresça até 19% e, ao longo de 18 h, ocorre a perda de cerca de 7% em atividade, estabilizando em 12% de conversão. A retirada destes gases após este tempo, regenera a conversão até 40%.

Os resultados de estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(150)-MCM-22, tratado em oxigênio, encontram-se na Figura 71. A conversão inicial na ausência de oxigênio e vapor d'água é de cerca de 70% e decresce até 26% na primeira adição

destes gases, permanecendo estável por 2,5 horas. A retirada de O_2 e H_2O do meio reacional regenera a conversão até o patamar de 68%. O retorno às condições hidrotérmicas faz com que a conversão retorne a 25%, estável por 22 horas. Após este período, a retirada de oxigênio e vapor d'água a conversão sobe até 57%, estabilizando em 50%.

A amostra Cu(150)-MCM-22, tratada em oxigênio, apresentou um desempenho mais satisfatório que o da amostra Cu(150)-MCM-22, tratada em argônio. Apesar da atividade inicial da amostra tratada em argônio ser superior à da amostra tratada em oxigênio, sob condições hidrotérmicas a amostra Cu(150)-MCM-22 tratada em oxigênio mantém um patamar de 25% contra 19% de conversão a 723 K para a amostra tratada em argônio. Além disso, a suspensão das condições hidrotérmicas faz com que a conversão de N_2O a N_2 e O_2 alcance um valor superior também para a amostra Cu(150)-MCM-22 tratada em O_2 . Isto provavelmente se deve ao fato de que as espécies de cobre presentes na amostra tratada em argônio ainda são passíveis de sofrerem transformações, como indicaram os resultados de atividade catalítica na presença de excesso de oxigênio.

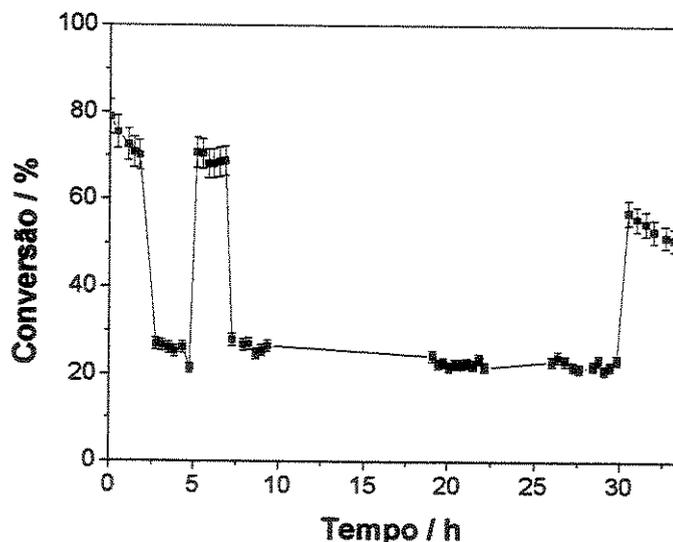


Figura 71: Estabilidade hidrotérmica do catalisador Cu(150)-MCM-22, tratado em oxigênio, na decomposição de N_2O a 723 K, na presença de 8% de oxigênio e 10% de água ($GHSV = 45000 \text{ h}^{-1}$).

Comparado ao catalisador Cu(200)-ZSM-5, a atividade da amostra Cu(150)-MCM-22 é inferior a 723 K, mas ele pode ser tão ativo quando o Cu-ZSM-5 em condições anidras a depender da temperatura em que a decomposição de N₂O está sendo conduzida. Porém, sob condições hidrotérmicas, os dois catalisadores apresentam a mesma conversão (≈25% de conversão) e mesma recuperação da atividade inicial, pois só perdem 18 – 20% de sua atividade inicial.

A baixa atividade destes catalisadores sob condições hidrotérmicas pode significar que está havendo desaluminação ou que a adsorção de vapor d'água causa mudanças irreversíveis nas espécies de cobre, inativando-as progressivamente para a decomposição de óxido nítrico. Como o zeólito MCM-22 é reconhecidamente mais estável à desaluminação que o zeólito ZSM-5, mas o catalisador Cu-MCM-22 é igualmente desativado em condições hidrotérmicas, estas mudanças devem estar relacionadas à mudanças no estado de oxidação, na coordenação ou no estado de agregação dos íons cobre.

4.4.4. TESTES CATALÍTICOS NA DECOMPOSIÇÃO DE NO

4.4.4.1. Efeito do grau de troca iônica

A atividade dos catalisadores Cu-MCM-22 na decomposição catalítica do óxido nítrico (NO) foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 72. Para estes testes foram utilizados somente os catalisadores tratados em oxigênio, cujas espécies de cobre mostraram-se mais estáveis na decomposição de N₂O.

A atividade na decomposição de NO cresce como uma função do grau de troca iônica das amostras: Cu(50)-MCM-22 < Cu(100)-MCM-22 < Cu(150)-MCM-22 < Cu(200)-MCM-22.

A atividade da amostra Cu(50)-MCM-22 aumenta com a temperatura até atingir 25% de conversão a 773 K ($1,7 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), voltando a decrescer para temperaturas maiores. Para a amostra Cu(100)-MCM-22, com 127% de troca iônica, a máxima conversão é de 39%, também a 773 K ($2,7 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Para as amostras com troca iônica maiores, o máximo de conversão é deslocado para a

temperatura de 723 K. A amostra Cu(150)-MCM-22 atinge 49% ($3,3 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), enquanto a amostra Cu(200)-MCM-22 atinge 58% de conversão nesta temperatura ($3,9 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Um fato interessante é que a decomposição de NO é estequiométrica apenas para temperaturas superiores a 723 K, mas não se observou formação de N_2O para nenhuma das temperaturas estudadas, qualquer que seja o grau de troca iônica da amostra.

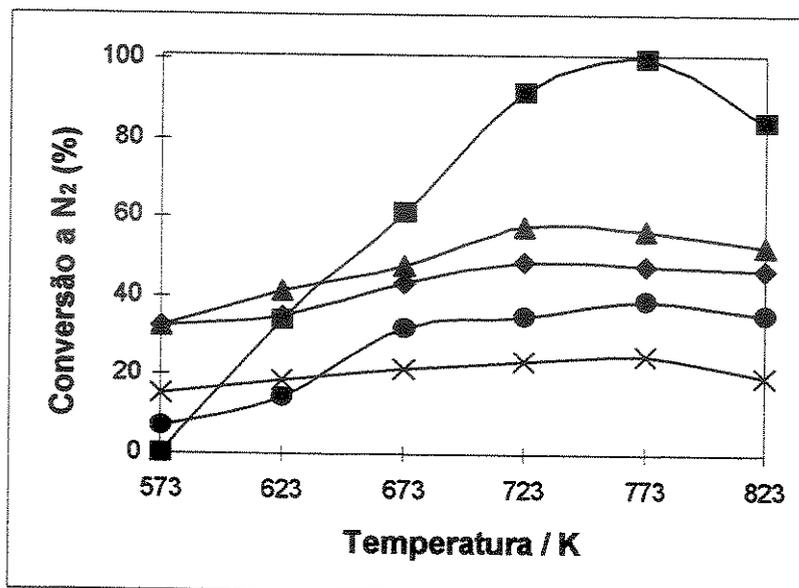


Figura 72: Decomposição de NO sobre catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, com diversos níveis de troca iônica (GHSV = 45000 h^{-1} , 0,5% N_2O em hélio): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5.

A amostra Cu(200)-ZSM-5 é a mais ativa dentre as estudadas, atingindo 100% de conversão a 773 K ($6,8 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), mas a conversão de NO a 723 K já é superior em 30% à da amostra Cu-MCM-22 mais ativa. A decomposição de óxido nítrico também é estequiométrica acima de 723 K, mas abaixo desta temperatura se observa a formação de N_2O .

Wang *et al.* [250], estudando a decomposição de NO sobre um catalisador Cu-ZSM-5 com 142% de troca iônica, observaram que a conversão de 0,1% de NO alcançava 100% de conversão a 723 K, quando o sistema operava para valores de W/F

= $4,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$. Para um valor de $W/F = 0,12 \text{ g.s.cm}^{-3}$ a conversão não ultrapassava 70%.

Pârvulescu *et al.* [245] observaram um máximo de 50% de conversão a 773 K, para um catalisador Cu-ZSM-5 com 180% de troca, operando com $W/F = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ na decomposição de 0,41% de NO.

Para a amostra Cu(200)-MCM-22 aqui investigada, apesar da máxima conversão (100%) ter sido observada a 773 K, o sistema operava com valores de $W/F = 0,04 \text{ g.s.cm}^{-3}$, indicando que o sistema é bem mais ativo em tempos de contato muito pequenos. Para uma comparação mais efetiva foram calculadas as atividades em ambas as situações: enquanto as amostras da literatura apresentaram atividades de $1,4 \times 10^{-9} \text{ mol}_{\text{NO}}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [250] e $5,6 \times 10^{-9} \text{ mol}_{\text{NO}}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [245], o catalisador Cu(200)-ZSM-5 apresenta uma atividade de $6,8 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$, ou seja, duas ordens de grandeza superior, apesar de operar com um tempo de contato duas ordens de grandeza inferior.

As atividades das amostras Cu-MCM-22 são superiores à do Cu-ZSM-5 apenas em temperaturas inferiores a 623 K, pois mesmo a 523 K os catalisadores Cu(150)-MCM-22 e Cu(200)-MCM-22 já apresentam cerca de 32% de conversão ($2,2 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Esta atividade incomum a baixas temperaturas deve ser consequência da baixa estabilidade dos íons Cu(I) na estrutura MWW, as quais são facilmente oxidadas a Cu(II), indicando que houve ativação da ligação NO. Entretanto, nesta região de temperaturas o átomo de oxigênio deve permanecer ligado ao sítio ativo, pois não se observa evolução de oxigênio.

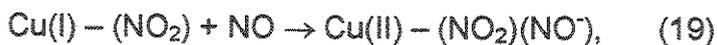
Os primeiros estudos com a decomposição de NO demonstraram que o sítio ativo da reação deveria ser o íon Cu(I) [239, 251 – 253], mas estudos recentes mostram que também o íon Cu(II) pode atuar como sítio ativo na reação. O esquema III traz é um resumo dos mecanismos propostos na literatura para a decomposição de NO sobre Cu-ZSM-5 [234, 238, 241, 244, 254 – 257].

O mecanismo de oxidação admitido de Cu(I) em Cu(II), resultaria na formação de N_2O . Entretanto, para os catalisadores Cu-MCM-22 não se observaram as bandas de N_2O na região de 2220 a 2250 cm^{-1} . Para o catalisador Cu(200)-ZSM-5 se observou N_2O tanto nos espectros de NO adsorvido na temperatura ambiente, quanto nos testes catalíticos abaixo de 723 K. Acima desta temperatura a decomposição de NO é

Se admitirmos esta hipótese, a adsorção de NO por sítios Cu(II) – O⁻ também originariam espécies do tipo Cu(I) – (NO₂), segundo a proposta de Park *et al.* [244], que absorveriam em 1620 cm⁻¹:



Estas espécies poderiam reabsorver NO, segundo a equação 19, originando a espécie Cu(II) – (NO₂)(NO⁻), que absorveria em 1576 cm⁻¹ [242, 244]:



Esta espécie se decomporia, liberando N₂ e O₂ e regenerando as espécies Cu(II) – O⁻.

Esta atribuição das bandas em 1899, 1621 e 1571 cm⁻¹ é diferente daquela que foi proposta no item 4.4.2.2, mas existem algumas evidências de que sobre os catalisadores Cu-MCM-22 o mecanismo de decomposição de NO é diferente, dando suporte à atribuição anterior:

i) à medida que Cu(I) – (NO) se oxida a Cu(II) – NO em pressões crescentes de NO, não se observam bandas de N₂O, que seriam evidência de que as espécies Cu(II)-O⁻ teriam se formado;

ii) a adsorção de NO sobre as espécies Cu(II) – O⁻(NO) gerariam espécies Cu(II) – (NO)(NO₂⁻), que originariam uma banda em ≈ 1448 cm⁻¹, indicando a formação de grupos nitrito monodentados, os quais não foram observados para os catalisadores Cu-MCM-22 tratados em oxigênio;

ii) a formação das espécies Cu(I) – (NO₂) e Cu(II) – (NO₂)(NO⁻), cujas bandas apareceriam em 1621 e 1571 cm⁻¹ [244], não justifica a formação das bandas em 1612 e 1291 cm⁻¹;

Por outro lado, o papel dos complexos nitratos em ponte e quelantes no mecanismo de decomposição de NO sobre Cu-MCM-22 não é claro, pois os complexos Cu(II) – (NO₃⁻) se decompõem formando N₂, O₂, N₂O e NO [256], mas não se observou N₂O nos efluentes reacionais. A formação de O₂ ocorreria via auto-redução de Cu(II) a Cu(I) e pela decomposição das espécies Cu(II) – (NO₃⁻) quelantes ou em ponte [257]. Logo a atividade na decomposição de NO sobre Cu-MCM-22 a baixas temperaturas não poderia resultar da decomposição dos nitratos, mas provavelmente do processo de oxidação rápida de Cu(I)-NO a Cu(II)-NO. Entretanto, todos os mecanismos propostos

na literatura para outros catalisadores Cu-zeólito envolvem a formação de N_2O e das espécies $Cu(II) - O^-(NO)$.

4.4.4.2. Efeito da presença de excesso de oxigênio

O efeito da presença de excesso de oxigênio na decomposição de NO sobre os catalisadores Cu-MCM-22, tratados em oxigênio, foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 73.

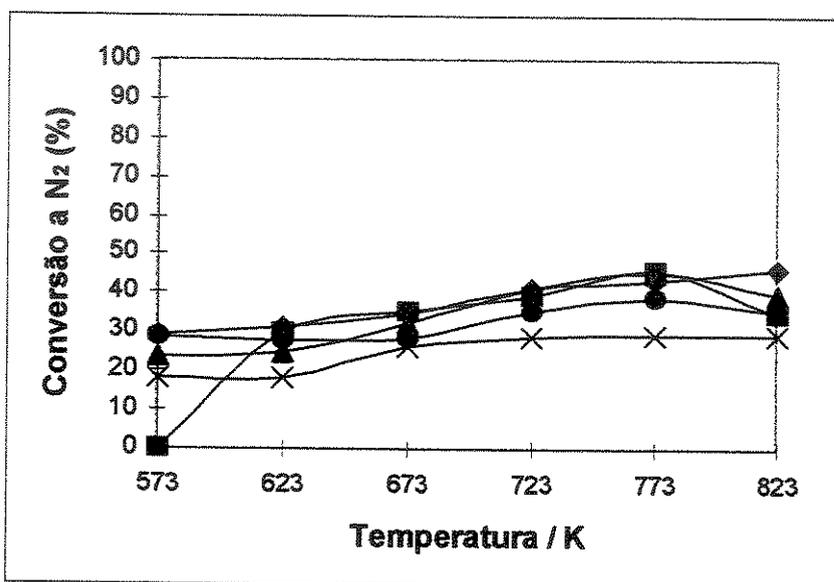


Figura 73: Decomposição de 0,5% de NO na presença de 8% de oxigênio sobre catalisadores Cu-MCM-22 com diversos níveis de troca iônica ($GHSV = 45000 h^{-1}$): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5.

O catalisador Cu(200)-ZSM-5 foi fortemente inibido na presença de oxigênio, tendo sua máxima conversão sendo reduzida de 100% para 46% a 773 K ($3,1 \times 10^{-7} mol_{NO}.g_{cat}^{-1}.s^{-1}$), enquanto os catalisadores Cu-MCM-22 mostraram-se relativamente insensíveis à presença de oxigênio nos afluentes reacionais. Não se observou produção de N_2O em nenhuma temperatura investigada.

A conversão do catalisador Cu(50)-MCM-22 foi levemente aumentada em toda a faixa de temperatura em cerca de 4%, alcançando respectivamente 29% ($2,0 \times 10^{-7}$

$\text{mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) a 773 K. Já o catalisador Cu(100)-MCM-22 não sofreu alterações de 673 a 773 K, mas sofreu um aumento de atividade em temperaturas inferiores a 673 K. A máxima conversão alcançada por este catalisador foi de 39% a 823 K ($2,6 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

O catalisador Cu(150)-MCM-22 foi levemente inibido em toda a faixa de temperaturas, sendo a máxima inibição de apenas 9% a 673 K. Este catalisador alcançou uma máxima conversão de 46% a 823 K ($3,1 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), sendo tão ativo quanto o Cu(200)-ZSM-5.

O efeito de inibição foi mais pronunciado sobre o catalisador Cu(200)-MCM-22, perdendo cerca de 16% de conversão a 723 K, mas ainda assim atingiu 45% de conversão a 773 K, sendo portanto tão ativo quanto o Cu(200)-ZSM-5.

Konduru e Chuang [238] observaram que a introdução de O_2 aumenta a conversão de NO, mas não afeta a formação de N_2 , além de provocar a diminuição de N_2O e o aumento da formação de NO_2 . Do ponto de vista espectroscópico, isto implica numa diminuição da banda referente aos complexos Cu(I) – (NO), que foram oxidados, resultando no aumento das bandas de nitratos quelantes e em ponte. Infelizmente, com o sistema utilizado neste trabalho foi impossível monitorar a formação de NO_2 e tampouco as mudanças espectroscópicas durante a reação catalítica, mas como a formação de N_2 foi diminuída, é possível supor que o efeito da presença de oxigênio observada neste caso é diverso do proposto por Konduru e Chuang [238].

4.4.4.3. Efeito da presença de excesso de oxigênio e vapor d'água

A introdução de vapor d'água na mistura reacional durante a decomposição de 0,5% de NO na presença de excesso de oxigênio (8%), afeta sensivelmente a atividade dos catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu-MCM-22, como pode ser visto na Figura 74.

Sob condições hidrotérmicas a conversão de NO do catalisador Cu(200)-ZSM-5 diminui sensivelmente, não ultrapassando 37% a 773 K ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Isto implica numa perda de 8% de conversão em relação aos testes na presença de O_2 ao longo de toda a faixa de temperaturas utilizadas.

Dentre os catalisadores Cu-MCM-22, o catalisador Cu(150)-MCM-22 foi o mais resistente à presença de vapor d'água nos afluentes reacionais. Observou-se uma

perda de aproximadamente 10 – 14% em conversão, mas somente para temperaturas superiores a 723 K. A máxima conversão nestas condições foi de 32% a 773 K ($2,2 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Os catalisadores Cu(50)-MCM-22 e Cu(100)-MCM-22 sofreram uma inibição maior, não ultrapassando 12 e 10% de conversão a 773 K. O catalisador Cu(200)-MCM-22 também sofreu uma inibição dependente da temperatura, mais pronunciada em baixas temperaturas e menos pronunciada a altas temperaturas, alcançando 23% de conversão a 823 K ($1,6 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{NO}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

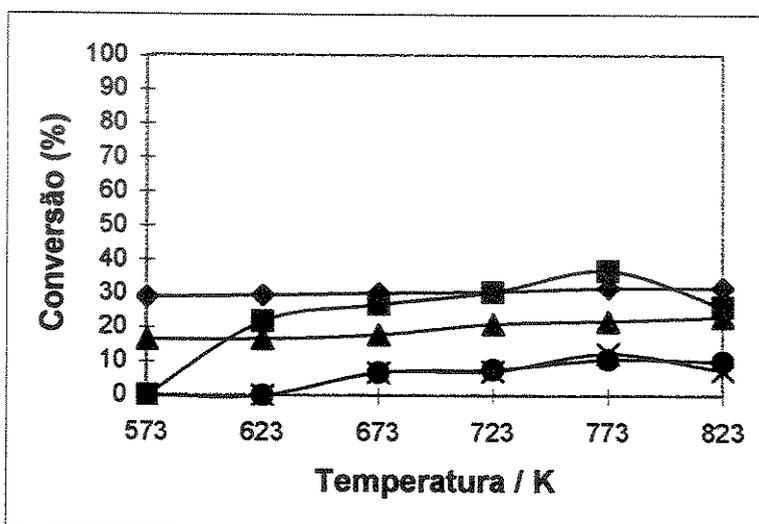


Figura 74: Decomposição de 0,5% de NO na presença de 8% de oxigênio e 10% de vapor d'água sobre catalisadores Cu-MCM-22 com diversos níveis de troca iônica ($\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$): X, Cu(50)-MCM-22; ●, Cu(100)-MCM-22; ◆, Cu(150)-MCM-22; ▲, Cu(200)-MCM-22, comparados a ■, Cu(200)-ZSM-5.

A atividade relativamente alta dos catalisadores Cu-MCM-22 na decomposição de NO a baixas temperaturas ($< 673 \text{ K}$) precisa ser melhor investigada, pois ela se manifesta tanto em condições anidras ou em condições hidrotérmicas, na presença ou na ausência de oxigênio.

5. CONCLUSÕES

A síntese do zeólito MCM-22 não é trivial e requer um controle cuidadoso sobre os fatores que afetam sua cristalização. O zeólito MCM-22 pode ser obtido com boa qualidade na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, com 10 dias de tratamento hidrotérmico estático, independente da fonte de alumínio ou da temperatura de envelhecimento empregadas. As amostras com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ e 80, obtidas nas mesmas condições, apresentaram contaminação por magadiíta ou queniaíta, silicatos hidratados lamelares. Fases puras, mas de baixa cristalinidade, só foram obtidas com menores alcalinidades. Para tempos de cristalização maiores, em quaisquer razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, observou-se que o MCM-22 é consumido, favorecendo a formação de ferrierita e α -quartzo. A evolução para α -quartzo parece ser mais acentuada quando o gel é envelhecido na temperatura de 333 K.

Para as sínteses dinâmicas, observou-se formação de MCM-22 livre de contaminações, apenas quando aluminato de sódio foi utilizado como fonte de alumínio. O uso de nitrato de alumínio favorece a contaminação por magadiíta. O uso de envelhecimento aquecido, em ambos os casos, favorece a evolução para as fases termodinamicamente mais estáveis.

As amostras do zeólito MCM-22 obtidas nas três razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram características físico-químicas coerentes entre si. À medida que a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta, observa-se a diminuição do espaçamento interlamelar, devido a uma menor quantidade de hexametilenoimina interlamelar, e também a diminuição da concentração de defeitos do tipo silanol.

A cristalização estática de MCM-22 resulta em partículas toroidais (“rosquinhas”), formadas por agregação de cristalitos em forma de placa. Na cristalização agitada, os cristais em placa formam agregados menores de formas diversas. As amostras estáticas retêm maior quantidade de hexametilenoimina interlamelar que as amostras dinâmicas, nas quais se observa uma dificuldade de incorporação de alumínio.

Os procedimentos de troca iônica para preparação de Fe-, Co- e Cu-MCM-22 não afetam a estrutura do MCM-22, mas removem espécies de alumínio fora da rede, formadas na calcinação, sugerindo que estas sejam de natureza catiônica. Estes

materiais apresentaram-se ativos na decomposição catalítica de óxido nitroso (N_2O), apresentando a seguinte ordem de atividade: Cu-MCM-22 > Fe-MCM-22 > Co-MCM-22. A baixa atividade do catalisador Co-MCM-22 provavelmente se deve à formação de CoO ao invés de íons Co(II) em sítios de troca iônica. A presença de oxigênio nos afluentes reacionais inibe fortemente a atividade na decomposição de N_2O sobre os catalisadores Fe-MCM-22 e Cu-MCM-22, enquanto Co-MCM-22 é praticamente insensível. A inibição sobre Fe-MCM-22 deve-se à conversão dos íons Fe(III) altamente simétricas para espécies do tipo óxido de ferro(III), menos ativas na decomposição de N_2O .

A atividade catalítica de Cu-MCM-22 é uma função do teor de cobre e o melhor desempenho foi obtido com o catalisador com 143% de troca iônica, cujo pré-tratamento para eliminação dos contra-íons (nitrato) foi realizado em atmosfera inerte. Este catalisador mostrou-se tão ativo quanto o catalisador mais ativo conhecido até o momento, Cu-ZSM-5. Porém, sob condições hidrotérmicas, o catalisador Cu-MCM-22 com 143% de troca, mas calcinado em oxigênio, apresenta melhor desempenho, equiparando-se ao Cu-ZSM-5 operando nas mesmas condições. Fica claro que a limitação em condições hidrotérmicas deve-se menos à estabilidade da estrutura zeolítica nestas condições, do que às alterações sofridas pelas espécies de cobre presentes.

As espécies superficiais formadas no catalisador Cu-MCM-22 foram caracterizadas por redução termoprogramada (TPR) e FTIR de CO e NO adsorvidos, e comparadas àquelas encontradas no Cu-ZSM-5.

Por TPR verificou-se que basicamente três tipos de espécies de cobre estão presentes nos catalisadores: i) íons cobre(II) isolados em sítios de troca, que reduzem na região de 613 a 653 K; ii) espécies catiônicas oligoméricas, distribuídas entre as supercavidades MWW (493 K) e os canais senoidais (533 K) e iii) espécies tipo óxido de cobre (448 K). Para as amostras com grau de troca igual a 68%, a depender do tipo de tratamento usado para eliminação do nitrato, os íons Cu(II) isolados podem também ser encontradas nos sítios SII (na face de um anel de 6 membros do prisma hexagonal) ou SI (no interior do prisma hexagonal que conecta duas cavidades MWW), que reduzem em 843 K e 908 K, respectivamente. Além disso, a quantificação dos

resultados de TPR indica que uma fração dos íons cobre está presente no estado de oxidação +1 e que esta fração é maior para as amostras tratadas em argônio.

Os resultados de FTIR de CO confirmam a presença de íons Cu(I) no Cu-MCM-22 e sugerem a presença de agregados oxidicos. Os resultados de FTIR de NO mostram que nos catalisadores calcinados os íons Cu(I) são pouco estáveis e são rapidamente e completamente convertidos a Cu(II), enquanto nos catalisadores tratados em atmosfera inerte, os íons Cu(I) são melhor estabilizados, permitindo a formação de espécies mono- e dinitrosílicas. Além disso, nos materiais tratados em oxigênio, observou-se a formação extensiva de complexos nitro, nitritos e nitratos, sugerindo que as espécies tipo óxido e as espécies catiônicas oligoméricas apresentam uma reatividade superficial importante.

Apesar dos resultados de FTIR de NO sugerirem que Cu-MCM-22 deve ser um catalisador muito ativo na decomposição de óxido nítrico, observou-se que a atividade do catalisador Cu-MCM-22 nesta reação é inferior ao do Cu-ZSM-5, exceto a baixas temperaturas. Além disso, o Cu-MCM-2 é mais resistente à introdução de oxigênio e vapor d'água aos afluentes reacionais que o Cu-ZSM-5. Não foi possível estabelecer uma correlação clara entre as espécies detectadas por FTIR – NO e o mecanismo da decomposição de NO sobre o Cu-MCM-22, mas está claro que o mecanismo deve ser diferente do observado para o Cu-ZSM-5, pelo menos a baixas temperaturas, uma vez que não se observa óxido nitroso (N₂O) nos efluentes reacionais.

O catalisador Cu-MCM-22 é promissor na decomposição de N₂O, especialmente em condições anidras. Estudos *in situ* poderão estabelecer o mecanismo adequado da decomposição de NO sobre Cu-MCM-22, possibilitando incrementar a atividade deste catalisador em baixas temperaturas.

6. SUGESTÕES

Algumas sugestões para a continuidade deste trabalho são:

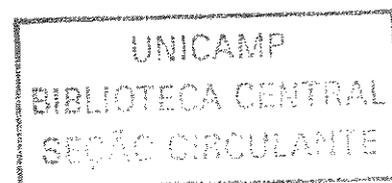
1. Caracterização físico-química dos catalisadores Cu-MCM-22 após operação em condições hidrotérmicas, tanto na decomposição do óxido nitroso (N_2O), quanto do óxido nítrico (NO), a fim de verificar o quanto as espécies de cobre presentes sofreram transformações e em que extensão as perdas de atividade estão relacionadas à desaluminação;
2. Aprofundamento na caracterização das espécies de cobre presentes nos catalisadores, utilizando as técnicas de Espectrofotometria no UV-visível (UV-vis), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Espectroscopia de Absorção de Raios-X (EXAFS) e Ressonância de Spin Eletrônico (ESR);
3. Investigação do mecanismo de decomposição de NO por acompanhamento *in situ* com espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), tanto da superfície do catalisador Cu-MCM-22, quanto da fase gasosa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of Elements, 4th ed., Pergamon Press, New York, 1989.
- [3] G. Gianneto, Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales, 1st ed., Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- [4] A. Corma. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [5] C. Baerlocher, W. M. Méier, D. H. Olson. Atlas of Zeolite Framework Types, 5th ed. (revised), Elsevier, London, 2001.
- [6] O. V. Petersen, G. Giester, F. Brandstätter, G. Niedermayr. Nabesite, $\text{Na}_2\text{BeSi}_4\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Can. Mineral.* 40 (2002) 173.
- [7] A. Burton, S. Elomari, R. C. Medrud, I. Y. Chan, C. -Y. Chen, L. M. Bull, E. S. Vittoratos. The synthesis, characterization and structure solution of SSZ-58: a novel two-dimensional 10-ring pore zeolite with previously unseen double 5-ring subunits. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1633.
- [8] C. V. McDaniel, P. K. Maher. Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. London, (1968) 186.
- [9] R. M. Barrer, P. J. Denny. Hydrothermal Chemistry of Silicates. 9. Nitrogenous Aluminosilicates. *J. Chem. Soc.* (1961) 971.
- [10] S. T. Wilson. Templating in molecular sieve synthesis. In: Verified Syntheses of Zeolitic Materials, 2nd Ed., H. Robson (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [11] R. J. Argauer, G. R. Landoit. Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same. U.S. Patent 3,702,886 (1972).
- [12] M. Inaba, H. Hamada. Zeolite Synthesis Using 1,6-Diaminohexane-Based Organic Diammonium Salts as Templates. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 125.
- [13] A. Erdem, L. B. Sand. Crystallization and Metastable Phase-Transformations of Zeolite ZSM-5 in the $(\text{TPA})_2\text{O}\text{-Na}_2\text{O}\text{-K}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System. *J. Catal.* 60 (1979) 241.

- [14] M. K. Rubin, P. Chu. Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use. U.S. Patent 4,959,325 (1990).
- [15] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin. MCM-22: A Molecular Sieve With Two Independent Multidimensional Channel Systems. *Science* 264 (1994) 1910.
- [16] S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, R. D. Partridge, P. Chu, M. K. Rubin. *Micropor. Mesopor. Mater.* 23 (1998) 109.
- [17] M. A. Cambor, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, C. Baerlocher. Synthesis and Structural Characterization of MWW Type Zeolite ITQ-1, the Pure Silica Analog of MCM-22 and SSZ-25. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 44.
- [18] G. J. Kennedy, S. L. Lawton, M. K. Rubin. ^{29}Si MAS NMR Studies of a High Silica Form of the Novel Molecular Sieve MCM-22. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 11000.
- [19] W. Kolodziejwski, C. Zicovich-Wilson, C. Corell, J. Pérez-Pariente, A. Corma. ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Study of Zeolite MCM-22. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7002.
- [20] S. Nicolopoulos, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regi, A. Corma, C. Corell, J. M. Guil, J. Pérez-Pariente. Direct Phasing in Electron Crystallography: *Ab Initio* Determination of a New MCM-22 Zeolite Structure. *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8947.
- [21] J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, M. K. Rubin. The Framework Topology of Zeolite MCM-22. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 98 (1995) 250.
- [22] S. L. Njo, H. V. Koningsveld, B. V. D. Graaf. A Computational Study on Zeolite MCM-22. *Chem. Commun.* 13 (1997) 1243.
- [23] G. Sastre, J. D. Gale. ZeoTsites: a code for topological and crystallographic tetrahedral sites analysis in zeolites and zeotypes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 43 (2001) 27.
- [24] L. Puppe, J. Weisser. Crystalline Aluminosilicate PSH-3 and Its Process of Preparation. U. S. Patent. 4,439,409 (1984).
- [25] S. Unverricht, M. Hunger, S. Ernst, H. G. Karge, J. Weitkamp. Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 37.
- [26] R. Ravishankar, T. Sen, V. Ramaswamy, H. S. Soni, S. Ganapathy, S. Sivasanker. Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Zeolite PSH-3/MCM-22. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 331.

- [27] S. I. Zones, D. I. Holtermann, R. A. Innes, T. A. Pecoraro, D. S. Santilli, J. N. Ziemer. Zeolite SSZ-25. U. S. Patent 4,826,667 (1989).
- [28] Y. Nakagawa, G. S. Lee, T. V. Harris, L. T Yuen, S. I. Zones. Guest/host relationships in zeolite synthesis: ring-substituted piperidines and the remarkable adamantane mimicry by 1-azonio spiro [5.5] undecanes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 69.
- [29] I. Y. Chan, P. A. Labun, M. Pan, S. I. Zones. High-resolution Electron Microscopy Characterization of SSZ-25 Zeolite. *Microporous Mater.* 3 (1995) 409.
- [30] L. T. Yuen, J. S. Geilfuss, S. I. Zones. The Use of Linear Azo Compounds as Probes for the Characterization of Micropores of Molecular Sieves. *Micropor. Materials* 12 (1997) 229.
- [31] J. M. González-Calbet, S. Nicolopoulos. Electron Crystallography of Zeolites: Structure Information from HREM Images and Elestron Diffraction Patterns. *Sol. Stat. Ion.* 101 (1997) 975.
- [32] S. Nicolopoulos, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regi, M. A. Camblor, C. Corell, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas. Use of Electron Microscopy ans Microdiffraction for Zeolite Framework Comparison. *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11000.
- [33] M. A. Camblor, C. Corell, A. Corma, M.-J. Díaz-Cabañas, S. Nicolopoulos, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí. A New Microporous Polymorph of Silica Isomorphous to Zeolite MCM-22. *Chem. Mater.* 8 (1996) 2415.
- [34] D. A. Woodcock, P. Lightfoot, P. A Wright, L. A. Villaescusa, M.-J. Diáz-Cabañas, M. A. Camblor. Strong negative thermal expansion in the siliceous zeolites ITQ-1, ITQ-3 and SSZ-23. *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 349.
- [35] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker Jr., G. Belussi, L. Carluccio. Layered Structure of ERB-1 Microporous Borosilicate Precursor and Its Intercalation Properties Towards Polar Molecules. *Microporous Mater.* 4 (1995) 221.
- [36] C. T. Kresge, W. J. Roth, K. G. Simmons, J. C. Vartulli. Crystalline Oxide Material. U. S. Patent 5,229,341 (1993).
- [37] S. L. Lawton, A. S. Fung, G. J. Kennedy, L. B. Alemany, C. D. Chang, G. H. Hatzikos, D. N. Lissy, M. K. Rubin, H.-K. Timken, S. Steuemagel, D. E. Woessner. Zeolite MCM-49: A Three-dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in situ* Crystallization. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3788.



- [38] J. M. Bennet, C. D. Chang, S. L. Lawton, M. E. Leonowicz, M. K. Rubin. Synthetic Porous Crystalline MCM-49, Its Synthesis and Use. U. S. Patent 5,326,575 (1993).
- [39] R. Millini, G. Perego, W. O. Parker Jr., G. Belussi, L. Carluccio. Layered Structure of ERB-1 Microporous Borosilicate Precursor and Its Intercalation Properties Towards Polar-Molecules. *Microporous Mater.* 4 (1995) 221.
- [40] A. S. Fung, S. L. Lawton, W. J. Roth. U. S Patent 5,362,697 (1994).
- [41] G. G. Juttu, R. F. Lobo. Characterization and catalytic properties of MCM-56 and MCM-22 zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 9.
- [42] C. T. Kresge, W. J. Roth, K. G. Simmons, J. C. Vartulli. Crystalline Oxide Material. U. S. Patent 5,229,341 (1993).
- [43] W. J. Roth, C. T. Kresge, J. C. Vartulli, M. E. Leonowicz, A. S. Fung, S. B. McCullen. MCM-36: The First Pillared Molecular Sieve with Zeolite Properties. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 301.
- [44] A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass. Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts. *Nature* 396 (1998) 353.
- [45] A. Corma, V. Fornés, J. Martínez-Triguero, S. B. Pergher. Delaminated zeolites: Combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses. *J. Catal.* 186 (1999) 57.
- [46] A. Corma, C. Corell, A. Martínez, J. Pérez-Pariente. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 859.
- [47] R. Ravishankar, D. Bhattacharya, N. E. Jacob, S. Sivasanker. Characterization and Catalytic Properties of Zeolite MCM-22. *Microporous Mater.* 4 (1995) 83.
- [48] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente. *Appl. Catal. A* 115 (1994) 121.
- [49] W. Souverijns, W. Verrelst, G. Vanbutsele, J. A. Martens, P. A. Jacobs. Micropore Structure of Zeolite MCM-22 as Determined by the Decane Catalytic Test Reaction. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 14 (1994) 1671.
- [50] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez. Isobutane 2-Butene Alkylation on MCM-22 Catalyst - Influence of Zeolite Structure and Acidity on Activity and Selectivity. *Catal. Lett.* 28 (1994) 187.
- [51] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente. Synthesis and Characterization of the MCM-22 Zeolite. *Zeolites* 15 (1995) 188.

- [52] A. M. Prakash, L. Kevan. Formation of Monovalent Nickel in NiNa-MCM-22 Zeolite and Its Interactions with Various Inorganic and Organic Adsorbates: Electron Spin Resonance Studies. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19587.
- [53] T. Wasowicz, A. M. Prakash, L. Kevan. Electron Spin Resonance and Electron spin Echo Modulation Studies of Cu(II) Cation Locations and Adsorbate Interactions on Ion-Exchanged Cu-MCM-22 Zeolite. *Microporous Mater.* 12 (1997) 107.
- [54] F. Eder, Y. He, G. Nivarthi, J. A. Lercher. Sorption of Alkanes on Novel Pillared Zeolites: Comparison Between MCM-22 and MCM-36. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 115 (1996) 531.
- [55] A. L. S. Marques, J. L. F. Monteiro, H. O. Pastore. Static Crystallization of Zeolites MCM-22 and MCM-49. *Micropor. Mesopor. Mat.* 32 (1999) 131.
- [56] I. Mochida, S. Eguchi, M. Hironaka, S. Nagao, K. Sakanishi, D. D. Whitehurst. The Effects of Seeding in the Synthesis of Zeolite MCM-22 in the Presence of Hexamethylenimine. *Zeolites* 18 (1997) 142.
- [57] N. Kumar, L.-E. Lindfors. Synthesis, Characterization and Application of H-MCM-22, Ga-MCM-22 and Zn-MCM-22 Zeolite Catalyst in the Aromatization of n-Butene. *Appl. Catal. A*: 147 (1996) 175.
- [58] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejcki, J. Pérez-Pariante. Infrared Spectroscopy, Thermoprogrammed Desorption, and Nuclear Magnetic Resonance Study of the Acidity, Structure, and Stability of Zeolite MCM-22. *Zeolites* 15 (1995) 576.
- [59] I. Güray, J. Warzywoda, N. Baç, A. Sacco Jr. Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. *Micropor. Mesopor. Mater.* 31 (1999) 241.
- [60] A. L. S. Marques. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1999.
- [61] L. D. Rollmann, J. L. Schlenker, S. L. Lawton, C. L. Kennedy, J. G. Kennedy, D. J. Doren. On the role of small amines in zeolite synthesis. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7175.
- [62] L. D. Rollmann, J. L. Schlenker, S. L. Lawton, C. L. Kennedy, J. G. Kennedy, D. J. Doren. On the role of small amines in zeolite synthesis. 2. *J. Phys. Chem. B*: 104 (2000) 721.
- [63] R. Aiello, F. Crea, F. Testa, G. Demortier, P. Lentz, M. Wiame, J. B. Nagy. Synthesis and characterization of aluminosilicate MCM-22 in basic media in the presence of fluoride salts. *Micropor. Mesopor. Mater.* 35 - 6 (2000) 585.

- [64] M. Cheng, D. Tan, X. Liu, X. Han, X. Bao, L. Lin. Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2001) 307.
- [65] M. Cheng, G. Hu, D. Tan, X. Bao. On the formation of vertically oriented MCM-22 zeolite crystal films. *Micropor. Mesopor. Mater.* 50 (2001) 69.
- [66] P. Wu, H. Lin, T. Komatsu, T. Yashima. Synthesis of Ferrisilicate with the MCM-22 Structure. *Chem. Commun.* 13 (1997) 663.
- [67] F. Testa, F. Crea, G. D. Diodati, L. Pasqua, R. Aiello, G. Terwagne, P. Lentz, J. B. Nagy. Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 187.
- [68] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima. A Novel Titanosilicate with MWW Structure. I. Hydrothermal synthesis, elimination of extraframework titanium, and characterizations. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2897.
- [69] K. Okumura, M. Hashimoto, T. Mimura, M. Niwa. Acid properties and catalysis of MCM-22 with different Al concentrations. *J. Catal.* 206 (2002) 23.
- [70] C. W. Jones, S.-J. Hwang, T. Okubo, M. E. Davis. Synthesis of hydrophobic molecular sieves by hydrothermal treatment with acetic acid. *Chem. Mater.* 13 (2001) 1041.
- [71] M. A. Asensi, A. Corma, A. Martinez. Skeletal Isomerization of 1-Butene on MCM-22 Zeolite Catalyst. *J. Catal.* 158 (1996) 561.
- [72] A. Corma, J. Martínez-Triguero. The use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC. *J. Catal.* 165 (1997) 102.
- [73] M. Hunger, S. Ernst, J. Weitkamp. Multinuclear Solid-state NMR Investigation of Zeolite MCM-22. *Zeolites* 15 (1995) 188.
- [74] A. Corma, C. Corell, A. Martinez, J. Pérez-Pariente. Insight into the Pore Structure of Zeolite MCM-22 through Catalytic Tests. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 859.
- [75] A. Corma, C. Corell, F. Llopis, A. Martínez, J. Pérez-Pariente. Proposed Pore Volume Topology of Zeolite MCM-22 Based on Catalytic Tests. *Appl. Catal. A* 115 (1994) 121.
- [76] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V. Orchillès. Catalytic Cracking of Alkanes on MCM-22 Zeolite. Comparison with ZSM-5 and Beta Zeolites and Its Possibility as an FCC Cracking Additive. *Appl. Catal. A* 129 (1995) 203.

- [77] A. Corma, C. Corell, J. Pérez-Pariente, J. M. Guil, R. Guil-López, S. Nicolopoulos, J. González-Calbet, M. Vallet-Regi. Adsorption and Catalytic Properties of MCM-22: The Influence of Zeolite Structure. *Zeolites* 16 (1996) 7.
- [78] R. Roque-Malherbe, R. Wendelbo, A. Mifsud, A. Corma. Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in H-ZSM-5, H-Beta and H-MCM-22 Zeolites. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14064.
- [79] R. Wendelbo, R. Roque-Malherbe. A Comparative Study of the Kinetics of Adsorption and Desorption of Benzene and o-Xylene in H-MCM-22, H-ZSM-5 and H-Beta Zeolites. *Microporous Mater.* 10 (1997) 231.
- [80] A. Corma, C. R. A. Catlow, G. Sastre. Diffusion of linear and branched C7 paraffins in ITQ-1 zeolite. A molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7085.
- [81] G. Sastre, C.R.A. Catlow, A. Corma. Diffusion of benzene and propylene in MCM-22 zeolite. A molecular dynamics study. *J. Phys. Chem: B* 103 (1999) 5187.
- [82] G. Sastre, C. R. A. Catlow, A. Chica, A. Corma. Molecular dynamics of C7 hydrocarbon diffusion in ITQ-2. The benefit of zeolite structures containing accessible pockets. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 416.
- [83] H. Du, M. Kalyanaraman, M. A. Cambor, D. H. Ohlson. Hydrocarbon sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 40 (2000) 305.
- [84] T. J. Hou, L. L. Zhou, X. J. Xu. Adsorption and diffusion of benzene in ITQ-1 type zeolite: Grand canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulation study. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 9356.
- [85] T. L. Hou, I. I. Zhu, Y. Y. Li, X. J. Xu. The localization and adsorption of benzene and propylene in ITQ-1 zeolite: grand canonical Monte Carlo simulations. *J. Mol. Struct. Theochem.* 535 (2001) 9.
- [86] T. Hou, L. Zhu, X. Xu. The adsorption of a series of aromatics in ITQ-1: grand canonical Monte Carlo simulations. *J. Mol. Catal. A* 171 (2001) 103.
- [87] G. Sastre, C. R. A. Catlow, A. Corma. Influence of the intermolecular interactions on the mobility of heptane in the supercages of MCM-22 zeolite. A molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 956.
- [88] S. B. Waghmode, P. Bharathi, S. Sivasanker, R. Vetrivel. Molecular modeling studies on zeolite catalysts for shape-selective electrophilic substitution: formation of xylenes. *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 433.

- [89] Instituto Brasileiro de Petróleo. Manual de Caracterização de Catalisadores, Nilson J. Barrichello (Ed.), IBP, Rio de Janeiro, 1995.
- [90] H. Du, D. H. Olson. Surface acidic properties of a HMCM-22 zeolite: Collidine poisoning and hydrocarbon adsorption studies. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 395.
- [91] J. C. Cheng, T. F. Degnan, J. S. Beck, Y. Y. Huang, M. Kalyaranaman, J. A. Kowalski, C. A. Loehr, D. N. Mazzone. A comparison of zeolites MCM-22, beta, and USY for liquid phase alkylation of benzene with ethylene. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 121 (1999) 53.
- [92] J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro. *Catálise Heterogênea*, 1ª. ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [93] B. Onida, F. Geobaldo, F. Testa, R. Aiello, E. Garrone. H-bond formation and proton transfer in H-MCM-22 zeolite as compared to H-ZSM-5 and H-MOR: An FTIR study. *J. Phys. Chem. B*: 106 (2002) 1684.
- [94] G. Sastre, V. Fornés, A. Corma. Preferential siting of bridging hydroxyls and their different acid strengths in the two-channel system of MCM-22 zeolite. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4349.
- [95] B. Onida, F. Geobaldo, F. Testa, F. Crea, E. Garrone. FTIR investigation of the interaction at 77 K of diatomic molecular probes on MCM-22 zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 119.
- [96] P. Mériaudeau, V. A Tuan, V. T. Nghiem, L. Lafevbre, V. T. Ha. Characterization and catalytic properties of hydrothermally dealuminated MCM-22. *J. Catal.* 185 (1999) 378.
- [97] D. Meloni, S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, E. Rombi, V. Solinas. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites - 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. *Appl. Catal. A* 215 (2001) 55.
- [98] R. Ravishankar, T. Sen, S. Sivasanker, S. Ganapathy. Multinuclear MAS NMR Spectroscopic Study of the Zeolite, MCM-22. *J. Chem. Soc., Farad. Trans.* 91 (1995) 3549.
- [99] M. Hunger, S. Ernst, S. Steuermagel, J. Weitkamp. High-field ^1H MAS NMR Investigations of Acidic and Non-acidic Hydroxyl Groups in Zeolites H-Beta, H-ZSM-5, H-ZSM-58 and H-MCM-22. *Microporous Mater.* 6 (1996) 349.

- [100] T. Baba, N. Komatsu, Y. Ono, H. Sugisawa, T. Takahashi. Nature of the Acidic Protons in H-Mordenite and H-MCM-22 as Studied by Variable Temperature ^1H MAS NMR. *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 203.
- [101] D. Ma, F. Deng, R. Fu, X. Han, X. Bao. MAS MMR studies on the dealumination of Zeolite MCM-22. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1770.
- [102] B. Adair, C.-Y. Chen, K.-T. Wan, M. E. Davis. Reactions of Meta-Xylene on Zeolites with Intersecting Medium and Large Pores. I. Basic Studies. *Microporous Mater.* 7 (1996) 261.
- [103] M. J. Verhoef, E. J. Creighton, J. A. Peters, H. V. Beckum. Reductive Etherification of Substituted Cyclohexanones with Secondary Alcohols Catalysed by Zeolite H-MCM-22. *Chem. Commun.* (1997) 1989.
- [104] A. M. Prakash, T. Wasowicz, L. Kevan. Adsorbate Interactions of Paramagnetic Palladium(i) Species in Pd(II)-Exchanged Na-MCM-22 Zeolite. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1985.
- [105] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez. Isobutane/2-Butane Alkylation on MCM-22 Catalyst. Influence of Zeolite Structure and Acidity on Activity and Selectivity. *Catal. Letters* 28 (1994) 187.
- [106] S. Unverricht, S. Ernst, J. Weitkamp. Iso-Butane/1-Butene Alkylation on Zeolites-Beta and MCM-22. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1693.
- [107] A. Corma. Sorption, diffusion and catalytic properties of zeolites containing 10- and 12-member ring pores in the same structure. *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 487.
- [108] A. Corma, C. Corell, V. Fornés, W. Kolodziejski, J. Pérez-Pariente. Infrared-Spectroscopy, Thermoprogrammed Desorption, and Nuclear-Magnetic-Resonance Study of the Acidity, Structure, and Stability of Zeolite MCM-22. *Zeolites* 15 (1995) 576.
- [109] A. Corma, M. Davis, V. Fornés, V. González-Alfaro, R. Lobo, A. V. Orchillés. Cracking behavior of zeolites with connected 12- and 10-member ring channels: The influence of pore structure on product distribution. *J. Catal.* 167 (1997) 438.
- [110] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V. Orchillés. The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives. *Appl. Catal A* 187 (1999) 245.
- [111] T. Komatsu, H. Ishihara, Y. Fukui, T. Yashima. Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca^{2+} -exchanged ferrierite. *Appl. Catal. A* 214 (2001) 103.

- [112] D. Meloni, D. Martin, M. Guisnet. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites - 2. n-heptane cracking: activity, selectivity and deactivation by coking. *Appl. Catal. A* 215 (2001) 67.
- [113] A. K. Talukdar, K. G. Bhattacharyya, T. Baba, Y. Ono. 1-Hexene isomerization and n-hexane cracking over HMCM-22. *Appl. Catal. A* 213 (2001) 239.
- [114] S. I. Zones, T. V. Harris. The Constraint Index test revisited: anomalies based upon new zeolite structure types. *Micropor. Mesopor. Mater.* 35-36 (2000) 31.
- [115] V. J. Frillette, W. O. Haag, R. M. Haag, R. M. Lago. Catalysis by Crystalline Aluminosilicates - Characterization of Intermediate Pore-Size Zeolites by the Constraint Index. *J. Catal.* 67 (1991) 218.
- [116] S.-H. Park, H.-K. Rhee. Shape selective properties of MCM-22 catalysts for the disproportionation of ethylbenzene. *Appl. Catal. A* 219 (2001) 99.
- [117] S.-H. Park, H.-K. Rhee. Shape selective conversion of 1,2,4-trimethylbenzene over zeolite NU-87. *Catal. Today* 63 (2000) 267.
- [118] G. D. Pirmgruber, K. Seshan, J. A. Lercher. Direct conversion of n-butane to isobutene over Pt-MCM22. *J. Catal.* 190 (2000) 396.
- [119] A. Corma, V. Martínez-Soria, E. Schnoefeld. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: Catalytic behaviour and kinetic mechanism. *J. Catal.* 192 (2000) 163.
- [120] A. K. Talukdar, K. G. Bhattacharyya, T. Baba, Y. Ono. 1-Hexene isomerization and n-hexane cracking over HMCM-22. *Appl. Catal. A* 213 (2001) 239.
- [121] J. P. G. Pater, P. A. Jacobs, J. A. Martens. Oligomerization of hex-1-ene over acidic aluminosilicate zeolites, MCM-41, and silica-alumina co-gel catalysts: A comparative study. *J. Catal.* 184 (1999) 262.
- [122] G. Dahlhoff, U. Barsnick, W. F. Hölderich. The use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to epsilon-caprolactam. *Appl. Catal. A* 210 (2001) 83.
- [123] C. N. Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Practice*, 1st ed, McGraw-Hill, New York, 1980
- [124] L. D. Fernandes, J. L. F. Monteiro, E. F. Souza-Aguiar, A. Martínez, A. Corma. Ethylbenzene hydroisomerization over bifunctional zeolite based catalysts: The influence

of framework and extraframework composition and zeolite structure. *J. Catal.* 177 (1998) 363.

[125] G. Kinger, D. Majda, H. Vinek. n-heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials. *Appl. Catal. A* 225 (2002) 301.

[126] D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao. On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts. *J. Catal.* 194 (2000) 105.

[127] D. Ma, Y. Shu, X. Han, X. Liu, Y. Xu, X. Bao. Mo/HMCM-22 catalysts for methane dehydroaromatization: A multinuclear MAS NMR study. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1786.

[128] V. T. T. Ha, L. V. Tiep, P. Mériaudeau, C. Naccache. Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism. *J. Mol. Catal. A* 181 (2002) 283.

[129] N. Kumar, R. Buggningsbacka, M. Koropi, L.-E. Lindfors, T. Salmi. Synthesis and characterization of Pd-MCM-22 and Pt-SAPO-11 catalysts for transformation of n-butane to aromatic hydrocarbons. *Appl. Catal. A* 227 (2002) 97.

[130] R. Raja, P. Ratnasamy. Selective oxidation with copper complexes incorporated in molecular sieves. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 181.

[131] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima. A novel titanosilicate with MWW structure: II. Catalytic properties in the selective oxidation of alkenes. *J. Catal.* 202 (2001) 245.

[132] P. Wu, T. Tatsumi. Unique trans-selectivity of Ti-MWW in epoxidation of cis/trans-alkenes with hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 748.

[133] M. Sasidharan, P. Wu, T. Tatsumi. Epoxidation of alpha,beta-unsaturated carbonyl compounds over various titanosilicates. *J. Catal.* 205 (2002) 332.

[134] A. Corma, V. Fornés, J. M. Guil, S. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. Buglass. Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 301.

[135] A. Corma, U. Diaz, V. Fornés, J. M. Guil, J. Martínez-Triguero, E. J. Creyghton. Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2. *J. Catal.* 191 (2000) 218.

[136] I. Rodriguez, M. J. Climent, S. Iborra, V. Fornés, A. Corma. Use of delaminated zeolites (ITQ-2) and mesoporous molecular sieves in the production of fine chemicals:

- Preparation of dimethylacetals and tetrahydropyranylation of alcohols and phenols. *J. Catal.* 192 (2000) 441.
- [137] B. J. Alloway, D. C. Ayres. Chemical Principles of Environmental Pollution, 1st ed., Chapman & Hall, London, 1993.
- [138] R. M. Harrison (Ed). Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994; A. A. Lawrence. Nitrogen Oxides Emission Control, Noyes, 1972.
- [139] H. Bosch, F. Janssen. Formation and Control of Nitrogen Oxides. *Catal. Today* 2 (1998) 369.
- [140] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr. Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [141] United Nations Environment Programme. The Greenhouse Gases, UNEP, Nairobi, 1987.
- [142] B. W. Riley, J. R. Richmond. A catalytic process for the decomposition of nitrous oxide. *Catal. Today* 17 (1993) 277.
- [143] B. Harrison, M. Wyatt, K. G. Gough. "Catalysis of Reactions Involving the Reduction or Decomposition of Nitrogen Oxides"; in: *Catalysis*; Royal Society of Chemistry, Londres, 1982.
- [144] U.S. Environment Protection Agency. Summary of NO_x Control Technologies and their Availability and Extent of Application, EPA-450/3-92-004.
- [145] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J. A. Moulijn. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. *Appl. Catal. B* 9 (1996) 25.
- [146] C. M. de Correa, A. L. Villa, M. Zapata. Decomposition of nitrous oxide in excess oxygen over Co- and Cu-exchanged MFI zeolites. *Catal. Letters* 38 (1996) 27.
- [147] L. D. Pfefferle, W. C. Pfefferle. Catalysis in Combustion. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 219.
- [148] J. N. Armor. "NO_x Removal: an Overview"; in: *Environmental Catalysis*; ACS Symposium Series 552, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [149] J. N. Armor. Environmental Catalysis. *Appl. Catal. B* 1 (1992) 221.
- [150] F. Nakagima. Air pollution control with catalysis -past, present and future. *Catal. Today* 10 (1991) 1.

- [151] M. Shelef. Nitric Oxide - Surface-Reactions and Removal from Auto Exhaust. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 1.
- [152] H. Hamada, Y. Kintaichi, T. Ito, M. Tabata. Highly Selective Reduction of Nitrogen-Oxides with Hydrocarbons over H-Form Zeolite Catalysts in Oxygen-Rich Atmospheres. *Appl. Catal.* 64 (1990) L1.
- [153] M. Ywamoto, H. Hamada. Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. *Catal. Today* 10 (1991) 57.
- [154] M. Iwamoto. Heterogeneous catalysis for removal of NO in excess oxygen Progress in 1994. *Catal. Today* 29 (1996) 29.
- [155] J. M. Fraser, F. Daniels. The Heterogeneous Decomposition of Nitric Oxide with Oxide Catalysts. *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 813.
- [156] E. L. Yuan, J. I. Slaughter, W. E. Koerner, F. Daniels. Kinetics of the Decomposition of Nitric Oxide in the Range 700-1800°C. *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 952.
- [157] A. Amirmazmi, J. E. Benson, M. Boudart. Oxygen Inhibition in Decomposition of NO on Metal-Oxides and Platinum. *J. Catal.* 30 (1973) 55.
- [158] A. Amirmazmi, M. Boudart. Decomposition of Nitric-Oxide on Platinum. *J. Catal.* 39 (1975) 383.
- [159] E. R. S. Winter. Catalytic Decomposition of Nitric Oxide by Metallic Oxides. *J. Catal.* 22 (1971) 158.
- [160] E. R. S. Winter. Catalytic Decomposition of Nitric-Oxide by Metallic Oxides. 2. Effect of Oxygen. *J. Catal.* 34 (1974) 440.
- [161] K. Jones. In *Comprehensive Inorganic Chemistry*. J. C. Balar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (Eds), Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [162] M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa. Catalytic Decomposition of Nitric-Oxide over Copper(II)-Exchanged Y-Type Zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 77 (1981) 1629.
- [163] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa. Removal of Nitrogen Monoxide Through a Novel Catalytic Process. 1. Decomposition on Excessively Copper-Ion Exchanged ZSM-5 Zeolites. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3727.
- [164] M. Iwamoto, H. Yahiro, T. Kuisunu, S. Bunyu, S. Kagawa. Enhancement of Catalytic Activity of Copper Ion-Exchanged Y-Type Zeolites for the Decomposition of Nitrogen Monoxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62 (1989) 583.

- [165] M. Iwamoto, H. Furukawa, S. Kagawa. "Catalytic Decomposition of Nitric Monoxide over Copper Ion-exchanged Y-type Zeolites", in: *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Y. Murakami *et al.* (Eds), Elsevier, New York, 1986.
- [166] M. Shelef. On the Mechanism of Nitric-Oxide Decomposition over Cu-ZSM-5. *Catal. Lett.* 15 (1992) 305.
- [167] Y. Li, W. K. Hall. Stoichiometric Catalytic Decomposition of Nitric-Oxide over Cu-ZSM-5 Catalysts. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6145.
- [168] Y. Li, W. K. Hall. Catalytic Decomposition of Nitric-Oxide over Cu-Zeolites. *J. Catal.* 129 (1991) 202.
- [169] G. Centi, S. Perathoner. Nature of Active Species in Copper-Based Catalysts and their Chemistry of Transformation of Nitrogen-Oxides. *Appl. Catal. A* 132 (1995) 179.
- [170] I. R. Beatie. "Nitrous Oxide", in: *Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, Nitrogen 2, vol. 8, Longmans, London, 1967.
- [171] T. W. Dann, K. H. Schulz, M. Mann, M. Collings. Supported Rhodium Catalysts for Nitrous-Oxide Decomposition in the Presence of NO, CO₂, SO₂ and CO. *Appl. Catal. B* 6 (1995) 1.
- [172] S. Kannan, C. S. Swamy. Catalytic Decomposition of Nitrous-Oxide on *in situ* Generated Thermally Calcined Hydrotalcites. *Appl. Catal. B* 3 (1994) 109.
- [173] Y. Li, J. N. Armor. Catalytic Decomposition of Nitrous-Oxide on Metal Exchanged Zeolites. *Appl. Catal. B* 1 (1992) L21.
- [174] Y. Li, J. N. Armor. Selective Catalytic Reduction of NO_x with Methane over Metal Exchanged Zeolites. *Appl. Catal. B* 2 (1993) 239.
- [175] J. N. Armor, T. S. Farris. The Unusual Hydrothermal Stability of Co-ZSM-5. *Appl. Catal. B* 4 (1994) L11.
- [176] J. N. Armor. Catalytic Removal Of Nitrogen-Oxides - Where Are the Opportunities?. *Catal. Today* 26 (1995) 99.
- [177] G. I. Panov, V. I. Sobolev, A. S. Kharitonov. The Role of Iron in N₂O Decomposition on ZSM-5 Zeolite and Reactivity of the Surface Oxygen Formed. *J. Mol. Catal.* 61 (1990) 85.
- [178] J. N. Armor. Materials Needs for Catalysts to Improve our Environment. *Chem. Mater.* 6 (1994) 730.

- [179] Y. Li, J. N. Armor. Simultaneous, Catalytic Removal of Nitric-Oxide and Nitrous-Oxide. *Appl. Catal. B* 3 (1993) 55.
- [180] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons. *Micropor. Mesopor. Mater.* 30 (1999) 3.
- [181] R. P. L. Absil, E. Bowes, G. J. Green, D. O. Marler, D. S. Shihabi, R. F. Socha. U. S. Patent 5,085,762 (1992).
- [182] A. Corma, A. E. Palomares, V. Fornés. A comparative study on the activity of metal exchanged MCM22 zeolite in the selective catalytic reduction of NO_x. *Res. Chem. Intermed.* 24 (1998) 613.
- [183] A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade, H. O. Pastore. Transition Metal Exchanged MCM-22 Catalysts for N₂O Decomposition. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 322.
- [184] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [185] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Torikai, T. Yoshoka, N. Mizuno. Novel Preparation Method of Highly Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites and their Catalytic Activities for NO Decomposition. *Chem. Lett.* 11 (1990) 1967.
- [186] H. Robson. Special issue: Verified syntheses of zeolitic materials - Preface. *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 551.
- [187] P. Malet, J. Caballero. The Selection of Experimental Conditions in Temperature-Programmed Reduction Experiments. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 84 (1988) 2369.
- [188] N. M. Atherton. Electron Spin Resonance: Theory and Applications, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [189] L. Marchese, S. Bordiga, S. Coluccia, G. Martra, A. Zecchina. Structure of the Surface Sites of δ -Al₂O₃ as Determined by High-Resolution Transmission Electron-Microscopy, Computer Modeling and Infrared-Spectroscopy of Adsorbed CO. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 89 (1993) 3483.
- [190] W. Schwieger, D. Freude, P. Werner, D. Heidemann. *Direct Synthesis of Novel Intercalated Layer Silicates of the Metal Silicate Type*, in: *Synthesis of Microporous Materials*, vol. II, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Mario L. Occelli & Harry E. Hobson (Eds.), Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p. 229 – 244.

- [191] H. Muraishi. Crystallization of Silica-Gel in Alkaline-Solutions - Characterization of $\text{SiO}_2\text{-X}_2$ and Other Crystalline Silicates by Comparing with Kenyaite. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 761.
- [192] G. Engelhardt, D. Michel, High Resolution Solid State NMR of Zeolites, Wiley & Sons Publishers, Chichester, 1987.
- [193] J. Livage. Sol-Gel Chemistry and Molecular-Sieve Synthesis. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 85 (1994) 1.
- [194] H. Lechert. The pH-value and its importance for the crystallization of zeolites. In: Verified Syntheses of Zeolitic Materials, 2nd Ed., H. Robson (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [195] S. T. Wilson. Templating in molecular sieve synthesis. In: Verified Syntheses of Zeolitic Materials, 2nd Ed., H. Robson (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [196] H. O. Pastore, M. Munsignatti, A. J. S. Mascarenhas. One-step synthesis of alkyltrimethylammonium-intercalated magadiite. *Clays Clay Miner.* 48 (2000) 224.
- [197] U. Oberhagemann, B. Marler, I. Topolavic, H. Gies. RUB-10, A Boron-Containing Analog of Zeolite NU-1. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 435.
- [198] H. Gies, J. Rius. *Ab Initio* Determination of Zeolite RUB-10 from Low-Resolution X-Ray Powder Diffraction Data. *Z. Kristallog.* 210 (1995) 475.
- [199] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies. Template-Directed Synthesis of the High Silica Microporous Materials RUB-3, RUB-4, RUB-10 and RUB-13 Containing the $[4^45^46^2]$ -cage as Structural Subunit. *Abst. Pap. Am. Chem. Soc.* 209 (1995) 36.
- [200] P. A. Vaughan. Crystal Structure of Zeolite Ferrierite. *Acta Cryst.* 21 (1966) 983.
- [201] E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski. Molecular Sieves Zeolites I, in *Adv. Chem. Ser.* 101, E. M. Flanigen & L. B. Sand (Eds.), ACS, Washington, DC, 1971.
- [202] A. L. Boyce, S. R. Graville, P. A. Sermon, M. S. W. Vong. Reduction of CuO-Containing Catalysts, CuO .2. XRD and XPS. *React. Kinet. Catal. Lett.* 44 (1991) 13.
- [203] R. M. Barrer, R. P. Townsend. Transition-Metal Ion-Exchange in Zeolites .1. Thermodynamics of Exchange of Hydrated Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} Ions in Ammonium Mordenite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 72 (1976) 661.
- [204] A. Maes, A. Cremers. Ion-Exchange of Synthetic Zeolite X and Y with Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} Ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 71 (1975) 265.

- [205] G. Nauer, P. Strecha, N. Brinda-Konopik, G. Liptay. Spectroscopic and Thermoanalytical Characterization of Standard Substances for the Identification of Reaction-Products on Iron Electrodes. *J. Therm. Anal.* 30 (1985) 813.
- [206] G. J. Kennedy, S. L. Lawton. Sorbate-induced changes in the Si-29 MAS NMR spectrum of highly siliceous MCM-22. *Microporous Mater.* 9 (1997) 209.
- [207] G. J. Kennedy, S. L. Lawton, A. S. Fung, M. K. Rubin, S. Steuermagel. Multinuclear MAS NMR studies of zeolites MCM-22 and MCM-49. *Catal. Today* 49 (1999) 385.
- [208] A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade. Effects of additional gases on the catalytic decomposition of N₂O over Cu-ZSM-5. *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 (1998) 215.
- [209] L. P. Haack, M. Shelef. X-ray Photoelectronic Spectroscopy of Cu-ZSM-5 Zeolite, in *Environmental Catalysis*, J. N. Armor (Ed.), ACS Symposium Series 552, ACS, Washington DC, 1994.
- [210] S. J. Jong, S. F. Cheng. Reduction Behavior and Catalytic Properties of Cobalt Containing ZSM-5 Zeolites. *Appl. Catal. A* 126 (1995) 51.
- [211] P.J. Chong, S. J. Park, C. W. Lee, A. Y. Stakheev. NO₂ formation and its effect on the selective catalytic reduction of NO over Co/ZSM-5. *Catal. Lett.* 38 (1996) 271.
- [212] R. S. da Cruz, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade. Co-ZSM-5 catalysts for N₂O decomposition. *Appl. Catal. B*: 18 (1998) 223.
- [213] R. Brown, M.E. Cooper, D. W. Whan. Temperature Programmed Reduction of Alumina-Supported Iron, Cobalt and Nickel Bimetallic Catalysts. *Appl. Catal.* 3 (1982) 177.
- [214] A. Jones, B. McNicol. Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization. 1st ed., Marcel Dekker, New York, 1986.
- [215] H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor. *Catal. Today.* 42 (1998) 73.
- [216] R. W. Joyner, M. Stockenhuber. Unusual structure and stability of iron-oxygen nano-clusters in Fe-ZSM-5 catalysts. *Catal. Letters* 45 (1997) 15.
- [217] T. V. Voskoboinikov, H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler. On the nature of active sites in Fe/ZSM-5 catalysts for NO_x abatement. *Appl. Catal. B* 19 (1998) 279.
- [218] Y.-F. Chang, J. G. McCarty, Y. L. Zhang. N₂O Decomposition over [Fe]-ZSM-5 and Fe-HZSM-5 Zeolites. *Catal. Letters* 34 (1995) 163.

- [219] F. Kapteijn; G. Marbán; J. Rodríguez-Mirasol; A. J. Moulijn. Kinetic analysis of the decomposition of nitrous oxide over ZSM-5 catalysts. *J. Catal.* 167 (1997) 271.
- [220] D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmeier, D. E. W. Vaughan, H. Thomann. Characterization of Iron in Zeolites by X-Band and Q-Band ESR, Pulsed ESR, and Uv-Visible Spectroscopies. *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6344.
- [221] M. Iwamoto, K. Maruyama, N. Yamazoe, T. Seiyama. Study of Metal-Oxide Catalysts by Temperature Programmed Desorption. 2. Chemisorption of Oxygen on Copper(II) Ion-Exchanged Y-Type Zeolites. *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 622.
- [222] M. Iwamoto, M. Nakamura, H. Nagano, S. Kagawa, T. Seiyama. Evidence for the Presence of Extraframework Oxygen Species in Partially Metal-Ion-Exchanged Y-Zeolites. *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 153.
- [223] C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatreccia. XAFS, IR, and UV-vis study of the Cu-I environment in Cu-I-ZSM-5. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 344.
- [224] G. J. Millar, A. Canning, G. Rose, B. Wood, L. Trewartha, I. D. R. Mackinnon. Identification of copper species present in Cu-ZSM-5 catalysts for NO_x reduction. *J. Catal.* 183 (1999) 169.
- [225] M. V. Konduru, S. S. Chuang. Investigation of adsorbate reactivity during NO decomposition over different levels of copper ion-exchanged ZSM-5 using in situ IR technique. *J. Phys. Chem B* 103 (1999) 5802.
- [226] C. Márquez-Alvarez, G. S. McDougall, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. Study of the Surface Species Formed from the Interaction of NO and CO with Copper Ions in ZSM-5 and Y-Zeolites. *Appl. Surf. Sci.* 78 (1994) 477.
- [227] B. Wichterlová, J. Dedecek, Z. Sobalík, A. Vondrová, K. Klier. On the Cu site in ZSM-5 active in decomposition of NO: Luminescence, FTIR study, and redox properties. *J. Catal.* 169 (1997) 194.
- [228] G. D. Borgard, S. Molvik, P. Balaraman, T. W. Root, J. A. Dumesic. Microcalorimetric and Infrared Spectroscopic Studies of CO, C₂H₄, N₂O, and O₂ Adsorption on Cu-Y Zeolite. *Langmuir* 11 (1995) 2065.
- [229] V. M. Rakic, R. V. Hercigonja, V. T. Dondur. CO interaction with zeolites studied by TPD and FTIR: transition-metal ion-exchanged FAU-type zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 (1999) 27.

- [230] J. A. Anderson, C. Márquez-Alvarez, M. J. López-Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. Reduction of NO_x in C₃H₆/air mixtures over Cu/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B* 14 (1997) 189.
- [231] R. A. Schoonheydt, L. J. Vandamme, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven. Chemical, Surface and Catalytic Properties of Non-Stoichiometrically Exchanged Zeolites. *J. Catal.* 43 (1976) 292.
- [232] J. Valyon, W. K. Hall. On the Preparation and Properties of Cu-ZSM-5 Catalysts for NO Decomposition. *Catal. Letters* 19 (1993) 109.
- [233] J. Szanyi, M. T. Paffett. The adsorption of NO and reaction of NO with O₂ on H-, NaH-, CuH-, and Cu-ZSM-5: An in situ FTIR investigation. *J. Catal.* 164 (1996) 232.
- [234] G. Spoto, S. Bordiga, D. Scarano, A. Zecchina. Well Defined Cu^I(NO), Cu^I(NO)₂ And Cu^{II}(NO)X (X = O⁻ and/or NO₂⁻) Complexes in Cu^I-ZSM-5 Prepared by Interaction of H-ZSM-5 with Gaseous CuCl. *Catal. Letters* 13 (1992) 39.
- [235] H. J. Jang, W. K. Hall, J. L. O. d'Itri. Redox behavior of CuZSM-5 catalysts: FTIR investigations of reactions of adsorbed NO and CO. *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9416.
- [236] K. I. Hadjiivanov. Identification of neutral and charged N_xO_y surface species by IR spectroscopy. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 42 (2000) 71.
- [237] G. T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, G. L. Marra, C. Lamberti. XRD, XAS, and IR characterization of copper-exchanged Y zeolite. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 8641.
- [238] M. V. Konduru, S. S. C. Chuang. Dynamics of NO and N₂O decomposition over Cu-ZSM-5 under transient reducing and oxidizing conditions. *J. Catal.* 196 (2000) 271.
- [239] M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa. Removal of Nitrogen Monoxide Through a Novel Catalytic Process. 2. Infrared Study on Surface-Reaction of Nitrogen Monoxide Adsorbed on Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9360.
- [240] M. C. N. A. de Carvalho, F. B. Passos, M. Schmal. The behavior of Cu/ZSM-5 in the oxide and reduced form in the presence of NO and methanol. *Appl. Catal. A* 193 (2000) 265.
- [241] T. Cheung, S. K. Barghava, M. Hobday, K. Foger. Adsorption of NO on Cu exchanged zeolites, an FTIR study: Effects of Cu levels, NO pressure, and catalyst pretreatment. *J. Catal.* 158 (1996) 301.

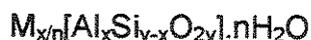
- [242] E. Giamello, D. Murphy, G. Magnacca, C. Morterra, Y. Shioya, T. Nomura, M. Anpo. The Interaction of NO with Copper Ions in ZSM-5 - An EPR and IR Investigation. *J. Catal.* 136 (1992) 510.
- [243] B. Wichterlovà, J. Dědeček, Z. Sobalík. Cu coordination in high silica zeolites. Effect of the framework Al local siting. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94 (1995) 641.
- [244] S.-K. Park, V. Kurshev, Z. Luan, C. W. Lee, L. Kevan. Reaction of NO with copper ions in Cu(II)-exchanged ZSM-5 zeolite: electron spin resonance, electron spin echo modulation and Fourier transform infrared spectroscopy. *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 255.
- [245] V. I. Pârvulescu, P. Oelker, P. Grange, B. Delmon. NO decomposition over bicomponent Cu-Sm-ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. B* 16 (1998) 1.
- [246] C. Henriques, M. F. Ribeiro, C. Abreu, D. M. Murphy, F. Poignant, J. Saussey, J. C. Lavalley. An FT-IR study of NO adsorption over Cu-exchanged MFI catalysts: Effect of Si/Al ratio, copper loading and catalyst pre-treatment. *Appl. Catal. B* 16 (1998) 79.
- [247] C. E. Dinerman, G. E. Ewing. Infrared Spectrum, Structure, and Heat of Formation of Gaseous (NO)₂. *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 626.
- [248] R. Kometer, F. Legay, N. Legay-Sommaire, N. Schwenter. Vibrational Spectroscopy of NO and (NO)₂ Isolated in Solid Neon. *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 8373.
- [249] A. Dandekar, M. A. Vannice. Decomposition and reduction of N₂O over copper catalysts. *Appl. Catal. B* 22 (1999) 179.
- [250] J. Wang, N. Mizuno, M. Misono. Comparison of catalytic decomposition of dinitrogen oxide and nitrogen monoxide over Cu/ZSM-5 and Cu/Y zeolites. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 947.
- [251] W. K. Hall, J. Valyon. Mechanism of NO Decomposition over Cu-ZSM-5. *Catal. Lett.* 15 (1992) 311.
- [252] D. Liu, H. J. Robota. In-Situ XANES Characterization of the Cu Oxidation-State in Cu-ZSM-5 During NO Decomposition Catalysis. *Catal. Lett.* 21 (1993) 291.
- [253] D. Liu, H. J. Robota. In-Situ Characterization of Cu-ZSM-5 by X-Ray-Absorption Spectroscopy - XANES Study of the Copper Oxidation-State During Selective Catalytic Reduction of Nitric-Oxide by Hydrocarbons. *Appl. Catal. B* 4 (1994) 155.
- [254] A. T. Bell. Experimental and theoretical studies of NO decomposition and reduction over metal-exchanged ZSM-5. *Catal. Today* 38 (1997) 151.

- [255] G. Spoto, A. Zecchina, S. Bordiga, G. Richiardi, G. Martra. Cu(I)-ZSM-5 Zeolites Prepared by Reaction of H-ZSM-5 With Gaseous CuCl - Spectroscopic Characterization and Reactivity Towards Carbon-Monoxide and Nitric-Oxide. *Appl. Catal. B* 3 (1994) 151.
- [256] M. V. Konduru, S. S. C. Chuang, X. Kang. Probing the reactivity of adsorbed NO species by the CO and H₂ pulse during NO decomposition on Cu-ZSM-5. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10918.
- [257] M. V. Konduru, S. S. C. Chuang. Active and spectator adsorbates during NO decomposition over Cu-ZSM-5: Transient IR, site-poisoning, and site-promotion studies. *J. Catal.* 187 (1999) 436.

Anexo I – Catalisadores Excessivamente Trocados

Os íons cobre(II) são introduzidos nos zeólitos como cátions de troca em posições extra-reticulares e, desta forma, se esperaria a formação de íons isolados e bem dispersos, interagindo com o retículo através de uma ou duas ligações em ponte com átomos de oxigênio [1]. Contudo, devido às transformações térmicas e hidrolíticas, assim como pela precipitação de hidróxido de cobre(II) devido a variações locais de pH, é possível haver a formação de espécies de cobre multinucleares, que podemos denominar *espécies catiônicas oligoméricas*. Geralmente, a formação destas espécies é inibida mantendo-se, durante a troca, baixas temperaturas, usando soluções diluídas e levemente ácidas.

Entretanto, Iwamoto *et al.* [2, 3] perceberam que a formação destas espécies catiônicas oligoméricas implicava num aumento significativo de atividade na decomposição catalítica do óxido nítrico, os melhores resultados sendo obtidos com o catalisador Cu-ZSM-5 cujas razões Cu^{2+}/Al fossem maiores que a prevista pela troca catiônica estequiométrica. Considerando que a fórmula genérica de um zeólito pode ser escrita como:



onde M^{n+} é um cátion genérico de carga $+n$, então para um cátion bivalente, como o Cu^{2+} , a razão estequiométrica seria $\text{Cu}^{2+}/\text{Al} = 1/2 = 0,5$. Estes catalisadores zeolíticos cuja razão $\text{Cu}^{2+}/\text{Al} > 0,5$ foram batizados de “super-trocados” ou “excessivamente trocados” (*over-exchanged*). Esta designação, apesar de não ser correta, pois a troca iônica teórica máxima é de 100%, foi adotada neste trabalho.

A obtenção de zeólitos excessivamente trocados com íons Cu(II) é favorecida pela adição de compostos básicos, tais como NH_4OH , à solução de troca ao final do processo, favorecendo a formação de hidroxocomplexos, tais como $\text{Cu}_2(\text{OH})^{3+}$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ou $\text{Cu}_3(\text{OH})_2^{4+}$ [4]. Após calcinação estas espécies se decompõem originando espécies poliméricas amorfas $-(\text{Cu} - \text{O})_n$ e espécies catiônicas oligoméricas, tais como $[\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}]^{2+}$, evidenciadas por espectroscopia de fotoluminescência, XANES, EXAFS, XPS, etc. [1].

Considere então um zeólito Na-MCM-22 em base seca, isto é, desidratado. Sua fórmula unitária genérica pode ser escrita como:



Se admitirmos uma razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, então a fórmula da célula unitária pode ser reescrita como:



cujas massa molar é $M = 4419 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Segundo Iwamoto *et al.* [4], a melhor troca iônica para obtenção de Cu-ZSM-5 excessivamente trocado é aquela obtida usando-se uma razão de 67 mL de solução de Cu(II) para cada grama de zeólito. Os melhores precursores seriam o nitrato de cobre(II) e o acetato de cobre(II).

Usando o mesmo método para 1,5 g do zeólito Na-MCM-22 ($1,53 \times 10^{-3}$ mol de Al^{3+}) seriam necessários ≈ 100 mL de solução de Cu(II). Então para obter graus de troca variados basta ajustar a concentração da solução de Cu(II):

- Para %T.C. = 50% a razão molar Cu/Al é 0,25, logo a quantidade de matéria em Cu(II) é de $3,83 \times 10^{-4}$ mol (0,0925 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o que resultaria numa solução de concentração igual a $0,0038 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Para %T.C. = 100% a razão molar Cu/Al é 0,50, logo a quantidade de matéria em Cu(II) é de $7,65 \times 10^{-4}$ mol (0,1848 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o que resultaria numa solução de concentração igual a $0,0076 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Para %T.C. = 150% a razão molar Cu/Al é 0,75, logo a quantidade de matéria em Cu(II) é de $1,15 \times 10^{-3}$ mol (0,2772 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o que resultaria numa solução de concentração igual a $0,0114 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Para %T.C. = 200% a razão molar Cu/Al é 1,0, logo a quantidade de matéria em Cu(II) é de $1,53 \times 10^{-3}$ mol (0,3696 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o que resultaria numa solução de concentração igual a $0,0153 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Adiciona-se 1,5 g do zeólito Na-MCM-22 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) a 100 mL da solução de nitrato de cobre(II), cuja concentração foi previamente ajustada para o grau de troca iônica desejado, e a suspensão é mantida em agitação, na temperatura ambiente, por 24 h. Após esse período, adiciona-se NH_4OH , gota a gota, de modo a obter um pH final de 7,5. A suspensão é agitada por mais 30 min e então a suspensão é filtrada em funil de vidro sinterizado e lavada com excesso de água deionizada (aproximadamente 3 L).

O material é seco a 343 K por 12 h, antes de se proceder a calcinação na atmosfera desejada.

Referências:

- [1] G. Centi, S. Perathoner. Nature of Active Species in Copper-Based Catalysts and their Chemistry of Transformation of Nitrogen-Oxides. *Appl. Catal. A* 132 (1995) 179.
- [2] M. Iwamoto, S. Yokoo, K. Sakai, S. Kagawa. Catalytic Decomposition of Nitric-Oxide over Copper(II)-Exchanged Y-Type Zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 77 (1981) 1629.
- [3] M. Iwamoto, H. Yahiro, K. Tanda, N. Mizuno, Y. Mine, S. Kagawa. Removal of Nitrogen Monoxide Through a Novel Catalytic Process. 1. Decomposition on Excessively Copper-Ion Exchanged ZSM-5 Zeolites. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3727.
- [4] M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Torikai, T. Yoshoka, N. Mizuno. Novel Preparation Method of Highly Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites and their Catalytic Activities for NO Decomposition. *Chem. Lett.* 11 (1990) 1967.

Anexo II – Princípios de ESR (Ressonância de Spin Eletrônico)

A espectroscopia ESR (também chamada EPR) baseia-se no fenômeno físico da ressonância de spin eletrônico observado em sistemas paramagnéticos [1]. O fenômeno de ressonância de spin eletrônico foi primeiramente observado por E. Zavoisky em 1945, seguido de diversos estudos experimentais e principalmente teóricos [2]. Somente após a Segunda Guerra Mundial a técnica e a instrumentação adequada foram melhor desenvolvidas, permitindo a obtenção de espectros ESR e ampliando seu campo de aplicação a diversos sistemas físicos, químicos e biológicos.

Para entender o fenômeno de ressonância de spin eletrônico é necessário considerar a Teoria Atômica Moderna [3]. Um elétron possui dois movimentos fundamentais: sua órbita em torno do núcleo e sua rotação em torno do próprio eixo. Cada um destes movimentos dá origem a um momento angular associado: o momento angular orbital e o momento de spin. Este último dá origem a um dipolo magnético, que se submetido a um campo magnético externo, será orientado em direções discretas, correspondendo a dois níveis de energia, um inferior e um superior. A distribuição dos elétrons entre estes dois níveis segue a expressão de Maxwell-Boltzmann e conseqüentemente o nível inferior é o mais populado. O fenômeno ESR consiste em promover transições eletrônicas ($\Delta E = h\nu$) através da absorção de energia de radiação microondas incidente. Entretanto, a absorção de energia tenderá a igualar as populações dos dois níveis (saturação), de modo que o espectro ESR só será observado graças aos fenômenos de relaxação subseqüentes.

O efeito de desdobramento dos níveis de energia por efeito de um campo magnético externo é conhecido como *efeito Zeeman*. O número de níveis de energia é definido pelo número quântico de spin, S , tal que $2S + 1$ níveis serão observados. A transição entre estes níveis obedecerá ao Princípio de Exclusão de Pauli, de modo que apenas as transições onde $\Delta S = \pm 1$ são permitidas. Este raciocínio foi desenvolvido considerando apenas o spin eletrônico, mas também o núcleo atômico tem momento magnético e momento de spin, de maneira que surgem interações magnéticas entre o núcleo e o elétron, dando origem a um novo desdobramento nos níveis de energia, conhecido como estrutura hiperfina. As transições permitidas obedecerão a seguinte

regra de seleção: $\Delta I = 0$, onde I é o spin nuclear, que dá origem a $2I + 1$ possíveis níveis de energia. A estrutura hiperfina só poderá ser observada em sistemas onde $I \neq 0$.

Obviamente o tratamento matemático da Mecânica Quântica ao fenômeno ESR foge ao escopo deste trabalho, contudo é possível deduzir a condição de ressonância de spin eletrônica a partir da Mecânica Clássica, introduzindo alguns conceitos derivados do fenômeno de quantização.

Considere um sistema elétron/núcleo submetido a um campo magnético H , com eixo de rotação de spin inclinado em relação ao campo. O dipolo magnético do elétron experimentará um torque, que tenderá a alinhá-lo com o campo, embora isto seja impedido pelo momento orbital sobre o núcleo.

Por definição o torque, τ , é dado pela variação do momento angular com o tempo; neste caso o momento angular de spin, S .

$$\tau = dS/dt \quad (1)$$

Como o momento magnético de spin, μ , é dado por:

$$\mu = \gamma S \quad (2)$$

Substituindo (2) em (1) teremos:

$$d\mu/dt = \gamma H \times \mu \quad (3)$$

Se considerarmos o campo magnético apenas na direção z , o produto vetorial é:

$$H \times \mu = H\mu_x j - H\mu_y i \quad (4)$$

Cujas derivadas são: $d\mu_x/dt = -\gamma H\mu_y$, $d\mu_y/dt = \gamma H\mu_x$ e $d\mu_z/dt = 0$. As soluções destas equações são:

$$\mu_x = \cos wt \quad (5)$$

$$\mu_y = \text{sen} wt \quad (6)$$

$$\mu_z = \text{constante} \quad (7)$$

onde:

$$w = \gamma H \quad (8)$$

As equações (5) a (7) descrevem o movimento de precessão do elétron em torno do eixo z , com frequência w , ou frequência de Larmor (Figura 01). O fator γ é a razão magnetogírica, dada por:

$$\gamma = g\beta/(h/2\pi) \quad (9)$$

onde:

g é o fator de desdobramento espectroscópico (ou fator de Landé) e é uma medida das contribuições dos movimentos orbital e de spin ao momento angular total;
 β é o momento magnético intrínseco do elétron, ou magnéton de Bohr,
 h é a constante de Planck.

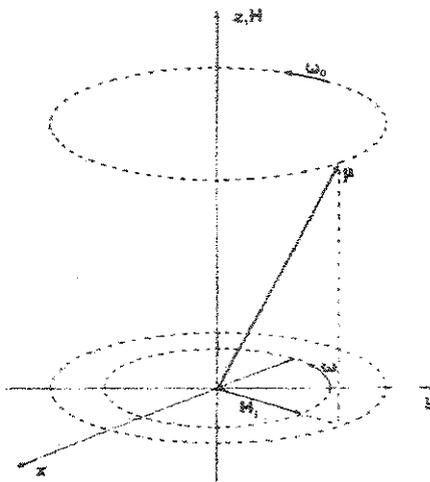


Figura 01: Movimento de precessão de um elétron submetido a um campo magnético externo H [6].

O momento magnético do elétron, μ , é dado por:

$$\mu = -\gamma \mathbf{S} \quad (10)$$

Ou ainda:

$$\mu = -g\beta \mathbf{S} \quad (11)$$

A energia do elétron no campo será:

$$E = -\mu \cdot \mathbf{H} \quad (12)$$

Que expressa pelo operador Hamiltoniano de spin:

$$H = g\beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \quad (13)$$

Os auto-valores de (13) são apenas os múltiplos dos auto-valores de \mathbf{S} :

$$E = \pm \frac{1}{2} g\beta H \quad (14)$$

correspondendo a uma situação de mais baixa energia, em que o momento magnético de spin está paralelo ao campo magnético, e outra, de mais alta energia, em que o momento magnético e o campo magnético são anti-paralelos. A diferença entre os dois níveis ($\Delta E = h\nu$) será:

$$h\nu = g\beta H \quad (15)$$

Assim, se aplicarmos uma radiação microondas ao sistema, de modo que a componente magnética da radiação, H_1 , esteja em rotação no plano xy com uma frequência $\omega_1 = \omega$ (frequência de Larmor), a condição de ressonância será atingida e observaremos as transições descritas pela equação (15).

Como dito anteriormente, o fator g guarda relação com os movimentos orbital e de spin. De fato, para um estado de energia de spin S e momento angular orbital L , com resultante J (acoplamento Russel-Saunders), o fator g é dado por:

$$g = 1 + [J(J + 1) - L(L + 1) + S(S + 1)] / [2J(J + 1)] \quad (16)$$

O Hamiltoniano da equação (13) é o Hamiltoniano de spin que descreve unicamente a contribuição do efeito Zeeman. Contudo, para o fenômeno ESR outras contribuições precisam ser consideradas. O Hamiltoniano do átomo livre pode ser representado pela soma das seguintes componentes:

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 + H_6 + H_7 + H_8 \quad (17)$$

onde:

H_1 é a parte independente do spin e representa a energia cinética;

H_2 é a parte referente à energia potencial devido ao campo eletrostático dos átomos vizinhos (ou campo cristalino);

H_3 é devido ao acoplamento spin-órbita;

H_4 é devido ao efeito Zeeman e é a parte mais importante na espectroscopia ESR;

H_5 é consequência da interação magnética entre elétrons do mesmo sistema (interação de troca magnética);

H_6 é o termo para a interação entre o spin eletrônico e o spin nuclear e pode ser dividido em duas sub-componentes: o da interação com o momento magnético do núcleo (interação hiperfina) e o da interação com o momento quadrupolar do núcleo;

H_7 é a contribuição nuclear e é o termo mais importante na espectroscopia RMN;

H_8 é o termo derivado do diamagnetismo.

O Hamiltoniano de spin total seria aquele obtido desprezando-se a contribuição de H_1 e H_8 . Para o fenômeno ESR, consideraremos *a priori* apenas H_4 e o termo de interação hiperfina, H_6 , de cujas expressões derivam os parâmetros mais importantes e podem ser obtidos experimentalmente: os tensores \mathbf{g} e \mathbf{A} .

O tensor \mathbf{g}

Em sistemas reais, o efeito da mistura de orbitais sob a influência de acoplamento spin-órbita leva a descrever as propriedades magnéticas em termos de um momento magnético, associado com um spin efetivo \mathbf{S} , tais que $(2S + 1)$ níveis de energia surgem em função do campo magnético aplicado. O momento magnético é associado ao spin efetivo pela equação (11). Em (11) as direções dos vetores $\boldsymbol{\mu}$ e \mathbf{S} não são coincidentes, logo o termo \mathbf{g} deve ser uma espécie de operador que atua sobre um vetor mudando seu módulo e sua direção. Essa é a definição de um *tensor* [6].

O tensor real e simétrico \mathbf{g} é descrito no espaço cartesiano por uma matriz 3×3 e a equação (11) se torna:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = -\beta \cdot \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (18)$$

Um tensor simétrico seria aquele em que $g_{ij} = g_{ji}$, o que pode ser obtido para qualquer tensor através de uma escolha adequada de um sistema de eixos de referência. No caso do tensor \mathbf{g} estes eixos são escolhidos de modo a diagonalizar a matriz, para que a mesma possa ser descrita pelo traço da matriz, ou seja, pela soma dos elementos da diagonal principal (g_{xx} , g_{yy} e g_{zz}). O fator de desdobramento espectroscópico, g de Landé, se relaciona ao tensor \mathbf{g} . O fator g é a média do traço da matriz do tensor \mathbf{g} :

$$g = 1/3 (g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) \quad (19)$$

O Hamiltoniano de spin para o efeito Zeeman deverá ser escrito em função do tensor \mathbf{g} :

$$H_4 = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (20)$$

O tensor A

Se considerarmos uma espécie paramagnética contendo um núcleo magnético, ou seja com spin nuclear $I \neq 0$, então os elétrons desemparelhados irão experimentar um campo magnético local devido a este núcleo. Esta interação entre os spins de elétrons desemparelhados com momentos magnéticos nucleares dá origem à estrutura hiperfina do espectro ESR [4], ou seja, um conjunto de $(2I + 1)$ linhas centrossimétricas. A expressão do Hamiltoniano de spin da interação hiperfina pode ser escrita como:

$$H_6' = \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (21)$$

onde \mathbf{A} é o tensor de acoplamento da estrutura hiperfina.

Em alguns casos a expressão do Hamiltoniano de spin para a interação hiperfina (hf) é escrita considerando: 1) a interação entre os spins dos elétrons desemparelhados do sistema paramagnético sob estudo e os spins nucleares dos átomos vizinhos (geralmente na primeira esfera de coordenação) ou 2) a interação entre o spin nuclear do sistema em estudo e os elétrons desemparelhados das espécies ligantes na vizinhança. Estas interações são algumas vezes chamadas de interação super-hiperfina (shf) e é possível escrever tensores de acoplamento \mathbf{A}_{hf} e \mathbf{A}_{shf} , respectivamente [5].

A estrutura fina

Em sistemas com spin total maior que $1/2$, frequentemente se observam espectros que mostram $(2S)$ linhas, indicando uma separação desigual entre os $(2S + 1)$ níveis Zeeman. Este fenômeno, chamado “desdobramento de campo zero” (*Zero Field Splitting* – ZFS), é devido à interação dipolar entre os elétrons desemparelhados do mesmo sistema. De forma semelhante poder-se-á escrever um Hamiltoniano de spin para o desdobramento de campo zero, ou interação spin-spin ou interação de troca magnética:

$$H_5 = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (22)$$

onde \mathbf{D} é um tensor simétrico, mas sem traço, chamado de acoplamento spin-spin.

A expressão (22) é frequentemente substituída por uma outra, na qual se considera a simetria de campo onde a espécie paramagnética se encontra [1, 3] e o Hamiltoniano de spin para o fenômeno ESR, no caso de desdobramento de campo zero é:

$$H_{\text{ESR}} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (23)$$

onde D é o fator de distorção axial, E é o fator de distorção rômbrica e S_x , S_y e S_z são as componentes do vetor momento angular de spin.

Espectroscopia ESR

A espectroscopia ESR clássica [2] consiste em submeter a amostra a uma frequência de microondas contínua e variar o campo magnético, de tal forma que quando as condições de ressonância forem satisfeitas obter-se-á um sinal no espectro. Os espectros experimentais (intensidade vs. campo magnético) freqüentemente apresentam larguras de linha grandes e é comum coletá-los e apresentá-los em forma de derivadas, sendo a primeira derivada a forma mais comum.

As seguintes informações estarão disponíveis no espectro ESR comum [3]:

- a. A intensidade dos sinais (proporcional à concentração de espécies paramagnéticas);
- b. O valor do tensor \mathbf{g} ou de seus componentes g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} ;
- c. A forma da linha (definida pela simetria pontual em que a espécie paramagnética se encontre);
- d. A estabilidade do centros paramagnéticos;
- e. A estrutura hiperfina ou super-hiperfina;
- f. O desdobramento eletrônico.

Estas informações poderão levar a muitas outras, desde que se conheça bem a química do sistema paramagnético sob estudo. Uma atenção especial será dada aos itens "b" e "e", que são os mais importantes na identificação e caracterização de íons paramagnéticos de metais de transição em matrizes de polissilicatos.

O primeiro aspecto a considerar é o valor de g . Para o elétron livre é fácil mostrar que $g = 2,0023$ [1]. Logo, desvios desse valor carregam informações acerca do

momento angular orbital, isto é, da estrutura eletrônica [6]. Além disso, os tensores g e A guardam dependência com a simetria pontual do centro paramagnético do sistema em estudo. A Figura 02 mostra espectros idealizados ($I = 0$) das três simetrias mais comuns e a Tabela 01, a relação entre g , A e os grupos pontuais respectivos.

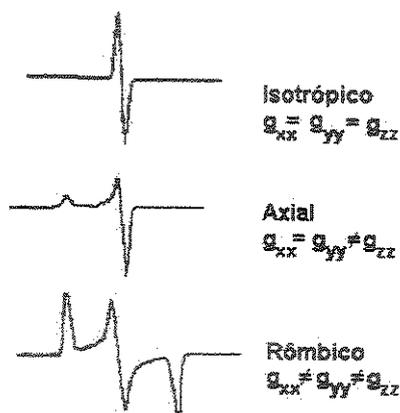


Figura 02: Espectros ESR simulados para diferentes simetrias, considerando a anisotropia de g apenas [6].

Os seguintes casos podem ser considerados:

- Simetria Isotrópica:** Neste caso $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz} = g$. O valor de g pode ser obtido a partir do valor do campo magnético no ponto de inflexão do espectro ESR em 1ª derivada pela equação (15). Estes espectros isotrópicos não são comumente observados para amostras policristalinas, exceto no caso de defeitos de estado sólido ou de íons de metais de transição em ambientes altamente simétricos.
- Simetria Axial:** Neste caso $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$, de modo que podemos extrair dois valores de g do espectro: $g_{||}$ e g_{\perp} . Para linhas finas no espectro estes valores corresponderão aos pontos de inflexão [5]. Outra maneira de determinar estes valores aproximados de $g_{||}$ e g_{\perp} é considerar que não há absorção em campos maiores nem menores que aqueles determinados pelos valores principais de g , logo o começo e o fim da absorção equivalerão a linhas relativamente finas na curva de 1ª derivada (ver Figura 03) [2].

c. *Simetria Rômbica*: Neste caso $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$. É possível extrair do espectro três valores de g : g_1 , g_2 e g_3 , cujas relações com os componentes do tensor g não é direta, precisa ser baseada em cálculos teóricos ou medidas das mesmas espécies paramagnéticas convenientemente orientadas no campo magnético externo. A obtenção dos valores de g_1 , g_2 e g_3 pode ser obtido nos pontos de inflexão do espectro ou como mostrado na Figura 03.

Tabela 01: Relação entre os tensores g e A , a simetria ESR e a simetria pontual das espécies paramagnéticas [6].

Simetria ESR	Tensores g e A	Eixos dos tensores	Simetria Pontual
Isotrópica	$g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$ $A_{xx} = A_{yy} = A_{zz}$	Todos coincidentes	O_h, T_d, O, T_h, T
Axial	$g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$	Todos coincidentes	$D_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{6h}, C_{6v},$ $D_6, D_{3h}, D_{3d}, C_{3v}, D_3$
Rômbica	$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$	Todos coincidentes	D_{2h}, C_{2v}, D_2
Monoclínica	$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$	Um eixo de g e A são coincidentes	C_{2h}, C_5, C_2
Triclínica	$g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} \neq A_{yy} \neq A_{zz}$	Completa não-coincidência	C_1, C_i
Axial não-colinear	$g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ $A_{xx} = A_{yy} \neq A_{zz}$	Apenas os eixos de g_{zz} e A_{zz} são coincidentes	$C_3, S_6, C_4, S_4, C_{4h}, C_6, C_{3h},$ C_{6h}

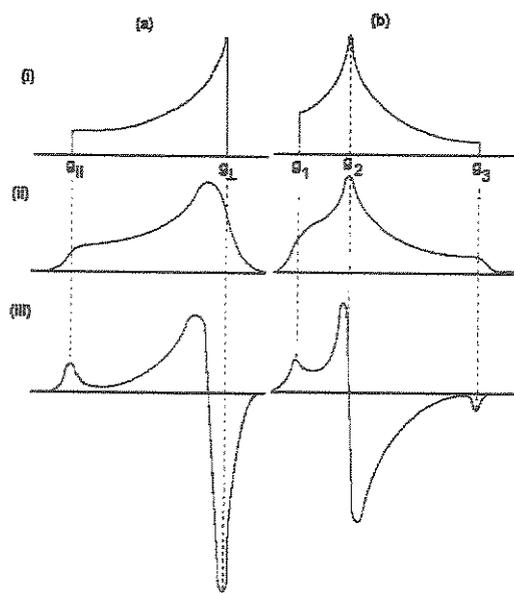


Figura 03: Espectros simulados para simetrias: a) axialmente simétrico e b) rômboico. i) linha simulada da absorção infinita; ii) linha simulada da absorção finita; iii) primeira derivada de "ii" [2].

Em espectros que apresentam estrutura hiperfina a situação fica um pouco mais complicada, pois teremos que considerar, além do tensor g , também o tensor A . A Figura 04 mostra o efeito de A em um espectro ESR para espécies com $S = 1/2$ em simetria axial.

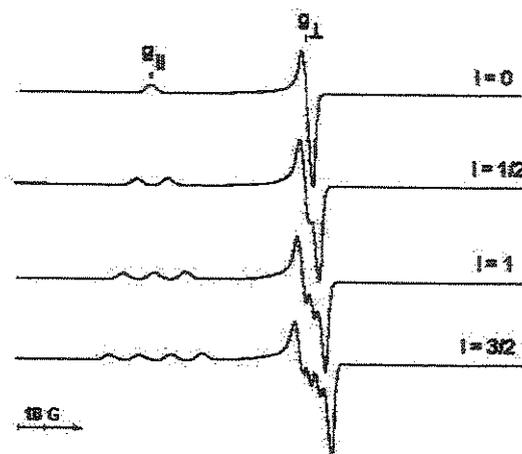


Figura 04: Espectro simulado para espécies com $S = 1/2$, tensor g axial e variados spins nucleares [5]

Quando $I \neq 0$ cada valor de g desdobra-se em $(2I + 1)$ linhas, cujo espaçamento corresponderá às componentes do tensor A (A_1 , A_2 e A_3). Quando I é um número inteiro a aparência original do espectro $I = 0$ é mantida no centro do espectro, mas quando I é fracionário, as linhas da estrutura hiperfina se dispõem centrossimetricamente em torno de onde estaria o espectro $I = 0$ (Figura 05).

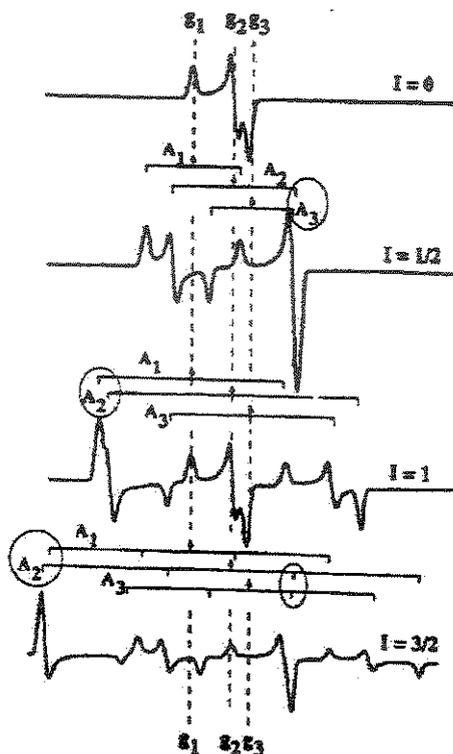


Figura 05: Efeito da presença de spin nuclear no espectro simulado de uma espécie rômbrica [4].

Diversos problemas podem surgir na obtenção de parâmetros de um espectro ESR. Para solucionar estes problemas várias estratégias experimentais foram desenvolvidas. A Tabela 02 sumariza problemas e possíveis soluções.

Tabela 02: Principais problemas e possíveis soluções na obtenção dos parâmetros ESR a partir de um espectro.

Problema	Solução
Os sinais não são suficientemente separados quando comparados à largura de linha [6].	Coletar espectros em frequências de microonda maiores ^a .
O alargamento não-homogêneo de linhas impede a observação das estruturas hf ou shf [6].	a. Uso das técnicas ENDOR e ESEEM. b. Registro do espectro em 2ª derivada.
A distinção entre sinais de várias espécies é ruim [5]	a. Medida do sinal em função da temperatura (tempos de relaxação diferentes); b. Uso de moléculas-sonda (afetam a forma/largura da linha e os valores de g); c. Geração de estrutura hf ou shf através de enriquecimento isotópico; d. Remoção seletiva de sinais de espécies paramagnéticas por oxidação ou redução.
Dificuldade em distinguir a anisotropia do fator g e o espaçamento na estrutura hiperfina [5].	Coletar espectros em mais de uma frequência de microondas.

^a São conhecidas as seguintes bandas (frequências) úteis no ESR: Banda L = 1,25 GHz, Banda S = 2,36 GHz, Banda X = 9,34 GHz, Banda Q = 35 GHz, Banda W = 95 GHz. A banda X é a mais usada por motivos históricos.

Além das estratégias mostradas na Tabela 02, são procedimentos básicos na extração de parâmetros magnéticos do espectro ESR:

- 1) Deconvolução do espectro em sinais componentes;
- 2) Atribuição de cada sinal individual a uma dada espécie paramagnética (g e A);
- 3) Simulação e cálculos teóricos para confirmação da atribuição.

A interação hiperfina (ou super-hiperfina) quando presente pode facilitar em vários aspectos a interpretação dos espectros, mas sua detecção está sujeita a várias limitações. O uso de técnicas derivadas do ESR convencional, também chamado de CWESR (Continuous Wave Electron Spin Resonance) ou CWEPR, podem facilitar o acesso à estrutura hiperfina. São duas as principais técnicas derivadas [1, 2, 5, 6]:

- ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance): Consiste em manter o campo magnético fixo para uma dada transição ESR e a energia de microondas suficiente para manter a saturação do sinal enquanto o sistema é varrido com radiofrequências, de modo que quando a rf for igual à frequência da transição em cada desdobramento do número quântico de spin ocorre um aumento na absorção ESR.

- ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation): Consiste em utilizar condições idênticas às da técnica ENDOR, mas em vez de uma varredura de radiofrequências, o sistema é submetido a uma sequência de pulsos de radiação microondas. O sinal subsequente ao decaimento (eco) é modulado pela superposição de frequências correspondendo às energias de transição do desdobramento de spin.

Em última análise, estas técnicas corresponderiam a ressonância nuclear de materiais altamente paramagnéticos, pois ambas observam as energias de separação nos desdobramentos dos spins individuais devido a efeitos nucleares [9]. O uso de cada uma destas técnicas estaria relacionado à magnitude da interação hiperfina: CWESR para interações maiores que 0,5 mT, ENDOR para interações na faixa de 0,1 – 0,5 mT e ESEEM para medir interações ainda menores.

Referências Bibliográficas:

- [1] A. Abragam, B. Bleaney. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, 1st ed., Dover Publications Inc., New York, 1986.
- [2] N. M. Atherton. Electron Spin Resonance: Theory and Applications, 1st ed, John Wiley & Sons, New York, 1973.

- [3] H. M. Assenheim. Introduction to Electron Spin Resonance, 1st ed., Hilger & Watts Ltd., London, 1966.
- [4] M. Bersohn, J. C. Baird. An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, 1st ed., W. A. Benjamin Inc., New York, 1966.
- [5] K. Dyrek, M. Che. EPR as a Tool to Investigate the Transition Metal Chemistry on Oxide Surface. *Chem. Rev.* 97 (1997) 305.
- [6] F. E. Mabbs. *Chem. Soc. Rev.* 97 (1997) 305.

Anexo III – Equação de Antoine (uso do saturador)

A introdução de vapor d'água nos afluentes reacionais dos testes catalíticos, descritos na Parte Experimental desta tese, foram realizados com o uso de um saturador, que consiste num recipiente parcialmente preenchido com um líquido X, em equilíbrio com sua fase gasosa. A mistura gasosa é borbulhada neste líquido, mantido a uma determinada temperatura T, de tal maneira que a fração em quantidade de matéria da substância na fase gasosa é mantida constante.

A pressão de vapor P (atm) em equilíbrio com a fase líquido a uma temperatura T (K) é dada pela equação de Antoine [1]:

$$\log P = A - B/(T - C) \quad (1)$$

onde A, B e C são constantes que dependem da natureza do líquido X, mas podem ser facilmente conhecidas desde que se conheçam os valores da temperatura normal de ebulição (T_b), da entalpia de vaporização do líquido (ΔH_{vb}) e do fator de compressibilidade (ΔZ_{vb}).

$$C = -18 + 0,19.T_b, \quad (2)$$

$$A = B/(T_b - C), \quad (3)$$

$$B = 1/\Delta Z_{vb} \cdot [(T_b - C)^2 \cdot \Delta H_{vb}/(2,303RT_b^2)], \quad (4)$$

Para a água: $T_b = 373$ K, $\Delta H_{vb} = 9717,1$ cal.g⁻¹.mol⁻¹ e $\Delta Z_{vb} = 1,0014$, logo a equação de Antoine pode ser escrita simplesmente como:

$$\log P = 4,88 - 1561,97/(T - 52,87), \quad (5)$$

Referências Bibliográficas:

[1] R. H. Perry, C. H. Chilton. Chemical Engineers' Handbook, 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1973.

Anexo IV – Cálculo da atividade catalítica

Dados: Vazão total, $F = 150 \text{ mL min}^{-1}$

Massa de catalisador = 0,1000 g

$[\text{N}_2\text{O}] = 5000 \text{ ppm} = 0,5 \% \text{ (em massa)}$

Para o cálculo da atividade, é preciso determinar a vazão molar de N_2O :

Componentes	% (em massa)	$n/100\text{g}^a$	Fração molar	Vazão parcial (mL min^{-1})
N_2O	0,5	0,01136	$4,56 \times 10^{-4}$	0,0685
He	99,5	24,875	0,999544	149,9315
$n_{\text{total}}/100\text{g}$		24,88636		

^a número de mol por 100 g de mistura gasosa.

Convertendo a vazão parcial, em mL min^{-1} , para vazão molar, em mol s^{-1} , considerando as CNTP:

$$PV = nRT$$

$$1 \times 0,0685 \times 10^{-3} = n \times 0,082 \times 273$$

$$n = 3,06 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

Logo $F_{\text{N}_2\text{O}} = 5,1 \times 10^{-8} \text{ mol}(\text{N}_2\text{O}) \text{ s}^{-1}$

Se considerarmos 100% de conversão ($\chi = 1$):

$$a = \chi \cdot F_{\text{N}_2\text{O}}/m_{\text{cat}}$$

$$a = 1 \times 5,1 \times 10^{-8}/0,1$$

$$a = 5,1 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{N}_2\text{O}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cálculo do GHSV (considerando a densidade aparente do catalisador $d_{\text{aparente}} = 0,5 \text{ g cm}^{-3}$):

$$\text{GHSV} = \frac{F_{\text{total}} \times d_{\text{aparente}}}{W_{\text{cat}}}$$

$$\text{GHSV} = \frac{150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \times 60 \text{ min h}^{-1} \times 0,5 \text{ g cm}^{-3}}{0,1000 \text{ g}}$$

$$\text{GHSV} = 45000 \text{ h}^{-1}$$

Anexo V – Caracterização da amostra Cu(200)-ZSM-5

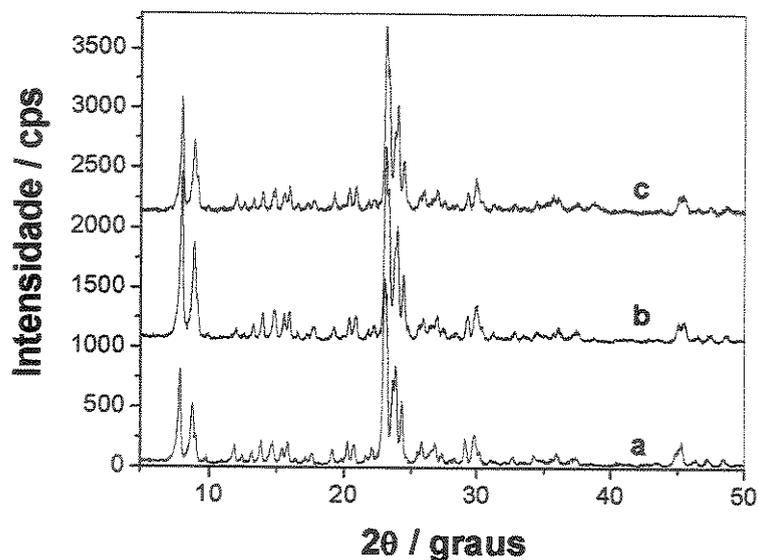


Figura 1: Difratogramas de raios-X da amostra ZSM-5 (AJ295, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$): a. recém-sintetizada; b. calcinada e trocada com íons Na^+ (Na-ZSM-5) e c. trocada com íons Cu^{2+} (Cu(200)-ZSM-5).

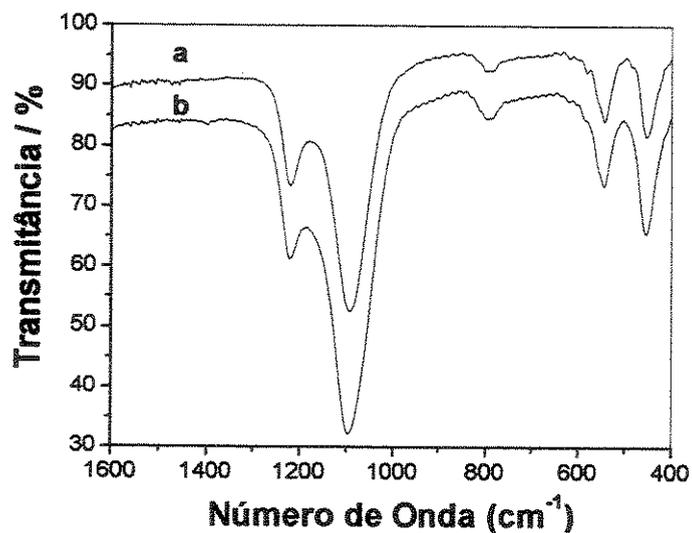


Figura 2: Espectros na região do infravermelho da amostra ZSM-5 (AJ295, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$): a. recém-sintetizada; b. calcinada e trocada com íons Cu^{2+} , Cu(200)-ZSM-5.