

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA (IQ)



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
**[M]-CAL-2: novos catalisadores
microporosos com estrutura chabasita**

Mathias Strauss

Orientadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Campinas – SP – Brasil

Fevereiro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

St82n Strauss, Mathias.
[M]-CAL-2: novos catalisadores microporosos com
estrutura chabasita / Mathias Strauss. -- Campinas,
SP: [s.n], 2008.

Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. MeAPSO. 2. CAL. 3. Combustão de metano.
I. Pastore, Heloise de Oliveira. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: [M]-CAL-2: new microporous catalysts with chabazite like structure

Palavras-chaves em inglês: MeAPSO, CAL, Methane combustion

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (orientadora), Dilson Cardoso (UFSCar), Ítalo Odone Mazali (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 22/02/2008

“A nossa alma espera no Senhor, ele é nosso auxílio
e o nosso escudo.
Nele se alegra o nosso coração, pois confiamos no
seu santo nome.
Seja o teu constante amor, ó Senhor, sobre nós,
assim como em ti esperamos.”

Salmos 33:20-22

AGRADECIMENTOS

À Deus por seu amor e presença constante em minha vida.

Aos meus pais pelo imenso amor e apoio durante todas as etapas de minha vida.

À toda minha família pela compreensão e carinho.

À Profa. Dra. Heloíse de Oliveira Pastore pela amizade, por ter acreditado em meu potencial, por seus valiosos conselhos e imensa dedicação durante toda a orientação.

À Darlene que em pouco tempo se tornou a pessoa pelo qual tenho sentimentos especialmente únicos. E à sua família pelo apoio.

Ao amigo Gesley pela imensa disposição em ajudar sempre e pelas ricas trocas de informação.

Aos demais colegas do grupo CAL: Rodrigo e Darlene pelo esforço e colaboração. A todo o Grupo de Peneiras Moleculares Micro- e Mesoporosas (GPM³): Adriana, André, Ângela, César, Cléo, Douglas, Érica, Fernanda, Gabriela, Guilherme, Jean, Juan, Juliana, Júlio, Lucas, Luis Guilherme, Mariana, Mendelssolm, Ricardo, Sérgio e Vanessa, com os quais tive o imenso prazer de dividir o ambiente de trabalho e compartilhar experiências. E aos técnicos que por aqui passaram: Eraldo e Regina pelo apoio.

Aos ex-GPM³: Arthur, Cristiane, Daiane, Janaína, Marcelo, Marilene, Silvia e Silviane que tive oportunidade de conhecer, pelas contribuições ao grupo e amizade conosco.

Ao Prof. Dr. Leonardo Marchese pela colaboração e amizade com o GPM³.

Aos técnicos do Instituto de Química: Daniel (MEV), Fabiana (TGA), Márcia (IV), Raquel (DRX), Thiago (RMN), Vanessa (CHN e ASAP) e Zelinda (DRX) aos quais sou grato pela contribuição ao trabalho. Aos demais técnicos e funcionários do Instituto pela disposição em ajudar.

À Comissão de Pós-graduação do Instituto de Química na pessoa da Izabel pela eficiente solução dos problemas e auxílio.

A todos meus amigos pela descontração e compreensão em todos os momentos.

À CAPES pela bolsa concedida e à CNPq e FAPESP pelo financiamento do projeto.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: Mathias Strauss

Data de Nascimento: 26/11/1982

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: São Paulo/SP

Endereço residencial: R. Francisca Resende Merciai, 88A – Barão Geraldo –
Campinas/SP – Brasil – CEP: 13084-195

Telefones: (19) 3289-1827 / (19) 9166-7700

E-mail: mstrauss@iqm.unicamp.br

Formação acadêmica

Mar 2002 a Jun 2007		Graduação: Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
------------------------	--	---

Mar 2002 a Jun 2006		Graduação: Bacharelado em Química Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.
------------------------	--	--

Trabalhos publicados em eventos

Título		M-CAL-2: Novos catalisadores microporosos do tipo MeAPSO com estrutura chabasita análoga ao SAPO-34
Autores		Mathias Strauss, Gesley A. V. Martins, Salvatore Coluccia, Leonardo Marchese, Andrea Scarpa, Raffaella Pirone, Heloise O. Pastore
Evento		14 ^o Congresso Brasileiro de Catálise (14 ^o CBCat) 2007. Porto de Galinhas/Brasil

Título		M-CAL-2: A combined spectroscopic and catalytic study
Autores		Gesley A. V. Martins, Salvatore Coluccia, Mathias Strauss, Heloise O. Pastore, Leonardo Marchese, Andrea Scarpa, Raffaella Pirone
Evento		IUPAC Congress 2007. Torino/Itália

Título		M-CAL-2: New catalysts for methane combustion
Autores		Gesley A. V. Martins, Salvatore Coluccia, Mathias Strauss, Heloise O. Pastore, Leonardo Marchese, Andrea Scarpa, Raffaella Pirone
Evento		IX Italian Seminar 2007. Giovinazzo/Itália

Título	Otimização da síntese de um aluminofosfato lamelar análogo à kanemita
Autores	Mathias Strauss, Rodrigo F. Gardiolo, Heloise O. Pastore
Evento	30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química 2007. Águas de Lindóia/Brasil.

Título	SAPO-44 e CAL-4: Peneiras Moleculares Preparadas a partir de ALPO-kanemita Lamelar
Autores	Mathias Strauss, Gesley A. V. Martins, Heloise O. Pastore
Evento	XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise (XX SiCAT) 2007. Gramado/Brasil

Título	A Família de Peneiras Moleculares CAL: Silicoaluminofosfatos Preparados a Partir de Aluminofosfatos Lamelares
Autores	Heloise de Oliveira Pastore, Christian E. Silva, Lucas G. Pedroni, Gesley A. V. Martins, Guilherme B. Superti, Érica C. Oliveira, Mathias Strauss, Giorgio Gatti, Leonardo Marchese
Evento	VII Encontro Regional de Catálise 2006. Lorena/Brasil

Artigos completos publicados em periódicos

Título	The CAL family of molecular sieves: Silicoaluminophosphates prepared from a layered aluminophosphate
Autores	Heloise de Oliveira Pastore, Christian E. Silva, Lucas G. Pedroni, Gesley A. V. Martins, Mathias Strauss, Guilherme B. Superti, Érica C. Oliveira, , Giorgio Gatti, Leonardo Marchese
Periódico	Microporous and Mesoporous Materials, Volume 107, Issues 1-2, 1 Janeiro de 2008, páginas 81-89.

Patentes

Título	Processo de confecção de silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita, silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita, processo de confecção de peneira molecular baseada em silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita e peneira molecular baseada em silicoaluminofosfato com estrutura tipo chabazita
Autores	Heloise de Oliveira Pastore, Gesley A. V. Martins, Mathias Strauss, Heloise O. Pastore, Gesley A. V. Martins, Guilherme B. Superti, Leonardo Marchese e Mathias Strauss
Instituição	Instituto Nacional de Propriedade Intelectual
Registro	018060038592

RESUMO

[M]-CAL-2: Novos catalisadores microporosos com estrutura chabasita

A busca por fontes de energia mais limpas do que aquelas provenientes do petróleo tem sido a razão de estudo de diversos grupos de pesquisa. É também com este intuito que a síntese de novos catalisadores microporosos com metais de transição estruturais vem sendo estudada.

Neste trabalho é apresentada a síntese de catalisadores originais para a combustão catalítica de metano denominados [M]-CAL-2 sendo estes materiais microporosos do tipo MeAPSO com estrutura chabasita análoga ao SAPO-34.

Os catalisadores foram preparados utilizando diferentes metais de transição (Co, Mn e Fe) e em diferentes razões molares durante a preparação do gel de síntese. São apresentadas, nesta dissertação, as caracterizações estruturais, a composição, os estudos espectroscópicos e os testes catalíticos da combustão de CH₄ para os sólidos obtidos.

ABSTRACT

[M]-CAL-2: New microporous catalyst with chabazite-like structure

The search for cleaner energy sources than oil is the reason for studies conducted by several groups around the world. It is also with this intention that the synthesis of new microporous catalyst with structural transition metals is explored.

In this work is presented the synthesis of new methane combustion catalysts called [M]-CAL-2, they are MeAPSO-type microporous materials with chabazite-like structure analogous to the SAPO-34.

The catalysts were prepared using different transition metals (Co, Mn and Fe) in different molar ratios in the synthesis gel. The morphology and composition, the spectroscopic studies and the catalytic tests for the CH₄ combustion reaction are presented for the obtained solids.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	xix
LISTA DE TABELAS	xxi
LISTA DE FIGURAS	xxiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O Aquecimento Global	1
1.2. O Efeito Estufa	3
1.2.1. Os Gases do Efeito Estufa (GEEs)	4
1.3. O Protocolo de Quioto	6
1.3.1. Um Panorama Histórico	7
1.3.2. Os Principais Objetivos do Protocolo de Quioto	8
1.3.3. O Mercado de Créditos de Carbono	9
1.4. O Metano	10
1.4.1. A Combustão do Metano	10
1.4.2. Fontes de Metano	11
1.5. A Matriz Energética	12
1.5.1. O Gás Natural	14
1.5.1.1. O Gás Natural e a Matriz Energética Brasileira	15
1.5.2. A Combustão Catalítica	16
1.5.2.1. A Energética da Combustão de Metano	17
1.5.2.2. A Combustão Catalítica na Geração de Energia	17
1.5.2.3. A Combustão Catalítica no Tratamento de Gases de Exaustão	19
1.5.2.4. Artigos Publicados sobre a Combustão Catalítica	19
1.5.2.5. Catalisadores para a Combustão Catalítica de Metano	20
1.6. As Peneiras Moleculares	21
1.6.1. Um Breve Apanhado Histórico	21
1.6.2. O que são Zeólitos	23
1.6.3. As Aplicações dos Zeólitos	24
1.6.4. Os Silicoaluminofosfatos (SAPOs)	24
1.6.5. Os Metal-silicoluminofosfatos (MeAPSOs)	25
1.6.6. A Estrutura Chabasita	26

1.6.7. A Família das Peneiras Moleculares CAL.....	26
2. OBJETIVOS.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
3.1. Síntese dos Materiais.....	29
3.1.1. Síntese da n-butilamina-AIPO-kanemita, AIPO-kan.....	29
3.1.2. Síntese das [M]-CAL-2.....	30
3.1.3. Calcinação das [M]-CAL-2.....	30
3.2. Caracterizações Estruturais.....	30
3.2.1. Difractometria de Raios X (DRX).....	31
3.2.1.1. Cálculo de Cristalinidade Relativa.....	31
3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV).....	32
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.3. Composição Química das [M]-CAL-2.....	33
3.3.1. Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	33
3.3.2. Espectroscopia Dispersiva em Energia acoplada ao MEV (EDS).....	33
3.4. Estudos Espectroscópicos.....	33
3.4.1. Espectroscopia na Região do UV-vis-NIR por Refletância Difusa....	33
3.4.2. Experimentos Espectroscópicos Após Oxidação e Redução.....	34
3.5. Combustão Catalítica de Metano.....	35
3.6. Estabilidade das [M]-CAL-2.....	35
3.6.1. Difractometria de Raios X <i>in situ</i> em Diferentes Temperaturas.....	35
3.6.2. Estabilidade à Combustão Catalítica de Metano.....	36
3.7. Análises das Isotermas de Fisissorção de N ₂	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1. AIPO-kanemita.....	36
4.1.1. Caracterização Estrutural: Difractometria de Raios X (DRX).....	36

4.1.2. Estrutura a Curta Distância: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	37
4.1.3. Morfologia: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.2. [M]-CAL-2.....	39
4.2.1. Purificação dos Materiais Obtidos.....	39
4.3. Estudos Estruturais e Morfologia das [M]-CAL-2.....	41
4.3.1. Caracterização Estrutural: Difratomia de Raios X (DRX).....	41
4.3.1.1. Cristalinidade Relativa.....	43
4.3.2. Estrutura Local: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	45
4.3.3. Morfologia dos Cristais: Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.4. A Composição Química das [M]-CAL-2.....	49
4.4.1. O Agente Direcionador Estrutural (ADE): Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	49
4.4.2. Estudo do Grau de Hidratação e da Concentração de Direcionador Orgânico nos Cristais: Termogravimetria e Termogravimetria Derivada.....	52
4.4.3. Composição da Estrutura Inorgânica: Espectroscopia Dispersiva em Energia.....	55
4.4.4. As Celas Unitárias: Termogravimetria versus Espectroscopia Dispersiva em Energia.....	58
4.5. A Estabilidade das [M]-CAL-2 ao Processo de Calcinação.....	63
4.6. Os Metais de Transição nas [M]-CAL-2.....	64
4.6.1. O Estado de Oxidação e a Coordenação dos Metais de Transição: Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível-infravermelho próximo.....	64
4.6.1.1. [Mn]-CAL-2 (0,22).....	64
4.6.1.2. [Co]-CAL-2 (0,22).....	65
4.6.1.3. [Fe]-CAL-2 (0,22).....	67
4.6.1.4. Os Sinais da Água e do Direcionador Orgânico na Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS-NIR-NIR....	68

4.6.1.5. O Comportamento Redox das [M]-CAL-2 (0,22).....	69
4.7. Estudos de Estabilidade e Porosidade.....	72
4.7.1. A Estabilidade Térmica: Difractometria de Raios X <i>in situ</i> em Diferentes Temperaturas.....	72
4.7.2. Área Superficial Específica e Volume de Poros: Análise de Porosidade por Adsorção de N ₂	76
4.8. Catálise: Combustão Catalítica de Metano.....	78
4.8.1. A Energia de Ativação.....	79
4.8.2. A Seletividade ao CO.....	80
4.8.3. A Estabilidade das [M]-CAL-2 frente aos Testes Catalíticos.....	82
5. CONCLUSÕES.....	83
6. REFERÊNCIAS.....	85

LISTA DE ABREVIATURAS

ONU: Organização das Nações Unidas

IPCC: *Intergovernmental Panel on Climate Change*

GEE: Gases do Efeito Estufa

PFCs: Perfluorcarbonetos

CQNUMC: Convenção-Quadro das Nações Unidas

COP: Comissão das Partes

AGBM: Mandato de Berlim

MDL: Mecanismo do Desenvolvimento Limpo

OIE: Oferta Interna de Energia

SAPOs: silicoaluminofosfatos

MeAPSOs: metalosilicoaluminofosfatps

MeAPOs: metaloaluminofosfatos

AIPO: aluminofosfato

MTO: Processo de conversão de metanol a olefinas

MTG: Processo de conversão de metanol a gasolina

ADE: Agente Direcionador Estrutural

AIPO-kan: AIPO-kanemita

DRX: Difractometria de Raios X

FTIR: Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA: Termogravimetria

DTG: Termogravimetria Derivada

EDS: Espectroscopia Dispersiva em Energia

UV-vis-NIR: Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de aquecimento global dos GEEs.....	10
Tabela 2: Composição típica do gás natural.....	14
Tabela 3: Massas das amostras, de KBr e das pastilhas.....	32
Tabela 4: Dados sobre a cristalinidade relativa das [M]-CAL-2.....	44
Tabela 5: Comprimento de ligações na estrutura de peneiras moleculares....	44
Tabela 6: Atribuição dos sinais dos espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Figura 23.....	46
Tabela 7: Atribuições dos sinais da Figura 28.....	50
Tabela 8: Atribuições dos sinais da Figura 29.....	52
Tabela 9: Quantidade porcentual de água, direcionador orgânico e óxido nos materiais sintetizados.....	53
Tabela 10: Composição da estrutura inorgânica da cela unitária das [M]- CAL-2 com diversas razões de M/Al_2O_3 no gel de síntese.....	56
Tabela 11: Celas unitárias das [M]-CAL-2.....	59
Tabela 12: Resultados de área superficial total (BET), área de microporos (t-plot) e volume de microporos (t-plot).....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação de 10 curvas procurando estimar a variação de temperatura na Terra nos últimos 2000 anos. O IPCC2 (do inglês <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>) faz notar que os valores anteriores a 1860 são muito incertos porque os dados referentes ao Hemisfério Sul são insuficientes.....	2
Figura 2: Quantidade de GEE estimada pela concentrações em geleiras e níveis atuais.....	5
Figura 3: Demanda de energia no Brasil no período de 1970 a 2005. tep = toneladas equivalentes de petróleo.....	13
Figura 4: Consumo de gás natural no Brasil em 2005.....	15
Figura 5: Combustores de turbinas a gás com sistema a) convencional, b) catalítico.....	18
Figura 6: Evolução do número de artigos sobre combustão catalítica de metano no período de 1988 a 2007.....	20
Figura 7: Formação dos sítios ácidos de Brønsted em SAPOs a partir de AIPOs.....	25
Figura 8: a) Estrutura chabasita (CHA), b) cavidade chabasita com as janelas de 8 membros, e c) anel duplo de 6 membros.....	26
Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de CAL-4 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$	27
Figura 10: a) Sítio de silício isolado em uma rede de silicoaluminofosfato, e b) Ilha de silício, com os sítios ácidos de fronteira.....	28
Figura 11: Picos utilizados nos cálculos de cristalinidade relativa e posição 2θ dos mesmos.....	31
Figura 12: Cella utilizada para os estudos espectroscópicos de absorção na região do UV-vis-NIR.....	34
Figura 13: Difratoograma de raios X da AIPO-kan.....	36
Figura 14: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier da AIPO-kanemita.....	37
Figura 15: Estrutura da AIPO-kan.....	38

Figura 16: Micrografia eletrônica de varredura da AIPO-kan.....	39
Figura 17: Difrátogramas de raios X da amostra de [Co]-CAL-2 a) antes da purificação, e b) após a purificação.....	40
Figura 18: Difrátogramas de raios X da amostra de [Mn]-CAL-2 a) antes da purificação, e b) após a purificação.....	40
Figura 19: Difrátogramas de raios X da amostra de [Fe]-CAL-2 a) antes da purificação, e b) após a purificação.....	41
Figura 20: Difrátogramas de raios X das amostras de [Co]-CAL-2 e padrão calculado da IZA.....	42
Figura 21: Difrátogramas de raios X das amostras de [Mn]-CAL-2 e padrão calculado da IZA.....	42
Figura 22: Difrátogramas de raios X das amostras de [Fe]-CAL-2 e padrão calculado da IZA.....	43
Figura 23: Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de [Co], [Mn] e [Fe]-CAL-2 com razões M/Al_2O_3 no gel de síntese igual a 0,11, 0,22 e 0,33.....	45
Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de [Co]-CAL-2 em aumento de 2000x com razão M/Al_2O_3 adicionada ao gel igual a (a) 0,11, (b) 0,22 e (c) 0,33.....	47
Figura 25: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de [Mn]-CAL-2 em aumento de 2000x com razão M/Al_2O_3 adicionada ao gel igual a (a) 0,11, (b) 0,22 e (c) 0,33.....	47
Figura 26: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de [Fe]-CAL-2 em aumento de 2000x com razão M/Al_2O_3 adicionada ao gel igual a (a) 0,11, (b) 0,22 e (c) 0,33.....	48
Figura 27: Tamanho de cristais em relação à quantidade de metal adicionado ao gel de síntese nas [M]-CAL-2. As linhas ligando os pontos servem apenas de guia para os olhos.....	49
Figura 28: Espectros de absorção na região do infravermelho entre 3600 e 2600 cm^{-1} para as amostras de [M]-CAL-2 com diversas razões de M/Al_2O_3	50

Figura 29: Espectros de absorção na região do infravermelho entre 1800 e 1300 cm^{-1} para as amostras de [M]-CAL-2 com diversas razões de $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$	51
Figura 30: Curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas derivadas para as amostras de [Co]-CAL-2 com diferentes razões $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$	53
Figura 31: Curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas derivadas para as amostras de [Mn]-CAL-2 com diferentes razões $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$	54
Figura 32: Curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas derivadas para as amostras de [Fe]-CAL-2 com diferentes razões $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$	54
Figura 33: Gráfico de correlação entre a quantidade de metal no gel de síntese e na cela unitária para as amostras de [M]-CAL-2. As linhas são somente guias para os olhos.....	57
Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura da amostra [Fe]-CAL-2 (0,33) e resultados percentuais da quantidade de átomos de ferro em cada tipo de partícula encontrada. Porcentagem de átomos de Fe: [Fe]-CAL-2: ~0,54% e partículas sem morfologia definida: ~6,0%...	58
Figura 35: As possíveis substituições de Al em sílica.....	60
Figura 36: Possíveis substituições por M (2+ e 3+) e Si em aluminofosfatos.	62
Figura 37: Difratogramas de raios X das [M]-CAL-2 após a calcinação.....	63
Figura 38: Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR-NIR da amostra de [Mn]-CAL-2 (a) recém-sintetizada, (b) oxidada, (c) reduzida.....	65
Figura 39: Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR-NIR da amostra de [Co]-CAL-2 (a) recém-sintetizada, (b) oxidada, (c) reduzida.....	66
Figura 40: Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR-NIR da amostra de [Fe]-CAL-2 (a) recém-sintetizada, (b) oxidada, (c) reduzida.....	67
Figura 41: Espectros de absorção na região do infravermelho próximo das amostras de [M]-CAL-2 (0,22) (a) recém-sintetizada, (b) oxidada,	

(c) reduzida.....	69
Figura 42: Espectros na região de UV-vis-NIR para a amostra de [Co]-CAL-2 (0,22). Curva a e b material na forma oxidada. Curvas a' e b' material na forma reduzida. Curvas b e b' após os 5 ciclos de oxidação ou redução.....	70
Figura 43: Espectros na região de UV-vis-NIR para a amostra de [Mn]-CAL-2 (0,22). Curva a e b material na forma oxidada. Curvas a' e b' material na forma reduzida. Curvas b e b' após os 5 ciclos de oxidação ou redução.....	70
Figura 44: Espectros na região de UV-vis-NIR para a amostra de [Fe]-CAL-2 (0,22). Curva a e b material na forma oxidada. Curvas a' e b' material na forma reduzida. Curvas b e b' após os 5 ciclos de oxidação ou redução.....	71
Figura 45: Difratogramas de raios X das amostras de [M]-CAL-2 (0,22) após os ciclos de oxiredução e de uma estrutura chabasita.....	72
Figura 46: Difratogramas de raios X <i>in situ</i> em diferentes temperaturas das amostras de (a) [Co]-CAL-2 (0,11), (b) [Co]-CAL-2 (0,22), e (c) [Co]-CAL-2 (0,33).....	73
Figura 47: Difratogramas de raios X <i>in situ</i> em diferentes temperaturas das amostras de (a) [Fe]-CAL-2 (0,11), (b) [Fe]-CAL-2 (0,22), e (c) [Fe]-CAL-2 (0,33).....	74
Figura 48: Difratogramas de raios X <i>in situ</i> em diferentes temperaturas das amostras de (a) [Mn]-CAL-2 (0,11), (b) [Mn]-CAL-2 (0,22), e (c) [Mn]-CAL-2 (0,33).....	75
Figura 49: Produto da transição de fase das [M]-CAL-2 acima de 1073 K em comparação ao sinais esperados para a α -cristobalita.....	76
Figura 50: Isotermas de adsorção de N ₂ das amostras de [M]-CAL-2.....	77
Figura 51. Gráfico de conversão de metano em diversas temperaturas de reação para as amostras de [M]-CAL-2 com razão M/Al ₂ O ₃ = 0,22. As linhas são apenas guia para os olhos.....	78

Figura 52. Gráfico de Arrhenius e ajuste linear dos pontos para as amostras de [M]-CAL-2 (0,22) em conversão abaixo de 60%.....	79
Figura 53. Seletividade a CO das amostra de [M]-CAL-2 (0,22) em diversas temperaturas de reação.....	81
Figura 54. Difratogramas de raios X das amostras de [M]-CAL-2 (0,22) antes (curvas em azul) e após (curvas em vermelho).....	82
Figura 55. Conversão de metano para a amostra de [Fe]-CAL-2 (0,22).....	83

1. INTRODUÇÃO

“Não agir contra o aquecimento global seria criminoso e irresponsável”¹

(Yvo de Boer - secretário executivo da Convenção sobre as Mudanças Climáticas da ONU, no início dos trabalhos do Painel Intergovernamental sobre as Mudanças Climáticas (IPCC, em inglês) em Valência, na Espanha. Novembro de 2007.)

A mudança do clima é inequívoca e as emissões de gases de efeito estufa, provocadas pelas atividades humanas (principalmente oriundas de consumo de gás, carvão, petróleo) são responsáveis (90% de certeza) pelo aumento das temperaturas nos últimos cem anos (+0,74 °C)². Esta introdução abordará suas causas, os principais atores no aquecimento global, o panorama brasileiro e demonstrará como este trabalho se insere neste cenário.

1.1 O Aquecimento Global

“Aquecimento global” é o termo utilizado para fazer referência ao aumento da temperatura média do planeta Terra, nos oceanos e na camada atmosférica

próxima a superfície terrestre, que tem se intensificado nas décadas mais recentes e que possivelmente continuará no século corrente (Figura 1).

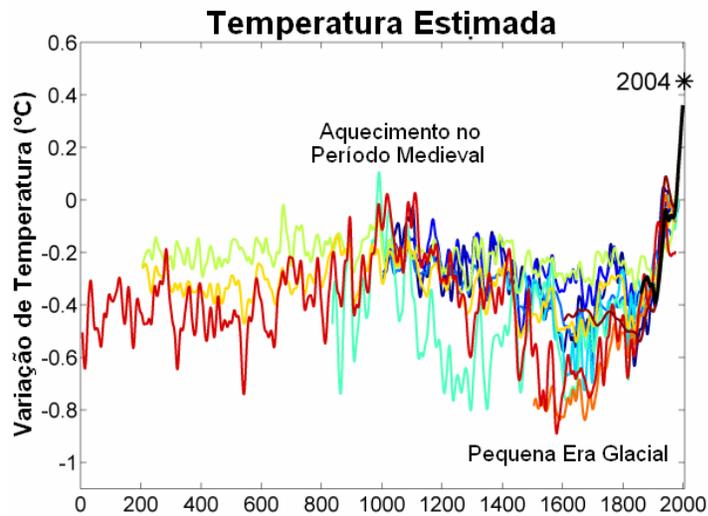


Figura 1. Comparação de 10 curvas procurando estimar a variação de temperatura na Terra nos últimos 2000 anos. O IPCC² (do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*) faz notar que os valores anteriores a 1860 são muito incertos porque os dados referentes ao Hemisfério Sul são insuficientes

As origens deste aumento de temperatura média, naturais ou antropogênicas, ainda são objeto de debate entre os cientistas. Todavia muitos climatólogos e meteorologistas afirmaram recentemente que consideram provada a influência humana na ocorrência desse fenômeno².

O IPCC estabelecido pelas Organizações das Nações Unidas (ONU) Meteorológica Mundial em 1988, diz, em seu 4º Relatório de Avaliação do Grupo de Trabalho I de fevereiro de 2007³, que grande parte do aquecimento observado nos últimos 50 anos se, deve muito provavelmente, a um aumento do efeito estufa originado pelo aumento nas concentrações dos gases do efeito estufa (GEEs) de origem antropogênica. Isto se deve a, por exemplo, o maior uso de águas subterrâneas e do solo para a agricultura em larga escala, um maior consumo energético e à poluição.

Fenômenos de ordem natural como variação da intensidade solar e vulcões levaram, provavelmente, a um efeito de aquecimento de baixa intensidade em épocas pré-industriais (antes de 1950), mas a um efeito de aquecimento importante a partir desta data^{4,5}. Essas conclusões básicas foram endossadas por,

pelo menos, 30 sociedades e comunidades científicas, incluindo todas as academias científicas nacionais dos principais países industrializados. A Associação Americana de Geologistas de Petróleo⁶, e alguns poucos cientistas individualmente não concordam com partes dessas conclusões.

Modelos climáticos adotados pelo IPCC projetam situações em que as temperaturas globais de superfície aumentarão entre 1,1 e 6,4 °C entre 1990 e 2100³. A variação dos valores se deve ao uso de diferentes cenários no que tange a emissão e conseqüente concentração dos gases e refletem os resultados de modelos com diferenças na sensibilidade climática.

Mesmo que a maioria dos estudos mantenham o seu foco até o ano de 2100, é esperado que o aquecimento e o aumento no nível do mar continuem por mais de um milênio, mesmo que os níveis dos gases estufa se estabilizem³. Isto é fruto da grande capacidade calorífica dos oceanos e do tempo de meia-vida desses gases na atmosfera⁷.

Este aumento nas temperaturas globais pode causar alterações como o aumento no nível do mar e dos padrões de precipitação o que resultariam em enchentes em algumas regiões e secas entre outras. Ele pode também causar outros eventos como alterações nas freqüências e intensidades de situações de temperaturas extremas, alterações na disponibilidade agrícola, recuo glacial, vazão reduzida em rios durante o verão, extinção de espécies animais e vegetais e aumento em vetores de doenças.

1.2 O Efeito Estufa

O efeito estufa foi relatado pela primeira vez no ano de 1824 por Joseph Fourier e investigado de maneira quantitativa pela primeira vez por Svante Arrhenius em 1896. Ele consiste no processo de absorção e emissão de radiação infravermelha pelos gases da atmosfera terrestre, em especial os chamados gases do efeito estufa (GEEs), resultando no aquecimento da superfície e atmosfera do planeta. Sem os GEEs a temperatura média do planeta seria cerca de 30 °C inferior, o que tornaria inviável o desenvolvimento de vida na forma em que a conhecemos. Os cientistas não consideram o efeito estufa danoso, todavia

o debate envolve a discussão de quais os gases que contribuem para este efeito, quais são os mecanismos de realimentação positiva ou negativa dos mesmos e principalmente qual o papel do homem neste efeito. Quanto a este último, o IPCC² propõe que o aquecimento global tem como uma de suas principais causas a emissão de gases poluentes pelo homem.

1.2.1. Os Gases do Efeito Estufa (GEEs)

A atmosfera é a camada gasosa que envolve o planeta Terra e é constituída por uma mistura de gases sendo os principais nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂), que juntos compõe praticamente 99% da composição total da atmosfera. Alguns outros gases estão presentes em menores quantidades, incluindo os conhecidos GEEs.

Os GEEs são substâncias gasosas nas condições atmosféricas, que têm como característica absorver radiação infravermelha, e re-emiti-la também na direção da superfície terrestre dificultando seu escape para o espaço. Dentre estes gases, estão o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄), o óxido nitroso (N₂O), os perfluorcarbonetos (PFCs) e também o vapor d'água (H₂O). Destacam-se o CO₂, CH₄ e N₂O, cujas concentrações estão aumentando substancialmente na atmosfera.

O dióxido de carbono é o gás de origem antropogênica mais importante entre os GEEs. A concentração atmosférica do CO₂ tem aumentado de um valor de cerca de 280 ppm da era Pré-Industrial a 379 ppm atualmente. A concentração atual ultrapassa em muito os níveis naturais observados dos últimos 650 mil anos (180 a 300 ppm) como determinado a partir de análises de geleiras. A taxa de aumento da concentração deste gás nos últimos 10 anos (1,9 ppm por ano) é a maior desde que se iniciaram as medidas contínuas e diretas da atmosfera, mas observa-se uma variância nos dados de cada ano³ (Figura 2).

A causa principal do aumento da concentração do CO₂ atmosférico relaciona-se diretamente com a queima de combustíveis fósseis e com o uso indevido da terra, em menor proporção. As emissões anuais de dióxido de carbono fóssil

aumentaram de uma média de 23,5 (22,0-25,0) GtCO₂ por ano na década de 90 para 26,4 (25,3-27,5) GtCO₂ por ano entre 2000 e 2005³.

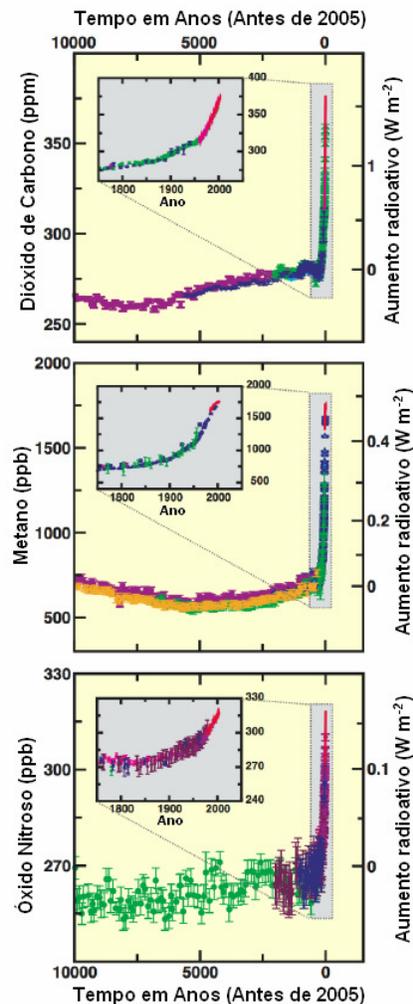


Figura 2. Quantidade de GEE estimada pela concentrações em geleiras e níveis atuais.

A concentração global de metano tem aumentado desde a era Pré-Industrial de valores de cerca de 715 ppb para algo em torno de 1732 ppb no início da década de 1990 e 1774 ppm em 2005. A concentração atmosférica de metano atual (2005) também ultrapassa os níveis observados nos últimos 650 mil anos (320 a 790 ppb) como determinado pela análise das geleiras³.

A taxa de variação da concentração de metano tem diminuído levemente desde o início da década de 1990, dado que é consistente com relação à soma das emissões (natural e antropogênica) que vem se mantendo constante nos

últimos anos. Muito provavelmente o aumento observado na concentração de CH₄ deve-se a atividades humanas, principalmente a agricultura e o extrativismo de combustíveis fósseis, demais contribuições não são bem determinadas³.

A concentração global de óxido nitroso (N₂O) aumentou da era Pré-Industrial de valores ao redor de 270 ppb para cerca de 319 ppb em 2005. A taxa de crescimento vem se mantendo constante desde 1980, sendo que mais de 30% de todo N₂O lançado a atmosfera é de ordem antropogênica, originário principalmente da agricultura³.

Historicamente, os países industrializados têm sido responsáveis pela maior parte das emissões globais de GEEs. Contudo, na atualidade, vários países em desenvolvimento, entre eles China, Índia e Brasil, também se encontram entre os grandes emissores. No entanto, as emissões *per capita* nos países em desenvolvimento continuam consideravelmente mais baixas do que nos países industrializados. Também pode-se observar um padrão global no tipo da fonte de emissão. Enquanto a maior parte das emissões decorrentes da queima de combustíveis fósseis (75% das emissões globais de CO₂) provém dos países industrializados, as emissões decorrentes das mudanças no uso da terra (25% das emissões globais de CO₂) têm como seus maiores responsáveis os países em desenvolvimento.

Alguns mecanismos de redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE), como o seqüestro de carbono, estão sendo feitos no contexto do mercado de carbono (estabelecido pelo Protocolo de Quioto e por outros acordos).

1.3. O Protocolo de Quioto

Constitui-se no protocolo de um tratado internacional no qual os países industrializados reduziram suas emissões combinadas de gases de efeito estufa, considerados de acordo com a maioria das investigações científicas², como causa do aquecimento global, em pelo menos 5% em relação aos níveis de 1990 até o período entre 2008 e 2012. Esse compromisso, com vinculação legal, pretende produzir uma reversão da tendência histórica de crescimento das emissões iniciadas nesses países há cerca de 150 anos⁸.

1.3.1. Um Panorama Histórico

O Protocolo de Quioto é consequência de uma série de eventos iniciada com a *Toronto Conference on the Changing Atmosphere*, no Canadá (outubro de 1988), seguida pelo IPCC's *First Assessment Report* em Sundsvall, Suécia (agosto de 1990) e que culminou com a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática (CQNUMC, ou UNFCCC em inglês) na ECO-92 no Rio de Janeiro, Brasil (junho de 1992).

Quando adotaram a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, em 1992, os governos reconheceram que ela poderia ser a propulsora de ações mais enérgicas no futuro⁸.

Ao estabelecer um processo permanente de revisão, discussão e troca de informações, a Convenção possibilita a adoção de compromissos adicionais em resposta a mudanças no conhecimento científico e nas disposições políticas⁸.

A primeira revisão da adequação dos compromissos dos países desenvolvidos foi conduzida, como previsto, na primeira sessão da Conferência das Partes (COP-1), que ocorreu em Berlim, em 1995. As Partes decidiram que o compromisso dos países desenvolvidos de voltar suas emissões para os níveis de 1990 até o ano 2000, era inadequado para se atingir o objetivo de longo prazo da Convenção, que consiste em impedir uma interferência antrópica (produzida pelo homem) perigosa no sistema climático⁸.

Ministros e outras autoridades responderam com a adoção do "Mandato de Berlim" e com o início de uma nova fase de discussões sobre o fortalecimento dos compromissos dos países desenvolvidos⁸.

O grupo Ad Hoc sobre o Mandato de Berlim (AGBM) foi então formado para elaborar o esboço de um acordo que, após oito sessões, foi encaminhado à COP-3 para negociação final⁸.

Este protocolo foi discutido e negociado em Quioto no Japão em dezembro 1997, onde cerca de 10 mil delegados, observadores e jornalistas participaram desse evento de alto nível⁸. Ele foi aberto para assinaturas em 16 de março de

1998 e ratificado em 15 de março de 1999; oficialmente entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005, depois que a Rússia o ratificou em Novembro de 2004.

1.3.2. Os Principais Objetivos do Protocolo de Quioto

O item “a” do Artigo 2 do Protocolo de Quioto⁹ prevê a implantação e/ou aprimoramento de políticas e medidas de acordo com as circunstâncias nacionais dos participantes, tais como:

- (i) O aumento da eficiência energética em setores relevantes da economia nacional;
- (ii) A proteção e o aumento de sumidouros e reservatórios de gases de efeito estufa não controlados pelo Protocolo de Montreal, levando em conta seus compromissos assumidos em acordos internacionais relevantes sobre o meio ambiente, a promoção de práticas sustentáveis de manejo florestal, florestamento e reflorestamento;
- (iii) A promoção de formas sustentáveis de agricultura à luz das considerações sobre a mudança do clima;
- (iv) A pesquisa, a promoção, o desenvolvimento e o aumento do uso de formas novas e renováveis de energia, de tecnologias de seqüestro de dióxido de carbono e de tecnologias ambientalmente seguras, que sejam avançadas e inovadoras;
- (v) A redução gradual ou eliminação de imperfeições de mercado, de incentivos fiscais, de isenções tributárias e tarifárias e de subsídios para todos os setores emissores de gases de efeito estufa que sejam contrários ao objetivo da Convenção e aplicação de instrumentos de mercado;
- (vi) O estímulo a reformas adequadas em setores relevantes, visando a promoção de políticas e medidas que limitem ou reduzam emissões de gases de efeito estufa não controlados pelo Protocolo de Montreal;
- (vii) Medidas para limitar e/ou reduzir as emissões de gases de efeito estufa não controlados pelo Protocolo de Montreal no setor de transportes;

(viii) A limitação e/ou redução de emissões de metano por meio de sua recuperação e utilização no tratamento de resíduos, bem como na produção, no transporte e na distribuição de energia;

Se o Protocolo de Quioto for implantado com sucesso, estima-se que deva reduzir a temperatura global entre 1,4°C e 5,8°C até 2100, entretanto, isto dependerá muito das negociações pós período 2008/2012, pois há comunidades científicas que afirmam categoricamente que a meta de redução de 5,2% em relação aos níveis de 1990 é insuficiente para a mitigação do aquecimento global.

1.3.3. O Mercado de Créditos de Carbono

Os Créditos de Carbono são certificados que autorizam a poluir. O princípio é simples. O Protocolo de Quioto⁹ obrigou os países industrializados e responsáveis por 80% da poluição mundial a diminuir suas emissões de GEEs em 5,2%, base 1990, entre os anos de 2008 e 2012¹⁰.

O sistema criado pelo Protocolo chama-se Mecanismo do Desenvolvimento Limpo (MDL). Por esse mecanismo os países ricos compram a autorização para poluir, investindo em projetos que são postos em prática nos países em desenvolvimento. MDL são medidas para reduzir as emissões de gases do efeito estufa e para promover o desenvolvimento sustentável em países em desenvolvimento, previstas pelo Protocolo de Quioto. As quantidades de toneladas de CO₂ ou outros gases economizadas ou seqüestradas da atmosfera em toneladas equivalentes, são calculadas por empresas especializadas de acordo com determinações de órgãos técnicos da ONU¹⁰.

Uma tonelada de CO₂ equivalente corresponde a um crédito de carbono. O CO₂ equivalente é o resultado da multiplicação das toneladas emitidas do GEE pelo seu potencial de aquecimento global. O potencial de aquecimento global do CO₂ foi estipulado como 1. O potencial de aquecimento global do gás metano é 21 vezes maior do que o potencial do CO₂, portanto o CO₂ equivalente do metano é igual a 21. Portanto, uma tonelada de metano reduzida corresponde a 21 créditos de carbono.

Tabela 1. Potencial de aquecimento global dos GEEs

Nome	Potencial de Aquecimento*
Dióxido de Carbono (CO ₂)	1
Metano (CH ₄)	21
Óxido Nitroso (N ₂ O)	310
Hidrofluorcarbonetos (HFCs)	140 ~ 11700
Perfluorcarbonetos (PFCs)	6500 ~ 9200
Hexafluoreto de enxofre (SF ₆)	23900

*Em vezes equivalentes a 1 CO₂

As empresas poluidoras compram em bolsa ou diretamente das empresas empreendedoras as toneladas de carbono seqüestradas ou não emitidas através de um bônus chamado Certificado de Redução de Emissões (CER). Cada tonelada de carbono está cotada entre €15 e €18 (agosto de 2006), valor que deve ir a €30 ou €40 entre 2008 e 2012, quando a economia de 5,2% tornar-se obrigatória. Em 2007, o mercado de crédito carbono terá um potencial em todo o mundo, de € 30 bilhões e o Brasil poderá responder por 20% desse total, com um potencial de ganho extra de cerca de € 6 bilhões, revela uma pesquisa conduzida pelo consultor Antonio Carlos Porto Araújo, da Trevisan Escola de Negócios¹⁰.

1.4. O Metano

1.4.1. A Combustão do Metano

O processo de combustão do metano ocorre em diversas etapas. A primeira etapa é chamada de pirólise oxidativa, onde o metano reage com oxigênio formando monóxido de carbono, hidrogênio e água, mostrado na Equação (1).



A etapa seguinte, Equação (2) envolve a reação exotérmica de oxidação do H₂, formando água e liberando calor.



Por último o CO oxida-se formando dióxido de carbono (CO₂) e liberando mais calor, Equação (3).



A reação (3) é geralmente a mais lenta e por isto é comum que ocorra a combustão incompleta do metano, mostrada na Equação (1). Neste caso o monóxido de carbono passa a ser um produto indesejado já que é ainda mais nocivo à saúde humana.

1.4.2. Fontes de Metano

Existem diversas fontes das quais o metano pode ser extraído e utilizado para fins energéticos. Dentre eles:

- a) Minas de carvão. Para reduzir os riscos de explosão o metano é removido das minas subterrâneas. A injeção de gás natural em gasodutos, a geração de energia elétrica e uso como combustível para veículos automotores são opções lucrativas para o uso do metano proveniente de minas de carvão¹¹.

- b) Aterros. A principal forma de reduzir as emissões de metano gerado pelos aterros envolve a coleta e queima ou utilização do gás. As tecnologias de utilização do gás proveniente dos aterros concentram-se na geração de eletricidade e uso direto do gás. Para a geração de eletricidade, é preciso canalizar o metano para os motores e turbinas. As tecnologias de uso direto utilizam o gás proveniente dos aterros diretamente como combustível; outras tecnologias requerem que o gás seja purificado e canalizado para um duto de gás natural¹¹.

- c) Sistemas de gás natural e petróleo. As atividades de redução de emissão classificam-se em três categorias: aperfeiçoamento de tecnologias ou equipamentos que reduzam ou eliminem a emissão de gás e outras emissões, refinamento das práticas de administração e procedimentos operacionais e práticas aprimoradas de gerenciamento que tirem partido dos avanços tecnológicos. Em todas essas opções, reduzir as emissões de metano significa aumentar a disponibilidade de gás para venda e uso¹¹.

- d) Manuseio de esterco. O metano e outros gases são produzidos quando o esterco animal é manuseado em condições anaeróbicas (sem oxigênio). É possível reduzir a emissão de metano e obter outros benefícios ambientais usando-se sistemas de digestão anaeróbica, conhecidos como biodigestores, que extraem e transferem os gases gerados por esterco para dispositivos de combustão produtores de energia, tais como geradores para motores ou caldeiras¹¹.

1.5. A Matriz Energética

A energia extraída da natureza não se encontra na forma mais adequada para o uso final, necessitando, na maioria dos casos, passar por processos de transformação como refinarias, usinas hidrelétricas, carvoarias, etc. A energia na sua forma final de utilização deve então ser transportada até o local de consumo (indústria, comércio, transporte, etc) por gasodutos, linhas de transmissão, rodovias, ferrovias, entre outros. Tanto os processos de transformação e processamento como os de transporte acarretam em perdas de energia. A energia final disponível é chamada de consumo final que somada às perdas recebe a denominação de Oferta Interna de Energia – OIE, também costumeiramente denominada de Matriz Energética ou de demanda total de energia¹².

A Figura 3 mostra a evolução da OIE, as perdas e o consumo final entre os anos de 1970 e 2005, consideradas as variáveis mais representativas de um balanço energético. Nota-se um crescente distanciamento entre as curvas de Oferta Interna de Energia e do Consumo Final, resultado do crescimento das

perdas acima do crescimento do consumo final¹². O item “a” no seu inciso i do Artigo 2 do Protocolo de Quioto⁹ prevê o aumento da eficiência energética que levaria à conseqüente redução das perdas de energia. Os dois desempenhos negativos, observadas no período, em 1981 e 1990 refletem a crise do petróleo e o plano econômico da época, que bloqueou as aplicações financeiras da sociedade, respectivamente¹².

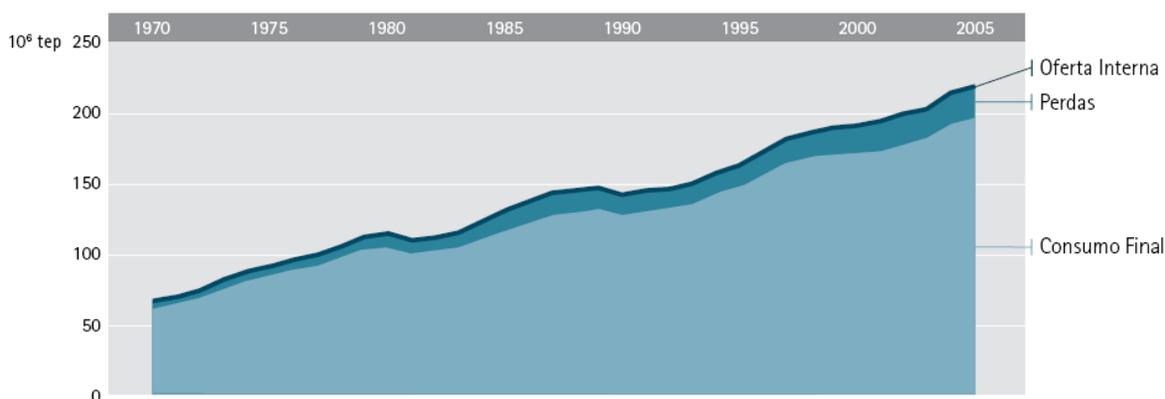


Figura 3. Demanda de energia no Brasil no período de 1970 a 2005¹². tep = toneladas equivalentes de petróleo.

A OIE em 2005 foi de 218,7 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), 226,9% maior do que no ano de 1970, e próximo a 2% da demanda mundial de energia. Desta demanda 89,8% são abastecidos pelas indústria nacional de energia e os demais são importados, principalmente na forma de carvão mineral, gás natural e energia elétrica¹².

No Brasil, em 2005, cerca de 44,5% da OIE teve origem em fontes renováveis, enquanto que no mundo esta taxa é de apenas 13,2%. Os 55,5% restantes da OIE vieram de fontes fósseis e outras não renováveis. Esta característica bastante peculiar do Brasil em relação ao mundo é resultado do grande desenvolvimento do parque gerador hidrelétrico desde a década de 50, e de políticas públicas adotadas para contornar a crise do petróleo de 1979 como o Pró-álcool e o aumento nos investimentos de prospecção e exploração do petróleo nacional¹².

1.5.1. O Gás Natural

O gás natural é a mistura gasosa de diversos hidrocarbonetos leves, o metano é o seu constituinte principal. A composição do mesmo pode variar bastante e depende do lugar onde ele é produzido, do processo de produção em si, das formas de acondicionamento e processamento.

O gás natural é encontrado no subsolo, por acumulações em rochas porosas, isoladas do exterior por rochas impermeáveis, associadas ou não a depósitos petrolíferos. É o resultado da degradação da matéria orgânica de forma anaeróbica oriunda de quantidades extraordinárias de microorganismos que, em eras pré-históricas, se acumulavam nas águas litorâneas dos mares da época.

Existem basicamente dois tipos de gás natural, o associado e o não-associado. O primeiro é aquele encontrado em solução, dissolvido ao óleo (petróleo), enquanto que o segundo é aquele que se encontra livre. A composição típica do gás natural está mostrada na Tabela 2¹³.

Tabela 2. Composição típica do gás natural¹³

Substância	Associado (%)	Não associado (%)	Processado (%)
Metano	81,57	85,48	88,56
Etano	9,17	8,26	9,17
Propano	5,13	3,06	0,42
i-Butano	0,94	0,47	-
n-Butano	1,45	0,85	-
i-Pentano	0,26	0,20	-
n-Pentano	0,30	0,24	-
Hexano	0,15	0,21	-
Heptano e <	0,12	0,06	-
Nitrogênio	0,52	0,53	1,20
Dióxido de Carbono	0,39	0,64	0,65

1.5.1.1. O Gás Natural e a Matriz Energética Brasileira

A produção de gás natural, em 2005, foi de 48,5 milhões m³/dia, montante 4,3% superior ao de 2004. O principal consumidor de gás natural foi o setor industrial com 22,5 milhões m³/dia e crescimento de 8,6% em relação ao ano anterior. O consumo na geração de energia elétrica em centrais de serviço público foi reduzido de 9,4 milhões m³/dia para 9,1 milhões m³/dia, sendo suplantado pelo consumo térmico no setor energético. Nas centrais de geração para autoprodução, o consumo foi elevado em 2,8%, passando a 3,3 milhões m³/dia¹².

Em posição de destaque fica o consumo de gás natural no transporte rodoviário com crescimento de 23,9%. Todavia nota-se que a quantidade de gás reinjetado (utilizado na prospecção de petróleo) e não aproveitado ainda é significativo em relação ao consumo total, como mostrado na Figura 4¹².

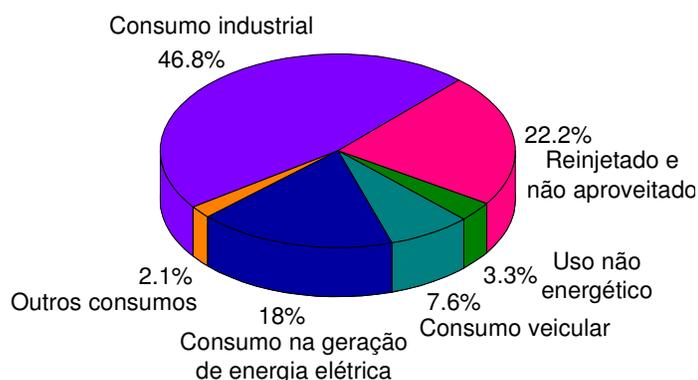


Figura 4. Consumo de gás natural no Brasil em 2005¹².

O gás natural continuou, em 2005, a aumentar sua participação na OIE, passando de 8,9% em 2004 para 9,4% em 2005, resultado da sua crescente utilização na indústria e no transporte¹². Efetivamente, trata-se de uma fonte de energia com vigorosa penetração na estrutura produtiva do país nos últimos anos, e vem seguindo a tendência mundial de aumento da participação na matriz energética onde atinge 20,9%¹².

A tendência de crescimento da participação do gás natural na matriz energética nacional e a emergente preocupação com a redução na emissão de

metano na atmosfera ampliam as perspectivas da criação de tecnologias nesta área.

1.5.2. A Combustão Catalítica

A combustão ou queima é um dos processos chave na geração de calor e energia¹⁴. A combustão catalítica, definida de forma geral como sendo a reação de oxidação ocorrendo na superfície de catalisadores¹⁵, tem sido alvo de estudos durante os últimos anos como alternativa para a redução da poluição e na geração de energia.

A crescente preocupação com os problemas ambientais e de saúde, gerados pela poluição das indústrias e dos automóveis estimulou a criação de regulamentações rígidas quanto à emissão de diversos poluentes como NO_x , SO_x e os GEEs¹⁵. Em princípio apenas o dióxido de carbono e a água deveriam ser os produtos da combustão de hidrocarbonetos, todavia fuligem, monóxido de carbono, diversos óxidos nitrogenados (NO_x), óxidos sulfurados (SO_x) e hidrocarbonetos não queimados são encontrados na combustão por chama¹⁶. O CO, a fuligem e os hidrocarbonetos não queimados são fruto da oxidação incompleta, enquanto o NO_x e SO_x são produtos inerentes da oxidação convencional na chama¹⁶, quando a temperatura atinge 1773-2273 K o que torna possível a reação entre N_2 e O_2 ¹⁵⁻¹⁷ presentes no ar.

Assim a combustão catalítica possui inúmeras vantagens sobre a combustão convencional por chama como a redução nos níveis de poluentes emitidos já que a energia de ativação da reação é diminuída e os processos de oxidação que ocorrem abaixo de 1300 K onde a formação de NO_x é negligenciável¹⁶⁻¹⁸. A vantagem principal está no fato de que o processo catalítico possibilita, em princípio, a oxidação completa do combustível em baixas temperaturas e em baixas razões combustível/ar o que controla a formação dos hidrocarbonetos não queimados, CO e NO_x ^{14,16,19}.

Baseado no que foi exposto é necessário sintetizar catalisadores para a combustão catalítica com alta atividade a baixas temperaturas, baixo nível de envenenamento pelos gases de escape e alta estabilidade¹⁸. O sistema catalítico

mais comumente utilizado é constituído no agente ativo, metais nobres e óxidos de metais de transição, suportados em um substrato.

1.5.2.1. A Energética da Combustão de Metano

A combustão do gás natural gera mais energia por mol de dióxido de carbono produzido se comparado a outros combustíveis. Enquanto a combustão de metano gera 890 kJ por mol de CO₂ produzido, o valor correspondente para a queima de n-decano e carvão (grafite), por sua vez, é de 678 e 393 kJ mol⁻¹, respectivamente. Esta propriedade relaciona-se com a alta razão H/C, que por sua vez relaciona-se diretamente com a dificuldade de se oxidar um hidrocarboneto. No caso do metano a presença apenas de ligações C-H aumenta a sua estabilidade se comparada a compostos com ligações C-C¹⁴. A reação global da oxidação completa do metano é dada pela seguinte equação:

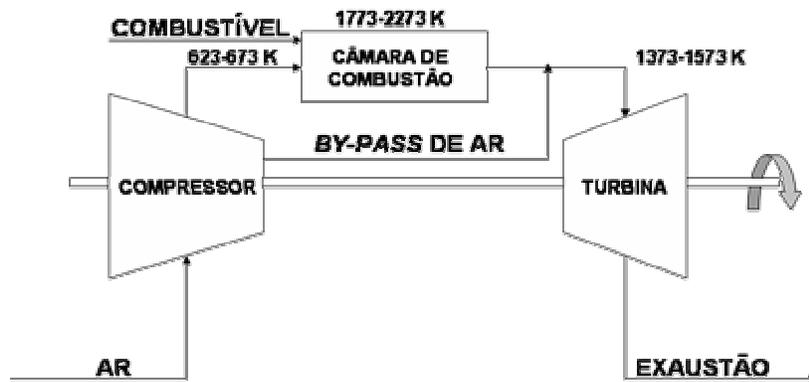


A energia da ligação C-H na molécula de metano é cerca de 435 kJ mol⁻¹ ²⁰, o que justifica a alta energia de ativação necessária na reação homogênea de combustão do metano na chama. Por outro lado, a energia de ativação aparente para a dissociação adsortiva do metano em certas faces de cristais de metais de transição está entre 29 e 42 kJ mol⁻¹. A grande diferença entre os valores da dissociação homogênea e heterogênea da ligação C-H sugere que a combustão do metano em catalisadores de metais de transição ocorre em temperaturas menores¹⁶, como desejado.

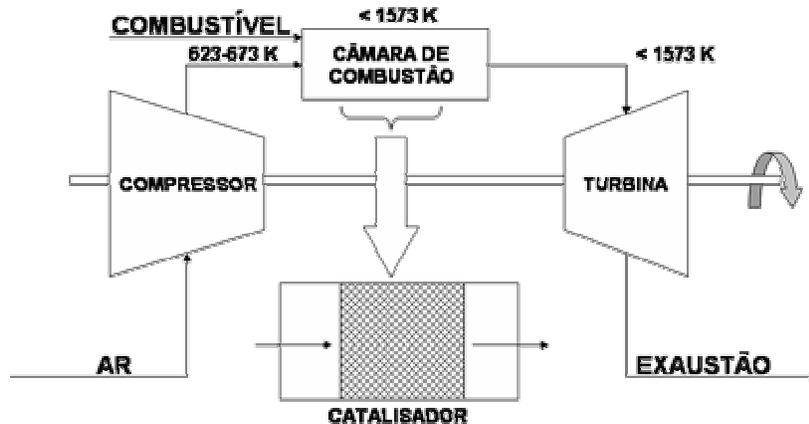
1.5.2.2. A Combustão Catalítica na Geração de Energia

Este processo é geralmente aplicado em combustores de turbinas a gás que atuam na geração de energia. O sistema de combustor catalítico foi proposto pela primeira vez por Pfefferle²¹ na década de 1970, com o tempo, ganhou grande interesse mundial pelas vantagens da combustão catalítica já descritas.

Os esquemas de construção de uma turbina a gás com sistema de combustão catalítica convencional estão ilustrados na Figura 5a e 5b, respectivamente. No sistema convencional, o ar é comprimido pelo compressor, pré aquecido (623-673 K) e misturado ao combustível na câmara de combustão onde ocorre a ignição e queima a temperaturas superiores a 2073 K. Como o material da turbina não suporta temperaturas desta ordem os gases de escape (produtos da reação de combustão) são misturados, através de um *by-pass* de ar comprimido até atingirem a temperatura de 1373-1573 K. Já no sistema catalítico a reação entre de ar e combustível ocorre a temperaturas compatíveis àquelas suportadas pela turbina, eliminando a etapa de resfriamento dos produtos.



(a)



(b)

Figura 5. Combustores de turbinas a gás com sistema a) convencional, b) catalítico²².

1.5.2.3. A Combustão Catalítica no Tratamento de Gases de Exaustão

O objetivo central desta aplicação é eliminar traços de compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos residuais ou outros compostos orgânicos presentes nos gases de exaustão de processos químicos, petroquímicos e automotivos²².

Os gases de exaustão contêm normalmente vapores de formadeído, benzeno, tolueno e xilenos, assim como solventes como etanol, butanol, entre outros em concentrações que variam de 100 ppm a 4-6%. Estes podem ser completamente queimados e eliminados com 99% de eficiência sobre catalisadores a temperaturas baixas entre 473 e 673 K²².

Neste caso, os gases de exaustão são pré-aquecidos em trocadores de calor e passam pelo sistema catalítico para sua completa combustão. O calor gerado é recuperado através de caldeiras enquanto que o gás de exaustão limpo é enviado a atmosfera.

Outra aplicação importante é feita em conversores para veículos movidos a gás natural. O metano (principal constituinte do gás natural) possui, como já discutido, propriedades vantajosas em relação a gasolina ou ao diesel. Todavia a possível emissão de CH₄ não queimado à atmosfera é considerada cuidadosamente devido aos seus danos ao meio-ambiente, já que, como visto anteriormente, é um dos gases do efeito estufa. Com isto a instalação de conversores catalíticos em automóveis vem sendo estudada para permitir a combustão do metano residual^{18,22}.

1.5.2.4. Artigos Publicados sobre a Combustão Catalítica

A importância da combustão catalítica do metano (gás natural) pode ser acompanhada pelo crescente número de publicações em revistas indexadas especializadas, de acordo com pesquisa no banco de dados Web of Science²³ como mostra a Figura 6.

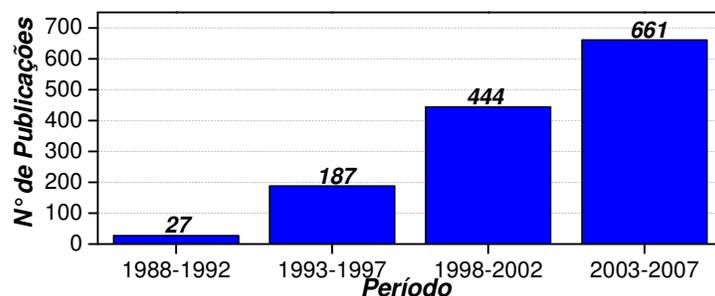


Figura 6. Evolução do número de artigos sobre combustão catalítica de metano no período de 1988 a 2007²³.

1.5.2.5. Catalisadores para a Combustão Catalítica de Metano

São conhecidos diversos tipos de catalisadores para a combustão catalítica de metano. Podemos citar, por exemplo, os catalisadores baseados em óxidos de paládio que além de muito caros são bastante sensíveis, ou seja, sofrem desativação com facilidade a altas temperaturas, porque se decompõe^{24,25,26,27}.

Existem também os catalisadores metálicos suportados sendo que o mais estudado são a base de platina. Todavia é conhecido que este tipo de material tem a sua atividade catalítica afetada por processos de sinterização das partículas metálicas ou até mesmo da volatilização das mesmas^{24,26,27}. São diversos os suportes que podem ser utilizados, sendo comum a utilização de zeólitos e peneiras moleculares para tal finalidade.

Por outro lado existe uma variedade enorme de catalisadores de óxidos mistos de metais de transição, destacam-se as perovskitas que ao contrário dos anteriormente citados, suportam altas temperaturas^{24,28,29} mas possuem atividade catalítica menor.

O desenvolvimento de um material versátil que possua atividade suficiente para dar início a reação de combustão a baixas temperaturas e que seja termicamente estável, continua a ser um desafio das pesquisas acerca destes catalisadores. Todavia, um material que combine ambas as propriedades ainda não foi encontrado. Possivelmente algum compromisso razoável entre a atividade e a estabilidade térmica necessita ser encontrado. A utilização de peneiras moleculares contendo metais de transição parece ser bastante promissora no

cumprimento deste compromisso já que são materiais com boa estabilidade térmica nas temperaturas da combustão catalítica de metano e possuem alta área superficial, com boa dispersão dos sítios ativos, o que pode favorecer a atividade catalítica destes materiais.

1.6. As Peneiras Moleculares

1.6.1. Um Breve Apanhado Histórico³⁰

A história dos zeólitos inicia-se em 1756 quando o mineralogista sueco Crönstedt descobriu a estilbita, o primeiro zeólito natural. Ele classificou os zeólitos como uma nova classe de minerais formados por aluminossilicatos hidratados contendo cátions dos elementos dos grupos IA e IIA. Devido a aparente efervescência destes quando aquecidos, Cronsted denominou-os de zeólitos do grego zeo = que ferve e lithos = pedra. Em 1777, Fontana descreveu o fenômeno de adsorção em carvões minerais, que também são conhecidos como peneiras moleculares.

Mais de meia década depois, em 1840, Damour observou que cristais de zeólitos podiam ser reversivelmente desidratados sem mudança aparente de sua transparência ou morfologia.

Schafhautle foi o pioneiro na síntese hidrotérmica de quartzo, em 1845, pelo aquecimento, em uma autoclave, de um gel de sílica em água. Way e Thompson (1850) esclareceram a natureza da troca iônica em solos. Em 1858, Eichhorn demonstrou a reversibilidade da troca iônica em minerais zeolíticos.

St. Claire Deville relatou a primeira síntese hidrotérmica de zeólitos, a levinita, em 1862. Em 1896, Friedel desenvolveu a idéia que a estrutura desidratada de zeólitos consiste em uma rede “esponjosa” após observar que diversos líquidos como álcoois, benzeno e clorofórmio podiam ser ocluídos pelos zeólitos. Complementariamente, Grandjean observou em 1909 que a chabasita desidratada era capaz de adsorver amônia, ar, hidrogênio e outras moléculas, enquanto que Weigel e Steinhoff relataram o primeiro efeito de peneiramento molecular quando notaram que cristais de chabasita adsorviam rapidamente água, metanol, etanol e ácido fórmico e rejeitavam acetona, éter ou benzeno.

Em 1927, Leonard descreveu pela primeira vez o uso de difração de raios X na identificação em sínteses de minerais, o que culminou na primeira determinação estrutural de zeólitos por Taylor e Pauling em 1930. Em 1932, foi estabelecido o termo peneira molecular, por McBain, para definir sólidos porosos capazes de atuar como peneiras em escala molecular.

A partir da metade da década 1930 o número de relatos na literatura descrevendo as propriedades de troca iônica, adsorção, peneiramento molecular e estrutura de minerais zeolíticos (naturais) aumentou, da mesma forma como houve um aumento no número de publicações sobre a síntese de zeólitos. Barrer apresentou a primeira classificação dos zeólitos baseando-se em considerações de tamanho molecular em 1945.

Entre 1949 e 1954, Milton, Breck e seus colaboradores descobriram um número significativo de importantes zeólitos comerciais como os: X, A e Y. Em 1954 a Union Carbide iniciou a comercialização de zeólitos sintéticos como uma nova classe de materiais para aplicação em separação e purificação. Em 1959, a mesma empresa deu um salto industrial com o processo de separação de isoparafina, ISOMER, que foi o primeiro processo de separação em batelada usando exclusivamente a seletividade de peneiras moleculares, e o processo de isomerização utilizando o zeólito Y.

Em 1962, a Mobil Oil introduziu a utilização do zeólito X sintético como catalisador para craqueamento. A Grace, em 1969, descreveu a primeira modificação química no zeólito Y que resultou no Y ultra-estável, o USY. Entre 1967 e 1969, a Mobil Oil relatou a preparação de zeólitos de alta composição sílica como os zeólitos beta e ZSM-5. A Henkel em 1974 acrescentou zeólito A à formulação de detergentes como substitutos aos polifosfatos ambientalmente danosos. Em 1977 a Union Carbide iniciou a utilização de zeólitos como separadores iônicos.

Nas décadas de 80 e 90 foi quando ocorreu a explosão do número de descobertas de novas composições e estruturas de peneiras moleculares, devido à realização de diversos trabalhos na área de síntese a aplicação dos zeólitos ricos em sílica e na síntese de peneiras moleculares compostas por

aluminofosfatos e demais membros como SAPOs, MeAPSO, MeAPO, etc. Da mesma forma houve um crescimento extraordinário no desenvolvimento de sínteses secundárias e modificações na química dos zeólitos.

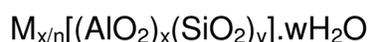
1.6.2. O que são Zeólitos ³⁰

Zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e porosos da família IA e IIA. São representados pela fórmula empírica:



onde y varia de 2 a 10, n é a valência do cátion, e w representa a quantidade de água existente nos poros da estrutura. A estrutura de zeólitos é complexa e é composta por uma rede cristalina de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , conectados tridimensionalmente, ligados entre si por um átomo de oxigênio em comum. Cada AlO_4 na estrutura gera uma carga negativa que é balanceada por um cátion extra-estrutural. A estrutura contém canais e poros interconectados ou não, que são ocupados pelos cátions e água. Os cátions são móveis e passíveis de troca iônica, e a água pode ser removida reversivelmente, geralmente por aquecimento, processo que mantém intacta a estrutura cristalina dos microporos que representam cerca de 50% do volume total dos cristais.

Zeólitos tem sua fórmula estrutural baseada em sua cela unitária, ou seja, a menor unidade estrutural, representada por:



onde n é a valência do cátion M, w é o número de moléculas de água por cela unitária, x e y o número total de tetraedros por cela unitária, onde normalmente $y/x = 1-5$ para zeólitos ricos em alumina e 10-100 para zeólitos ricos em sílica.

Existem basicamente dois tipos de estruturas: aquela onde os canais são formados pelo encadeamento de cavidades e onde o diâmetro dos canais não é uniforme, e aquelas onde os canais tem dimensões uniformes e as únicas cavidades observadas ocorrem na intersecção de dois ou mais canais. Todavia a estrutura global dos canais costuma ser mono, bi ou tridimensional permitindo a rápida difusão intracristalina em aplicações de adsorção e catálise.

Na maioria dos zeólitos, as unidades primárias de construção, os tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , são reunidos em unidades secundárias de construção que têm estruturas simples de polígonos e poliedros como cubos, prismas hexagonais ou octaedros. A estrutura final consiste na interligação destas unidades secundárias.

A combinação composição-estrutura de cada zeólito é o que define as propriedades de cada material e portanto a sua aplicação.

1.6.3. As Aplicações dos Zeólitos³⁰

Os campos de aplicação dos zeólitos se ampliaram muito nas décadas de 1980 e 1990 com os processos de refino de petróleo enfatizando as reações de craqueamento e isomerização para aumento do número de octanas. Os zeólitos vêm sendo utilizados também na síntese de substâncias orgânicas.

Os zeólitos são aplicados há tempo na formulação de detergentes, sendo sua aplicação principal em volume de zeólito comercializado. Processos de separação e adsorção são utilizados para a produção de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. Zeólitos com propriedades hidrofóbicas vêm sendo utilizados em aplicações ambientais na recuperação de compostos orgânicos dispersos em água.

Novas aplicações se tornam cada dia mais importantes com o surgimento de materiais avançados no estado sólido, em aplicações quânticas, na construção de eletrodos, baterias, materiais para óptica não-linear, sensores químicos e nanocompósitos.

1.6.4. Os Silicoaluminofosfatos (SAPOs)

Uma família de peneiras moleculares bastante explorada é a dos silicoaluminofosfatos, comumente conhecidos como SAPOs, que foram descritos pela primeira vez na literatura por Lok et al.³¹ em 1984. Estes materiais microporosos apresentam características de adsorção e catálise relacionadas à sua estrutura e composição, assim como ocorre com os zeólitos.

Diversas estruturas foram relatadas desde então, sendo que algumas delas não possuem análogos zeolíticos.

As propriedades singulares dos SAPOs relacionam-se diretamente à substituição de átomos de fósforo nas estruturas do AIPO por átomos de silício, como mostrado na Figura 7 que é a responsável pela criação de sítios aniônicos que se contrabalanceados por prótons geram os ácidos de Brønsted, tornando os SAPOs materiais interessantes em reações de catálise ácida como a conversão de metanol em olefinas (MTO) ^{32,33} conversão de metanol em gasolina (MTG) e hidrocarbonetos mais complexos ^{33,34}.

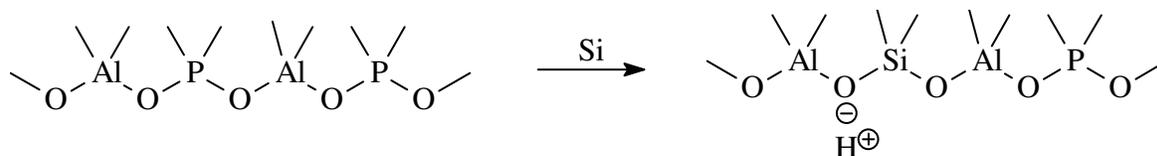


Figura 7. Formação dos sítios ácidos de Brønsted em SAPOs a partir de AIPOs

1.6.5. Os Metalsilicoluminofosfatos (MeAPSOs)

A incorporação de um metal de transição em SAPOs foi relatada pela primeira vez em 1986 por Wilson e Flanigen ^{35,36} e, assim como os ALPOs e SAPOs, podem apresentar uma grande diversidade estrutural.

A incorporação de metais de transição à estrutura de peneiras moleculares do tipo SAPO leva a propriedades singulares de acidez além da presença de sítios redox. Neste caso o átomo de metal substitui isomorficamente o alumínio. Caso o número de oxidação do metal seja 3+ não há formação de carga na estrutura da peneira molecular já que o número de oxidação do alumínio também é 3+, mas se houver a substituição por um metal de número de oxidação 2+ há a formação de um sítio aniônico na rede cristalina que pode ser contra-balanceado por um próton, que assim como na substituição de P por Si gera um sítio ácido de Brønsted, só que desta vez com propriedades diferentes do sítio ácido gerado em SAPOs.

A presença das propriedades ácidas e redox concomitantes permite que estes materiais sejam chamados de bifuncionais e utilizados em reações catalíticas ácidas e redox como reações de oxidação de NO_x ³⁷, combustão de H₂ e metano, e desidrogenação oxidativa.

1.6.6. A Estrutura Chabasita

Uma estrutura bastante conhecida entre os silicoaluminofosfatos é a chabasita (Figura 8.a), que possui anéis duplos de 6 (Figura 8.c). A estrutura tridimensional possui cavidades (Figura 8.b) que abrigam pequenas moléculas capazes de passar pelos anéis de 8 membros que possuem 0,38 nm de diâmetro. Na composição $(Si_xAl_yP_z)O_2$ dos SAPOs descritos na literatura, x geralmente varia de 0,04 a 0,2 dependendo dos parâmetros de síntese e do tipo de estrutura ³⁸.

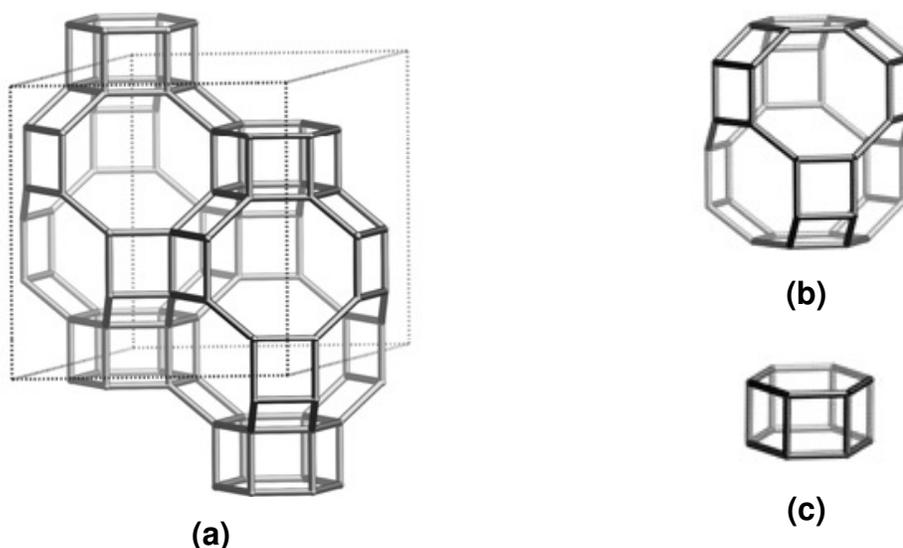


Figura 8. a) Estrutura chabasita (CHA), b) cavidade chabasita com as janelas de 8 membros, e c) anel duplo de 6 membros ³⁹.

1.6.7. A Família das Peneiras Moleculares CAL (CAmpinas/ALessandria) ⁴⁰

Em 2004, a CAL-1 (CHA) foi apresentada à comunidade de pesquisadores na área de peneiras moleculares ⁴¹. Ela é um silicoaluminofosfato com estrutura chabazítica preparado por um método singular: ao invés de misturar fontes individuais de Al e P com outra de Si usou-se uma única fonte de Al e P, o aluminofosfato lamelar com a estrutura da kanemita natural.

Após a preparação desse material seguiram-se outros. A preparação de sólidos derivados da AlPO-kanemita dependia somente da diferente natureza dos agentes direcionadores estruturais e do compromisso entre a quantidade de água

e a concentração dos ADE. Seguindo então a CAL-1 (CHA)^{42,43}, vieram CAL-2 (CHA)⁴⁴, CAL-3 (LEV)⁴⁵ e CAL-4 (CHA)⁴⁶.

A caracterização desses materiais mostrou que duas eram as propriedades modificadas por este novo método de síntese: a morfologia e a acidez⁴⁷ dos sítios substitucionais de silício.

Quanto à primeira característica, os produtos mostram mais ou menos prevalência de uma aparência lamelar, evidente nas superfícies dos romboedros (Figura 9).

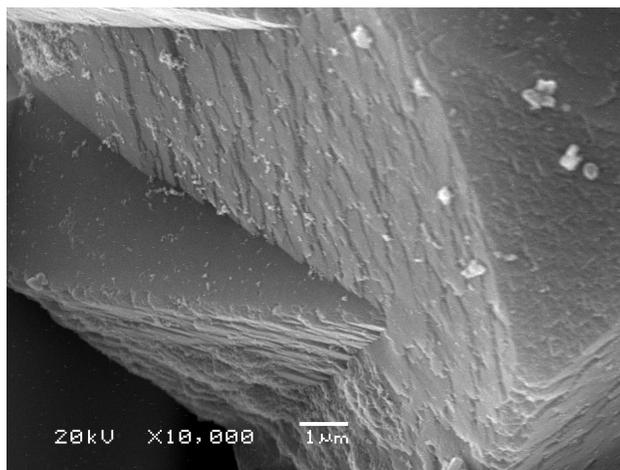


Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de CAL-4 com razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$ ⁴⁰.

Com relação à acidez dos sítios substitucionais de silício, resultados surpreendentes foram encontrados. Em sínteses tradicionais, para cada estrutura particular, existe uma quantidade máxima de silício possível de ser substituída no retículo. Desse total, uma parte é incluída em sítios isolados gerando um grupo $\text{Si}(\text{OAl})_4$ rodeado por átomos de Al na primeira esfera de coordenação e de P na segunda. Estes são responsáveis por acidez Brønsted típica de silicoaluminofosfato. Por outro lado, quando a concentração de silício aumenta, começam a se formar as ilhas de silício, regiões no sólido em que os átomos de silício começam a tomar posições vizinhas formando dímeros, trímeros e outros oligômeros. Nesta situação, além dos sítios de Brønsted já mencionados, começa

a aparecer acidez de Brønsted mais forte, típica de aluminossilicatos, que se origina das fronteiras da ilha.

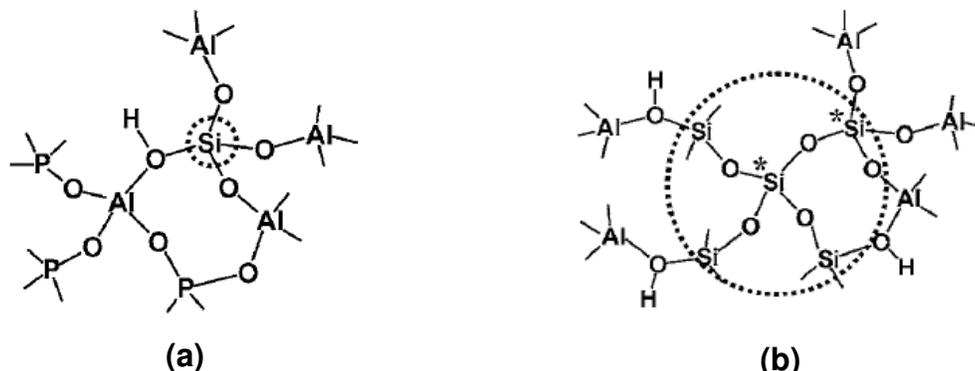


Figura 10. a) Sítio de silício isolado em uma rede de silicoaluminofosfato, e **b)** Ilha de silício, com os sítios ácidos de fronteira.

No caso da CAL-1 foi feita uma análise acurada de acidez. Esses estudos mostraram ⁴⁷, que na CAL-1 a formação das ilhas de silício ocorre de maneira diferente do silicoaluminofosfato de estrutura 34 (CHA), o SAPO-34, o seu análogo estrutural, levando a propriedades singulares quanto a acidez destes materiais⁴⁷.

As diferenças morfológicas e as propriedades ácidas únicas encontradas na família de peneiras moleculares CAL pela substituição isomórfica de P por Si aliadas ao potencial catalítico de óxidos de metais de transição na combustão catalítica do metano e demais reações tornaram interessante explorar materiais do tipo CAL onde ocorresse a substituição de átomos de alumínio por metais de transição através de modificação nos procedimentos experimentais originais das mesmas.

Os materiais do tipo MeAPSO mais explorados na literatura são aqueles contendo cobalto, ferro, manganês, níquel e crômio. Para o presente trabalho foram escolhidos os 3 primeiros metais de transição e a CAL-2 como material alvo por seu interesse comercial patentado⁴⁴.

2. OBJETIVOS

Exploração de catalisadores microporosos originais para a combustão catalítica de metano pela incorporação, durante a preparação do gel de síntese,

de metais de transição, Co(II), Mn(II) e Fe(III), em peneiras moleculares do tipo CAL-2, visando aproveitar as propriedades de estabilidade térmica e área superficial dos metasilicoaluminofosfatos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos Materiais

Foram sintetizados neste trabalho a AIPO-kanemita, utilizada como fonte única de Al e P e as peneiras moleculares [M]-CAL-2.

3.1.1. Síntese da n-butilamina-AIPO-kanemita, AIPO-kan

O aluminofosfato lamelar utilizado como fonte única de Al e de P foi sintetizado conforme descrito por Cheng et al.⁴⁸ utilizando-se a otimização da síntese descrita por Strauss et al.⁴⁹ como segue:

Em um béquer de polipropileno de 250 mL contendo 11,5 mL de água destilada, adicionou-se o Catapal (AlOOH, Sasol) (durante 15 min) sob agitação mecânica. Adicionou-se em seguida, 7,5 mL de ácido ortofosfórico (H₃PO₄, Merck, 85% m/m) gota a gota (durante 15 min), 15 mL de água destilada foram adicionados de forma direta e a mistura foi deixada agitar por 15 min. Acrescentou-se, então, gota a gota (durante 15 min) 11,2 mL de n-butilamina (CH₃(CH₂)₃NH₂, Acros Organics, 99,5%), seguido por um período de homogeneização de mais 15 min. A composição molar final do gel é: 1 Al₂O₃: 1 P₂O₅: 2 n-butilamina : 30 H₂O.

A mistura reacional foi colocada em uma autoclave de aço inox com revestimento de Teflon, para tratamento hidrotérmico por 48 h a 200°C. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e seco ao ar. O sólido seco foi macerado em almofariz com pistilo de porcelana e peneirado em peneira com abertura de 0,075 mm. A fórmula da cela unitária da AIPO-kan é AIPO₃(OH)₂[NH₂(CH₂)₃CH₃].

3.1.2. Síntese das [M]-CAL-2

Os materiais foram sintetizados conforme o procedimento da patente, ao qual foi adicionada mais uma etapa de síntese, que consistiu na adição de um sal do metal de transição de interesse. Foram utilizados: cloreto de cobalto II ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, PA), cloreto de manganês II ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Vetec, PA) e nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec, PA) como fontes dos metais de transição.

A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel de síntese de todos os materiais foi 1,0 e as razões de $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no mesmo variaram entre 0,11, 0,22 ou 0,33.

Os materiais sintetizados foram purificados usando-se a diferença de densidade da fase desejada (mais densa) e das impurezas (menos densas). Em um béquer contendo cerca de 80 mL de acetona adicionou-se 3 g de amostra sonicando-se por 10 min para dispersar a fase menos densa, separou-se as fases por decantação. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes, sendo a fase mais densa seca ao ar.

Os materiais neste trabalho são denominados por [M]-CAL-2 (x) onde M = Co, Mn ou Fe e x = 0,11, 0,22 ou 0,33 de acordo com a razão $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.1.3. Calcinação das [M]-CAL-2

As amostras foram calcinadas em cápsulas de porcelana utilizando uma mufla EDGCOM modelo 5P sob argônio à 723 K durante 240 min com rampa de aquecimento de 1 K min^{-1} , seguido por um aquecimento sob oxigênio à 923 K durante 120 min com rampa de aquecimento de 1 K min^{-1} .

3.2. Caracterizações Estruturais

A estrutura cristalina dos materiais foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX) e a estrutura local por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A morfologia dos materiais obtidos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1. Difractometria de Raios X (DRX)

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA. A região analisada foi de $1,4$ a 50° (2θ) a velocidade de 2° min^{-1} . As fendas de divergências, espalhamento e recepção foram de $0,5^\circ$, $0,5^\circ$ e $0,3 \text{ mm}$ respectivamente. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.2.1.1. Cálculo de Cristalinidade Relativa

A cristalinidade relativa dos materiais foi calculada com o auxílio do programa Origin 6.1 integrando-se os 4 picos de maior intensidade (Figura 11). O sinal em $\sim 9^\circ$ (2θ) foi descartado pois a intensidade do mesmo em estruturas do tipo chabasita sofre efeitos variados em variadas concentrações de água. Estes cálculos de cristalinidade relativa são válidos apenas pois os cristais possuem dimensões suficientemente grandes para tal.

O somatório dos valores obtidos para cada material foi utilizado no cálculo das razões que deram origem aos valores de cristalinidade. Foram calculados dois tipos de cristalinidade relativa:

- a) Todos os materiais em relação ao de maior cristalinidade, chamado de $\%(R)$, e;
- b) Materiais com mesmo metal adicionado a síntese, chamado de $\%(M)$, com diferentes razões $M/\text{Al}_2\text{O}_3$.

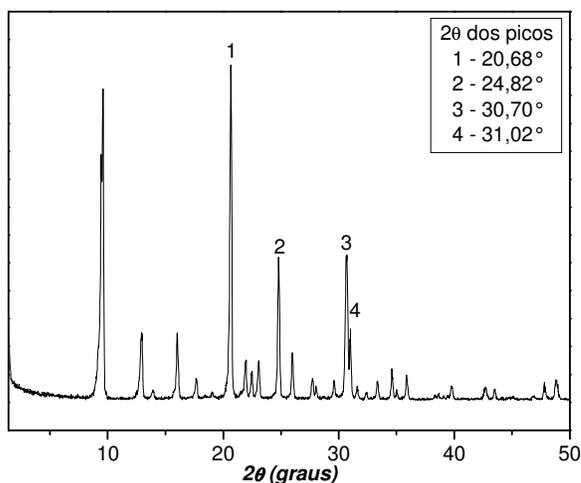


Figura 11. Picos utilizados nos cálculos de cristalinidade relativa e posição 2θ dos mesmos

3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV)

Foi utilizado o método da mistura homogênea sólida em brometo de potássio (KBr, Aldrich, grau espectroscópico) com diluição 0,5% em massa, com massas precisamente conhecidas (Tabela 3), utilizando-se espectrofotômetro Nicolet 6700 com resolução de 4 cm^{-1} , acumulado em 32 varreduras. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Tabela 3. Massas das amostras, de KBr e das pastilhas

Amostra	Massa de amostra	Massa de KBr	Massa da pastilha
[Co]-CAL-2 (0,11)	0,0010 g	0,2004 g	0,1002 g
[Co]-CAL-2 (0,22)	0,0011 g	0,2205 g	0,1004 g
[Co]-CAL-2 (0,33)	0,0011 g	0,2197 g	0,1005 g
[Mn]-CAL-2 (0,11)	0,0010 g	0,2002 g	0,1000 g
[Mn]-CAL-2 (0,22)	0,0011 g	0,2201 g	0,1001 g
[Mn]-CAL-2 (0,33)	0,0010 g	0,2001 g	0,1002 g
[Fe]-CAL-2 (0,11)	0,0011 g	0,2198 g	0,1003 g
[Fe]-CAL-2 (0,22)	0,0011 g	0,2202 g	0,1003 g
[Fe]-CAL-2 (0,33)	0,0011 g	0,2203 g	0,1001 g

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas dos elétrons secundários em um microscópio JEOL 6360-LV com canhão de elétrons do tipo termoiônico. A voltagem de aceleração foi de 20 kV. As amostras foram analisadas sobre um porta-amostra de latão e metalizadas com uma camada de 12 nm de ouro em um metalizador da marca Voltec.

Mediu-se o tamanho de 20 cristais diferentes de cada amostra utilizando a ferramenta de medida em múltiplos pontos do próprio programa do microscópio.

3.3. Composição Química das [M]-CAL-2

A quantidade relativa de água e orgânicos foi determinada por termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG). A composição química das amostras recém-sintetizadas foi determinada por espectroscopia dispersiva em energia (EDS) acoplada ao MEV.

3.3.1. Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Os materiais foram analisados sob atmosfera de ar sintético da temperatura ambiente até 1273 K com rampa de aquecimento de 10 K min⁻¹, em um equipamento da TA Instruments Modelo 2950.

3.3.2. Espectroscopia Dispersiva em Energia acoplada ao MEV (EDS)

As amostras foram analisadas em um espectrômetro NORAN Instruments acoplado ao MEV para espectroscopia dispersiva em energia, sendo suportadas sobre uma fita de carbono aderida a um porta amostra de carbono e recobertas com uma camada de carbono em um evaporador Voltec. Foram realizadas varreduras com 30 s de acumulação em 10 cristais diferentes.

3.4. Estudos Espectroscópicos

Foram estudados o número de oxidação e a forma de coordenação dos metais de transição nas [M]-CAL-2 assim como as suas propriedades de oxidação e de redução por espectroscopia na região do UV-vis-NIR por refletância difusa.

3.4.1. Espectroscopia na Região do UV-vis-NIR por Refletância Difusa

O direcionador orgânico foi removido das amostras recém sintetizadas para os experimentos de UV-vis-NIR por refletância difusa pelo procedimento descrito a seguir. Foram colocados cerca de 400 mg de material em uma cela tubular em forma de U com janelas de quartzo (Figura 12). Manteve-se um fluxo de 100 cm³

min^{-1} de N_2 enquanto a amostra foi aquecida até 723 K, com taxa de aquecimento de 1 K min^{-1} , a amostra foi mantida nessa temperatura durante 4 h. Após esta etapa o N_2 foi gradualmente trocado por O_2 e a temperatura aumentada até 923 K que e mantida nesse valor por 5 h.



Figura 12. Cella utilizada para os estudos espectroscópicos de absorção na região do UV-vis-NIR

As medidas foram realizadas em um espectrômetro UV-vis-NIR da Perkin-Elmer modelo Lambda19 em uma faixa de comprimento de onda de $50000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.4.2. Experimentos Espectroscópicos Após Oxidação e Redução

Os experimentos espectroscópicos após os processos de oxidação e redução foram realizados na mesma cela conectada a linha de alto vácuo, garantindo que as amostras não tiveram contato com a atmosfera ambiente antes das medidas.

A oxidação foi realizada a 823 K com 5 ciclos a 20 Torr de O_2 e a redução a 623 K com 5 ciclos a 20 Torr de H_2 .

3.5. Combustão Catalítica de Metano

Os experimentos de combustão foram realizados em um reator de quartzo com diâmetro de 1.0 cm, como descrito por Pirone⁵⁰, posicionado em um forno tubular de quartzo de três zonas. O reator foi carregado com cerca de 400 mg de catalisador peletizado em partículas de tamanho entre 250 e 500 μm . O fluxo gasoso foi regulado por um controlador Brooks 5850 com uma pré-mistura à pressão atmosférica para a obtenção de uma concentração de 0,25 vol.% CH_4 , 2 vol.% O_2 em balanço de N_2 . O fluxo de gás total foi de 40 L h^{-1} .

O fluxo de alimentação e dos produtos foi continuamente analisado, após passagem por uma armadilha de secagem com CaCl_2 , por um analisador Hartmann&Braun equipado com 5 detectores independentes não-dispersivos de infravermelho para: CH_4 (altas e baixas concentrações), CO_2 , CO , O_2 e H_2 .

3.6. Estabilidade das [M]-CAL-2

A estabilidade térmica estrutural foi verificada por difratometria de raios X em diferentes temperaturas com medida *in situ*. Além disso, foram realizadas medidas por difração de raios X após os testes catalíticos de combustão de metano.

3.6.1. Difratometria de Raios X *in situ* em Diferentes Temperaturas

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) a 40kV e 30mA. A região analisada foi de 1,4 a 35° (2θ) a uma velocidade de 2° min^{-1} . As fendas de divergência, espalhamento e recepção foram de 0,5°, 0,5° e 0,3 mm respectivamente. As amostras foram analisadas nas seguintes temperaturas: ambiente ($\sim 298\text{ K}$), 473, 673, 873, 1073, 1173, 1273 e 1373 K. Realizou-se um aquecimento de 2 K min^{-1} entre a temperatura ambiente e a 473 K e entre as demais temperaturas de análise o aquecimento foi realizado à uma taxa de 5 K min^{-1} , o tempo de espera em cada temperatura antes da medida do difratograma foi de 120 s.

3.6.2. Estabilidade à Combustão Catalítica de Metano

Foram realizadas análises de difração de raios X das amostras após os testes catalíticos de metano e em amostras deixadas sob fluxo de O₂ durante 12 h a temperatura de 1073 K. As condições de medida foram as mesmas descritas no item 3.2.1.

3.7. Análises das Isotermas de Fisissorção de N₂

Foi utilizado um Autosob-1MP da Quantachrome Instruments com tratamento prévio a 110°C para degaseificação. N₂ foi utilizado como adsorbato a 77 K. Os valores de área superficial total foram calculados pela equação BET enquanto os valores de área superficial microporosa e volume de microporos pela equação t-plot.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AlPO-kanemita

4.1.1. Caracterização Estrutural: Difratomia de Raios X (DRX)

A Figura 13 mostra um difratograma de raios X típico das AlPO-kan utilizadas como fonte única de alumínio e de fósforo na síntese das [M]-CAL-2. Observa-se que o mesmo correlaciona-se exatamente com o perfil descrito na literatura⁴⁸ para este material. A distância interlamelar, calculada a partir da equação de Bragg, é 1,85 nm.

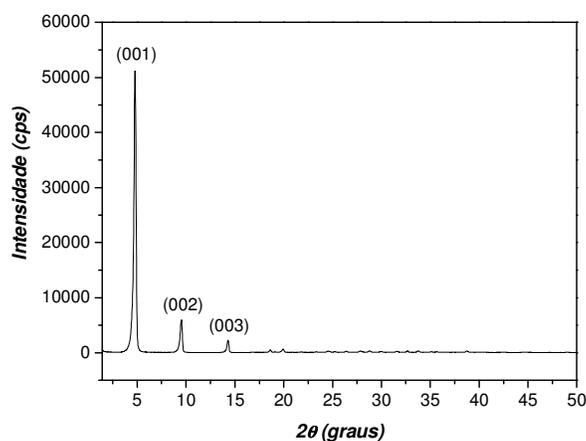


Figura 13. Difratograma de raios X da AlPO-kan.

4.1.2. Estrutura a Curta Distância: Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

O espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier, típico para as AIPO-kan sintetizadas, está apresentado na Figura 14. Os picos em número de onda de 2961, 2930 e 2874 cm^{-1} referem-se aos estiramentos C-H e as absorções em 1465 e 1544 cm^{-1} às deformações C-H da amina direcionadora⁴⁸.

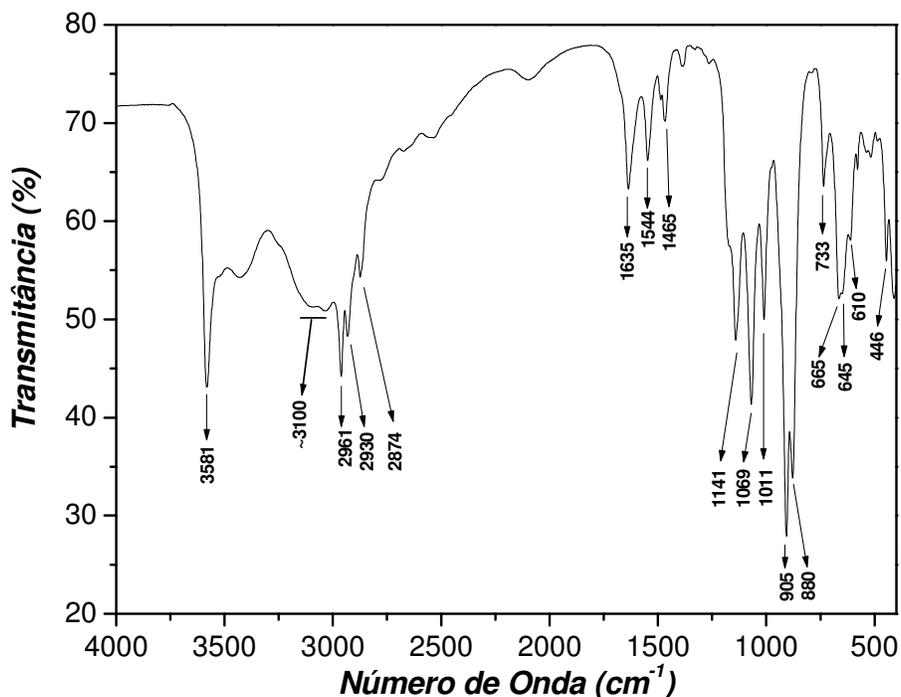


Figura 14. Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier da AIPO-kanemita.

A presença do sinal largo em sobreposição ao νCH em cerca de 3100 cm^{-1} e do pico em 1635 cm^{-1} estão relacionados à presença da n-butilamina na forma de cátion alquilamônio no espaço interlamelar; este sinal é atribuído ao estiramento N-H e à deformação H-N-H, respectivamente, de grupos RNH_3^+ ⁴⁸. A presença destas vibrações mostra que as aminas neutras com as quais os géis foram preparados são encontradas protonadas no material lamelar final, equilibrando as cargas estruturais negativas que os grupos P-O^- tal como mostrado na Figura 15.

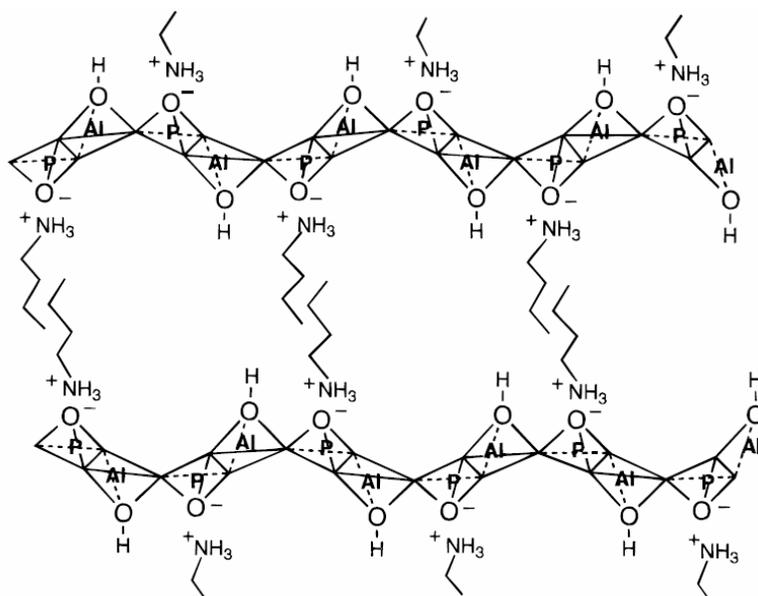


Figura 15. Estrutura da AlPO-kan⁴⁸.

O sinal estreito em 3581 cm^{-1} é atribuído ao estiramento O-H de grupos AIOH terminais da estrutura das lamelas⁴⁸.

As bandas entre 1400 e 400 cm^{-1} referem-se a vibrações estruturais do aluminofosfato em questão. Os sinais 1141 , 1069 e 1011 cm^{-1} são de estiramentos assimétricos e os sinais 610 , 645 , 665 cm^{-1} correspondem aos estiramentos simétricos dos tetraedros TO_4 ($T = \text{P}$ ou Al)⁴⁸.

A absorção de 446 cm^{-1} é atribuída à deformação O-T-O e aquela de 733 cm^{-1} à de combinação das vibrações Al-O e P-O. As deformações PO-H e AIO-H aparecem como absorções em 880 e 905 cm^{-1} .⁴⁸

As observações feitas acerca do espectro na região do infravermelho permitem afirmar que no material sintetizado estão presentes as mesmas estruturas a curta distância obtidas no material de Cheng et al.⁴⁸, e que o mesmo é o aluminofosfato com a estrutura da kanemita.

4.1.3. Morfologia: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia eletrônica de varredura apresentada na Figura 16 evidencia a morfologia de placas do material obtido, como esperado para o aluminofosfato lamelar sintetizado.

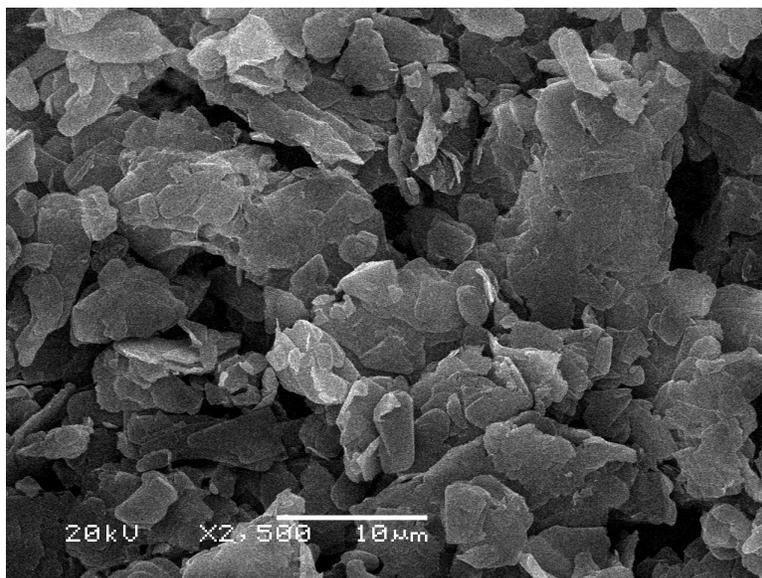


Figura 16. Micrografia eletrônica de varredura da AlPO-kan

4.2. [M]-CAL-2

4.2.1. Purificação dos Materiais Obtidos

A partir dos difratogramas de raios X das amostras recém sintetizadas de [M]-CAL-2 (0,22) (M= Co, Mn ou Fe), apresentados nas Figuras 17 a 19, observou-se que em todos estavam presentes picos não esperados para materiais do tipo chabasita (CHA), marcados com asteriscos nas figuras.

O procedimento de purificação da fase desejada, descrito na Parte Experimental 3.1.2., foi sugerido a partir de observações realizadas durante a filtração dos produtos, onde verificou-se que a maioria do material decantava rapidamente enquanto que uma pequena parcela permanecia suspensa por um período de tempo maior, indicando a existência de duas fases com granulometria e densidades diferentes, sugerindo que uma purificação por suspensão da fase mais leve em acetona em banho de ultrassom e separação por decantação seria suficiente. Isso de fato aconteceu.

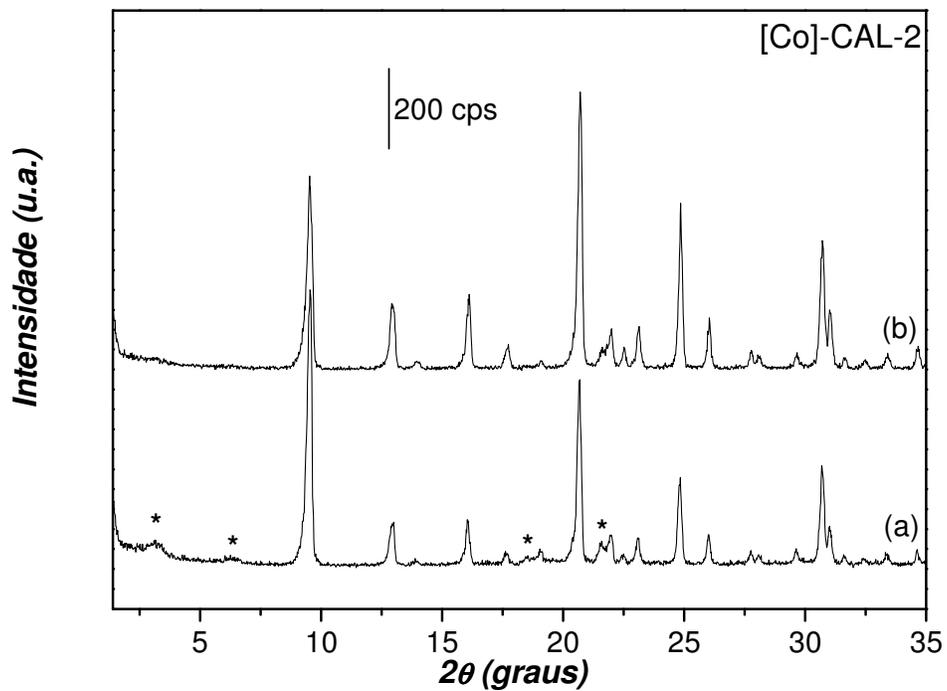


Figura 17. Difratogramas de raios X da amostra de [Co]-CAL-2 **a)** antes da purificação, e **b)** após a purificação.

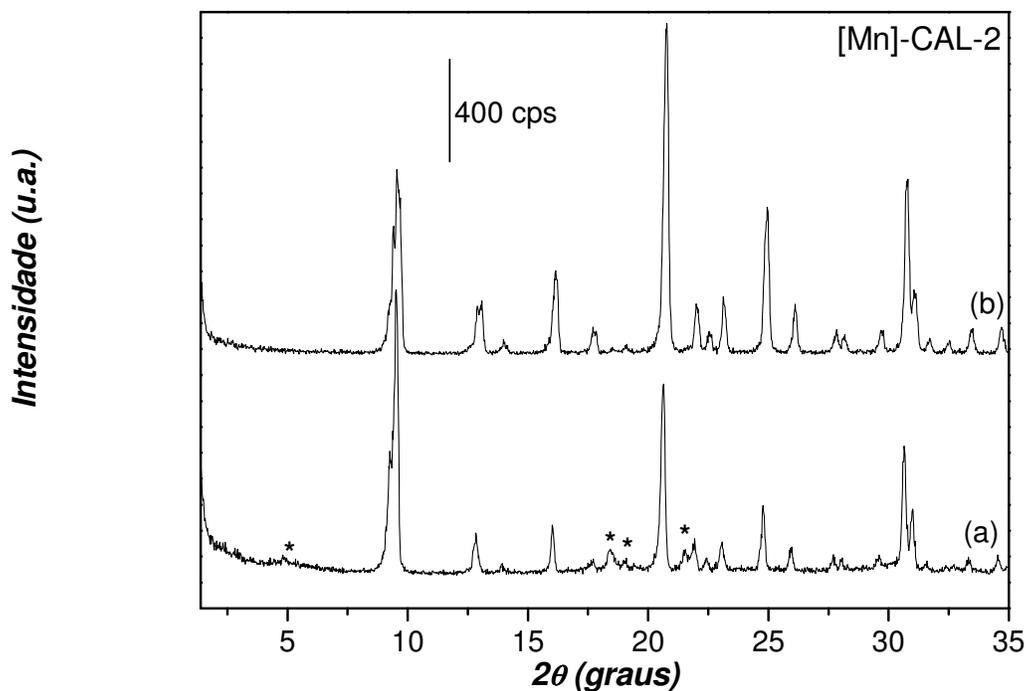


Figura 18. Difratogramas de raios X da amostra de [Mn]-CAL-2 **a)** antes da purificação, e **b)** após a purificação.

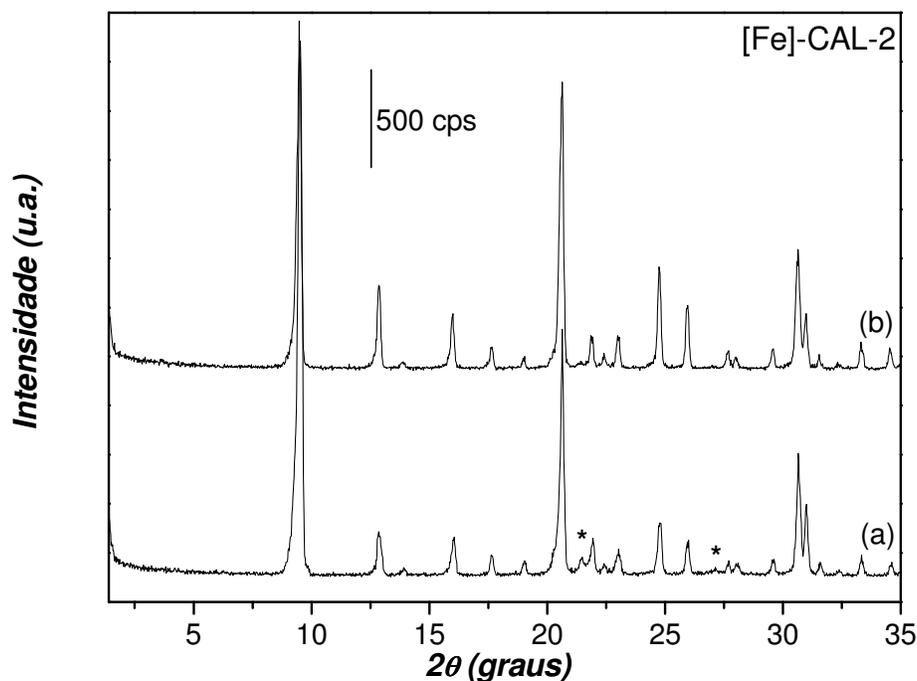


Figura 19. Difratogramas de raios X da amostra de [Fe]-CAL-2 **a)** antes da purificação, e **b)** após a purificação.

A análise de DRX das fases obtidas levou a conclusão de que a fase mais densa é o material desejado (curvas b das Figuras 17 a 19). A análise dos sinais relativos às impurezas indica que as amostras de [Co]-CAL-2 e [Mn]-CAL-2 estão contaminadas com o reagente. Na amostra de [Fe]-CAL-2 encontra-se de fato uma outra fase cristalina, não identificada. Após o processo de purificação ficou claro que as impurezas fazem parte da fase de menor densidade e/ou menor granulometria.

As demais análises foram realizadas na fase pura dos materiais, sendo que todos os materiais recém-sintetizados de [M]-CAL-2 (x) (M = Co, Mn e Fe; x = 0,11, 0,22 ou 0,33) passaram pelo processo de purificação.

4.3. Estudos Estruturais e Morfologia das [M]-CAL-2

4.3.1. Caracterização Estrutural: Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos materiais obtidos, apresentados nas Figuras 20 a 22, em comparação com o padrão da *Internacional Zeolite*

Association (IZA) mostram que estes têm estrutura do tipo chabasita independentemente do metal de transição e de sua concentração utilizada no gel de síntese. Todos apresentam boa cristalinidade (ver adiante), evidenciada pela presença de picos finos e bem definidos.

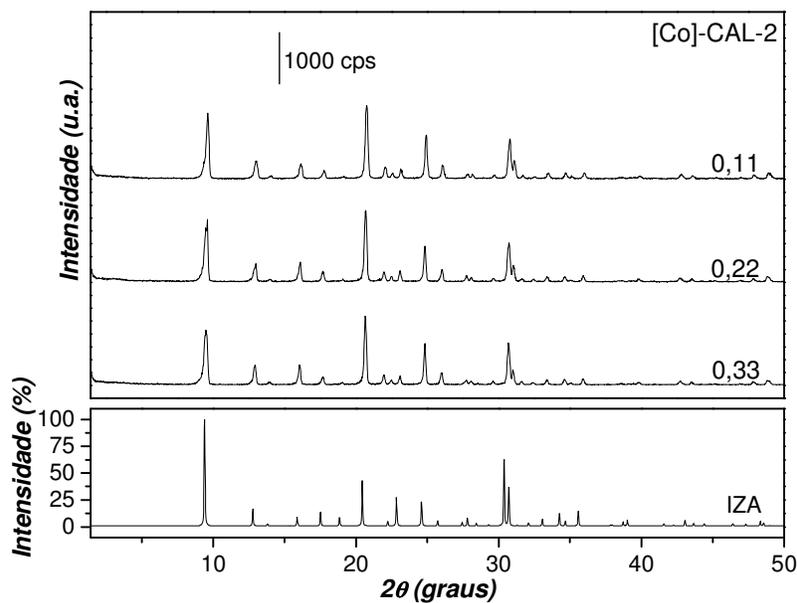


Figura 20. Difratogramas de raios X das amostras de [Co]-CAL-2 e padrão calculado da IZA³⁹.

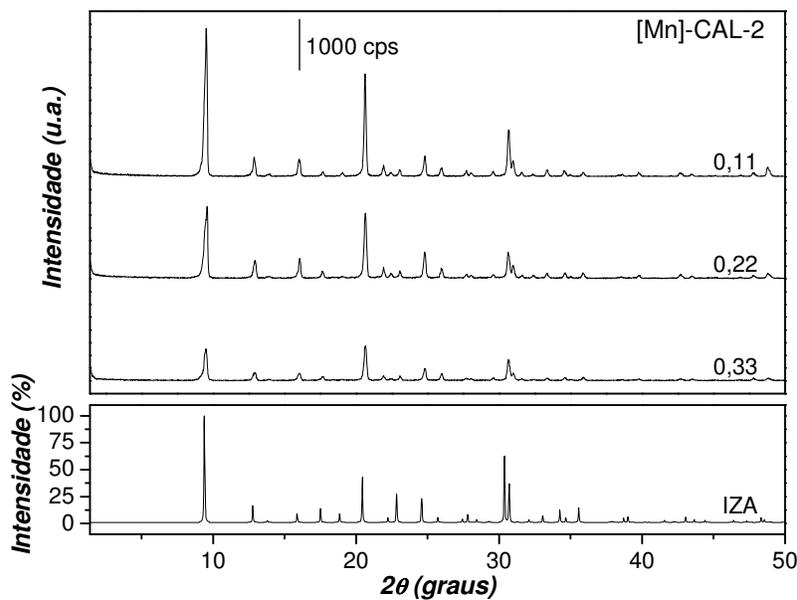


Figura 21. Difratogramas de raios X das amostras de [Mn]-CAL-2 e padrão calculado da IZA³⁹.

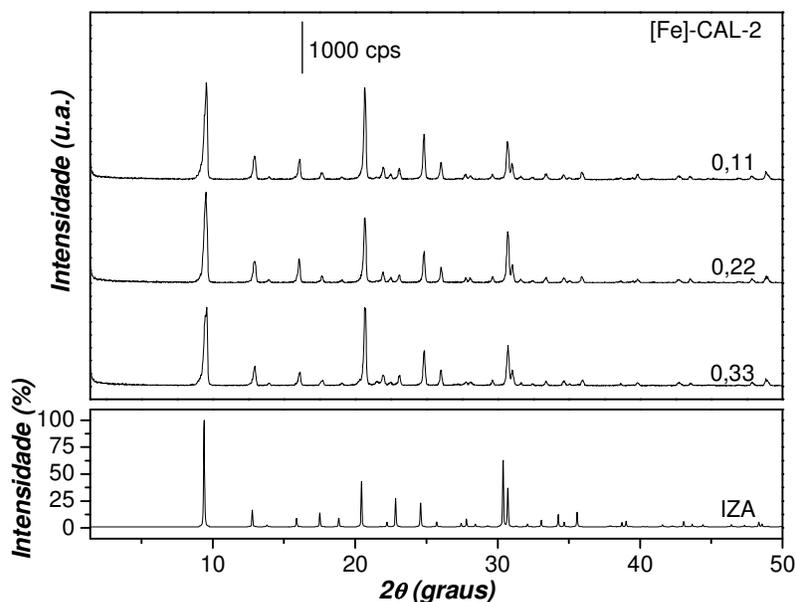


Figura 22. Difractogramas de raios X das amostras de [Fe]-CAL-2 e padrão calculado da IZA³⁹.

4.3.1.1. Cristalinidade Relativa

Na Tabela 4 são apresentados os valores da integração de cada pico, o valor total (somatório da integração dos picos), a cristalinidade relativa ao grupo de amostras com o mesmo metal de transição (“%(M)”) e a cristalinidade relativa a todas as amostras sintetizadas (“%(R)”). Os valores foram obtidos como descrito no item 4 na parte de Metodologia.

Os valores de %(M) mostram que quanto maior é a quantidade de metal adicionada à síntese menor é a cristalinidade do material obtido, sugerindo que os átomos de metal de transição estão presentes na rede cristalina da peneira molecular.

A inserção de um heteroátomo na estrutura das peneiras moleculares cria distorções na rede cristalina do material devido ao comprimento das ligações M-O (M = Co, Mn, ou Fe) ser maior do que as ligações T-O (T = Si, Al ou P) típicas nas estruturas dos silicoaluminofosfatos, conforme mostrado na Tabela 5 o que altera também os valores dos ângulos de ligação da rede de tetraedros (MO_4 ou TO_4) na estrutura dos materiais em questão. A geometria tetraédrica, presente nestes

materiais como discutido adiante nos resultados acerca das análises de espectroscopia na região do UV-vis-NIR, das unidades primárias de formação facilita a distorção dos ângulos de ligação das redes cristalinas.

Tabela 4. Dados sobre a cristalinidade relativa das [M]-CAL-2

Amostra		Integração dos picos				Resultados		
Metal	M/Al ₂ O ₃	1	2	3	4	Total	%M	%R
Co	0,11	370,34	202,00	206,20	70,34	848,88	100	100
	0,22	324,44	156,28	191,86	70,84	743,42	88	88
	0,33	298,40	164,86	183,86	56,08	703,20	83	83
Mn	0,11	375,90	89,62	198,84	66,56	730,92	100	86
	0,22	309,24	125,22	134,08	59,66	628,20	86	74
	0,33	169,46	62,74	96,86	34,94	364,00	50	43
Fe	0,11	378,70	178,98	164,88	63,22	785,78	100	93
	0,22	296,16	128,74	225,60	64,88	715,38	91	84
	0,33	335,30	146,26	165,00	63,92	710,48	90	84

Tabela 5. Comprimento de ligações na estrutura de peneiras moleculares

Ligação	Co-O ^(16,17)	Mn-O ^(16,17)	Fe-O ⁽¹⁸⁾	Si-O ⁽¹⁹⁾	Al-O ^(19,20)	P-O ^(19,20)
Comp.	~1,9 Å	~2,0 Å	~1,9 Å	~1,6 Å	~1,7 Å	~1,5 Å

Estas observações sugerem que quanto maior é a quantidade de metal no gel de síntese maior será a quantidade de átomos de metal na rede cristalina, maior número de distorções e menor será a cristalinidade. De acordo com isto, as amostras que possuem maior cristalinidade relativa são aquelas às quais foi adicionada a menor quantidade de metal ao gel, como evidenciado pelo valor de %(M).

A análise dos valores de %(R) mostra que em geral as amostras contendo cobalto são aquelas que possuem maior cristalinidade relativa se comparadas às demais com a mesma razão M/Al₂O₃ adicionada ao gel, já que neste caso as ligações M-O são menores do que nas demais.

4.3.2. Estrutura Local: Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os sinais observados na análise espectroscópica de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier na região entre 1400 e 400 cm^{-1} (Figura 23) referem-se às vibrações da estrutura inorgânica de peneiras moleculares em geral. No caso de peneiras moleculares do tipo MeAPSO-34 observam-se nesta região, os sinais correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos dos tetraedros TO_4 ($T = \text{Al}, \text{P}, \text{Si}$ ou M) e às vibrações de anéis duplos de 6 membros e janelas de 8 membros, características das estruturas do tipo chabasita.

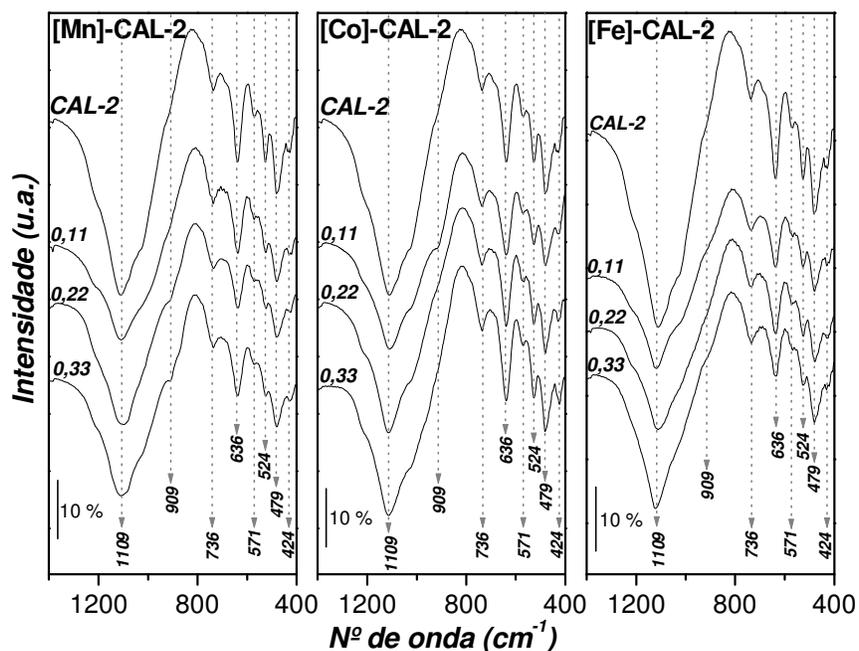


Figura 23. Espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier das amostras de CAL-2, [Mn], [Co] e [Fe]-CAL-2 com razões $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no gel de síntese igual a 0,11, 0,22 e 0,33.

A coincidência dos sinais em todos os espectros obtidos, no limite de resolução do equipamento (4 cm^{-1}), permite afirmar que as mesmas estruturas básicas de construção (que revelam a organização à curta distância) estão

presentes em todos os materiais sintetizados e que elas não são influenciadas pela presença do metal nem pela quantidade do mesmo.

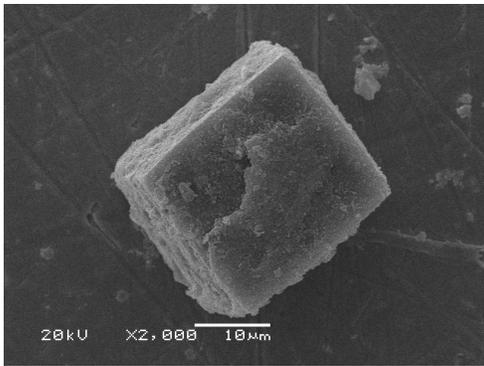
As atribuições de cada sinal, dos espectros obtidos estão apresentadas na Tabela 6, e correspondem com as obtidas na literatura para o SAPO-34⁵¹.

Tabela 6. Atribuição⁵¹ dos sinais dos espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier da Figura 23

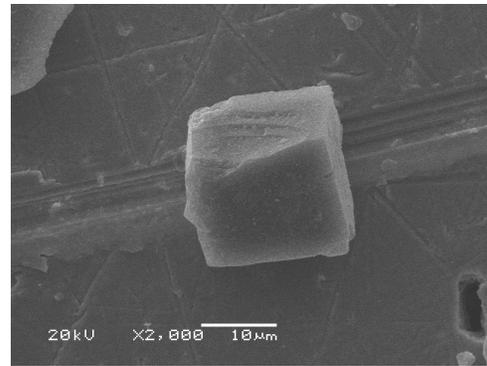
Sinal (cm ⁻¹)	Atribuição	Modo vibracional
1109	ν T-O (TO ₄)	Estiramento assimétrico
909	ν Si-OH	Estiramento simétrico
736	ν T-O (TO ₄)	Estiramento simétrico
636	Anéis D-6	Deformação
571	δ O-P-O (PO ₄)	Deformação
524	δ O-T-O ((Al,Si)O ₄)	Deformação
479	δ O-Si-O (SiO ₄)	Deformação
424	Janela de 8 membros	Deformação

4.3.3. Morfologia dos Cristais: Microscopia Eletrônica de Varredura

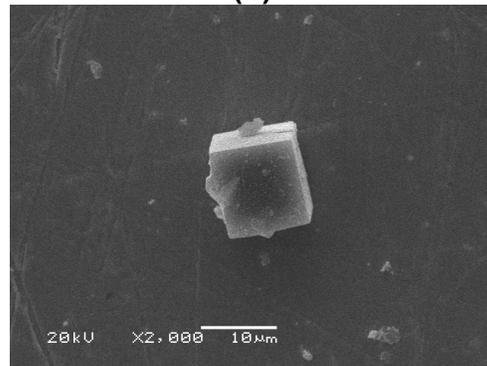
As imagens das [M]-CAL-2 obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas nas Figura 24 a 26, mostram que todos materiais obtidos com os diversos metais de transição e em diferentes concentrações apresentam morfologia romboédrica típica dos materiais do tipo chabasita.



(a)

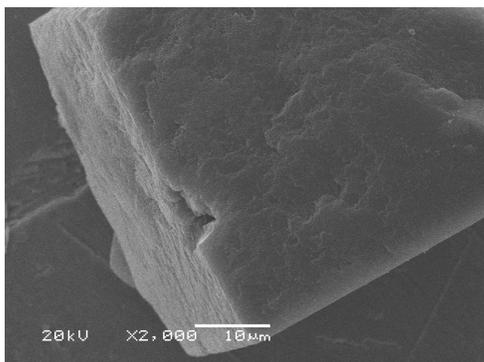


(b)

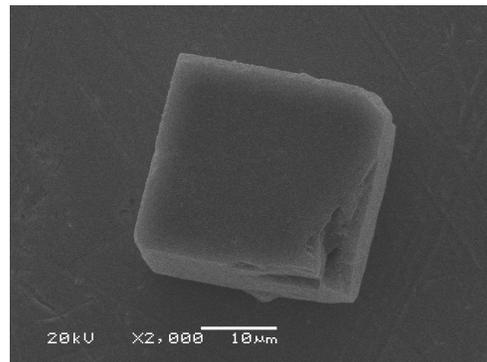


(c)

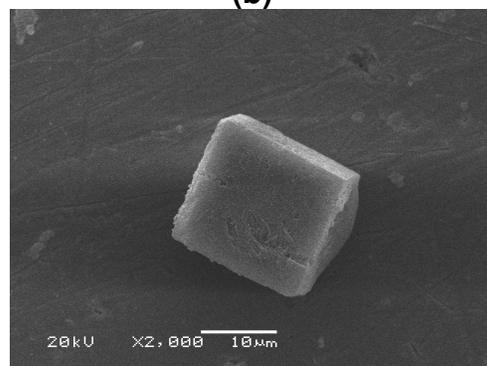
Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de [Co]-CAL-2 em aumento de 2000x com razão M/Al_2O_3 adicionada ao gel igual a (a) 0,11, (b) 0,22 e (c) 0,33.



(a)

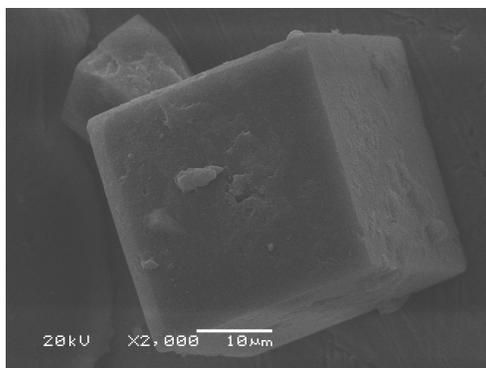


(b)

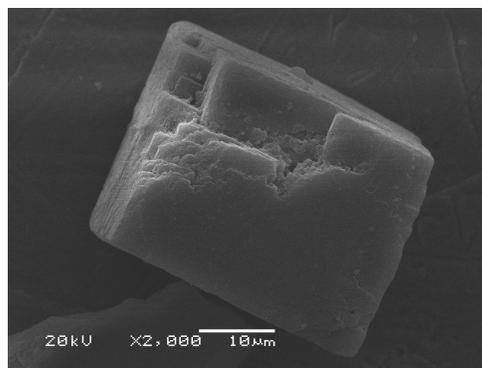


(c)

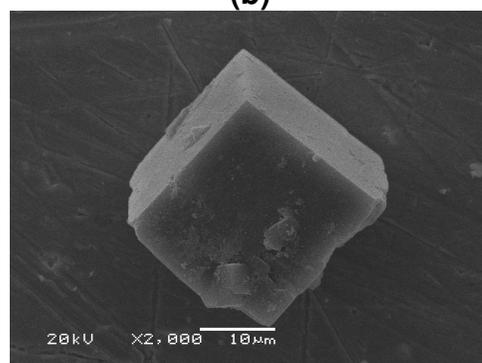
Figura 25. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de [Mn]-CAL-2 em aumento de 2000x com razão M/Al_2O_3 adicionada ao gel igual a (a) 0,11, (b) 0,22 e (c) 0,33.



(a)



(b)



(c)

Figura 26. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de [Fe]-CAL-2 em aumento de 2000x com razão M/Al_2O_3 adicionada ao gel igual a (a) 0,11, (b) 0,22 e (c) 0,33.

Observa-se que nas amostras contendo Co e Mn há uma diminuição dos cristais formados com o aumento da quantidade de metal utilizado no gel de síntese, como ilustrado na Figura 27. O tamanho dos cristais pode estar diretamente ligado a efeitos de nucleação do gel de síntese, durante o tratamento hidrotérmico, onde ambientes mais concentrados em reagentes originam maior quantidade de núcleos de cristalização, que por sua vez cresceram menos de forma individual. No caso das [M]-CAL-2 o metal de transição, adicionado ao gel, pode estar regendo este processo já que é o único parâmetro sintético que tem sua concentração alterada no estudo.

Observa-se também uma correlação com os resultados de cristalinidade relativa calculada a partir dos difratogramas de raios X, onde cristais maiores devem-se a menor quantidade de heteroátomos estruturais gerando amostras com menores distorções na rede e mais cristalinas. Amostras mais cristalinas devem ser aquelas melhor organizadas o que por sua vez relaciona-se a cristais maiores.

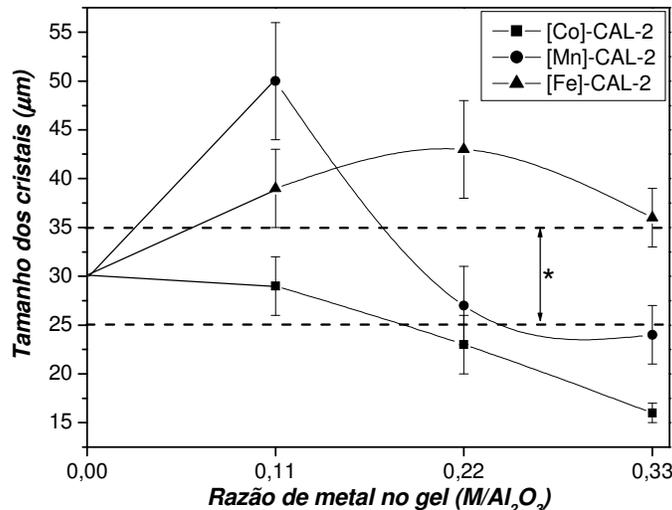


Figura 27. Tamanho de cristais em relação à quantidade de metal adicionado ao gel de síntese nas [M]-CAL-2. As linhas ligando os pontos servem apenas de guia para os olhos. *Região onde se encontram os valores de tamanho médio dos cristais de CAL-2 (sem metal de transição).

Já para amostra contendo ferro esta relação não é observada. Neste caso, outro fator como a formação preferencial de óxido de ferro em concentrações muito altas deste no gel e seu número de oxidação do Fe (3+) diferente dos outros metais (2+) podem ser responsáveis pelas diferenças encontradas.

4.4. A Composição Química das [M]-CAL-2

4.4.1. O Agente Direcionador Estrutural (ADE): Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As amostras de [M]-CAL-2 foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho nas regiões de 3600-2600 e 1800-1300 cm⁻¹ (Figuras 28 e 29) onde observam-se os estiramentos e deformações, respectivamente, referentes à amina direcionadora e a água adsorvida.

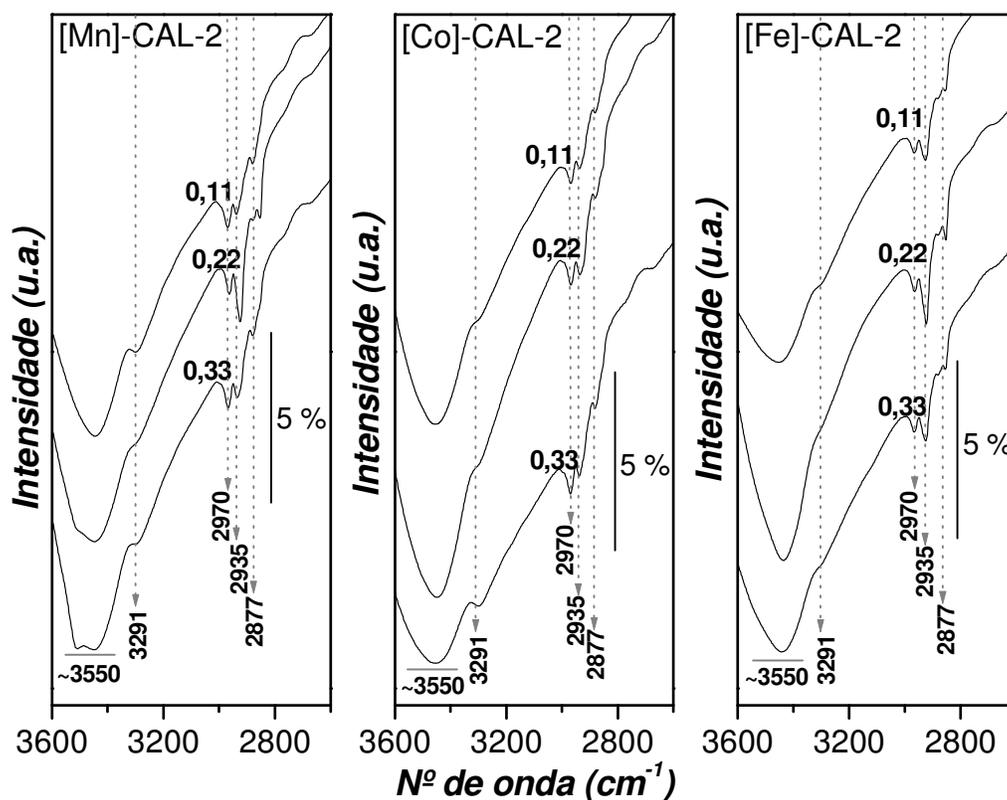


Figura 28. Espectros de absorção na região do infravermelho entre 3600 e 2600 cm^{-1} para as amostras de [M]-CAL-2 com diversas razões de $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os sinais observados nas Figuras 28 e 29 estão atribuídos na Tabela 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7. Atribuições⁴⁸ dos sinais da Figura 28

Sinal (cm^{-1})	Atribuição	Modo vibracional
3550-3450	$\nu\text{O-H}$ (H_2O)	Estiramento simétrico
3291	$\nu\text{N-H}$ (RNH_3^+)	Estiramento simétrico
2970	$\nu\text{C-H}$ (CH_3)	Estiramento simétrico
2935	$\nu\text{C-H}$ (CH_2)	Estiramento simétrico
2877	$\nu\text{C-H}$ (CH_2)	Estiramento assimétrico

Os sinais em 3291 e 1635 cm^{-1} referem-se aos estiramentos simétricos e a deformações respectivamente das espécies RNH_3^+ , conclui-se que a amina direcionadora encontra-se na forma de cátions alquilamônios que contra-balanceiam as cargas negativas da estrutura inorgânica, das peneiras moleculares em questão, provenientes da substituição de $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+}$ e $\text{M}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ na rede do aluminofosfato lamelar, utilizado como fonte única de alumínio e fósforo. A maior intensidade do sinal em 3291 cm^{-1} , atribuído aos estiramentos N-H de grupos RNH_3^+ , nas amostras de [Mn]-CAL-2 indica que possivelmente há uma maior quantidade de moléculas da amina protonada por cela unitária do que nas amostras de [Co]-CAL-2 que por sua vez é maior do que nas amostras de [Fe]-CAL-2.

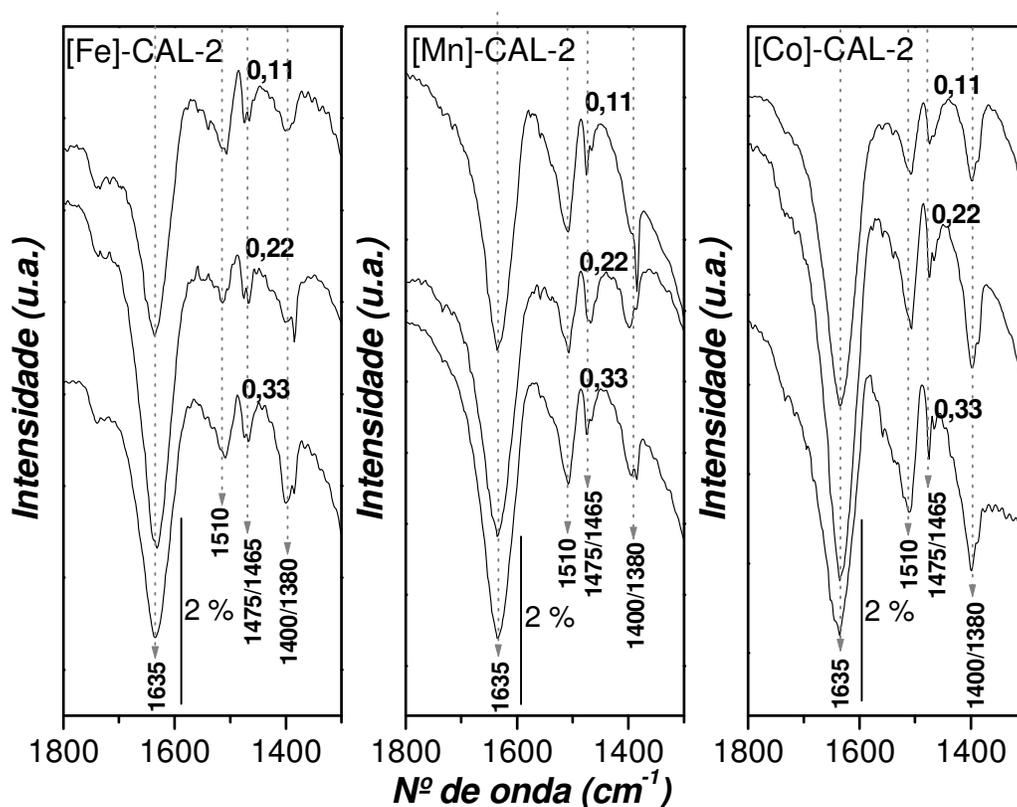


Figura 29. Espectros de absorção na região do infravermelho entre 1800 e 1300 cm^{-1} para as amostras de [M]-CAL-2 com diversas razões de $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 8. Atribuições⁴⁸ dos sinais da Figura 29

Sinal (cm ⁻¹)	Atribuição	Modo vibracional
1635	δ H-O-H (H ₂ O) e δ H-N-H (RNH ₃ ⁺)	Deformação
1510	δ H-C-H (CH ₃)	Deformação
1475	δ H-C-H (CH ₂)	Deformação
1465	δ H-N-H (RNH ₃ ⁺)	Deformação
1400	δ H-C-H (CH ₃)	Deformação
1380	δ H-C-H (CH ₂)	Deformação

A coincidência dos sinais em todos os espectros, dos espectros das Figuras 28 e 29, é um indicativo que a amina utilizada é a responsável pela formação da estrutura chabasítica nas [M]-CAL-2 independentemente do metal de transição utilizado e de sua razão M/Al₂O₃, e que a mesma encontra-se em um ambiente químico semelhante em todas as amostras sintetizadas.

4.4.2. Estudo do Grau de Hidratação e da Concentração de Direcionador Orgânico nos Cristais: Termogravimetria e sua Derivada

A partir das curvas termogravimétricas (Figuras 30 a 32), dos materiais recém-sintetizados foi possível calcular as quantidades percentuais de água, de direcionador orgânico e de óxidos (Tabela 9) presentes na estrutura de cada amostra.

Valores próximos de quantidade de direcionador em cada tipo de amostra (com metal estrutural diferente) indicam que provavelmente um número semelhante de moléculas orgânicas esteja presente por cavidade chabasita em todas as peneiras moleculares em questão. Todavia, como observado pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmado por termogravimetria, as amostras de [Mn]-CAL-2 são aquelas que apresentam uma quantidade de direcionador orgânico ligeiramente maior do que as amostras de [Co]-CAL-2 seguidas pelas de [Fe]-CAL-2 quando M/Al₂O₃ é igual. Para a CAL-2

(sem metais de transição) os valores percentuais de água, direcionador orgânico e óxidos são respectivamente: 1,59%, 15,11% e 83,30%.

Tabela 9. Quantidade percentual de água, direcionador orgânico e óxido nos materiais sintetizados

	CoCAL-2			MnCAL-2			FeCAL-2		
M/Al ₂ O ₃	0,11	0,22	0,33	0,11	0,22	0,33	0,11	0,22	0,33
H ₂ O (%)	1,67	1,20	1,26	1,37	1,77	1,02	0,99	1,82	0,72
RNH ₃ ⁺ (%)	15,67	15,94	15,77	16,36	16,52	16,49	15,01	15,21	14,19
Óxidos (%)	82,66	82,86	82,97	82,27	81,71	82,49	84,00	82,97	85,09

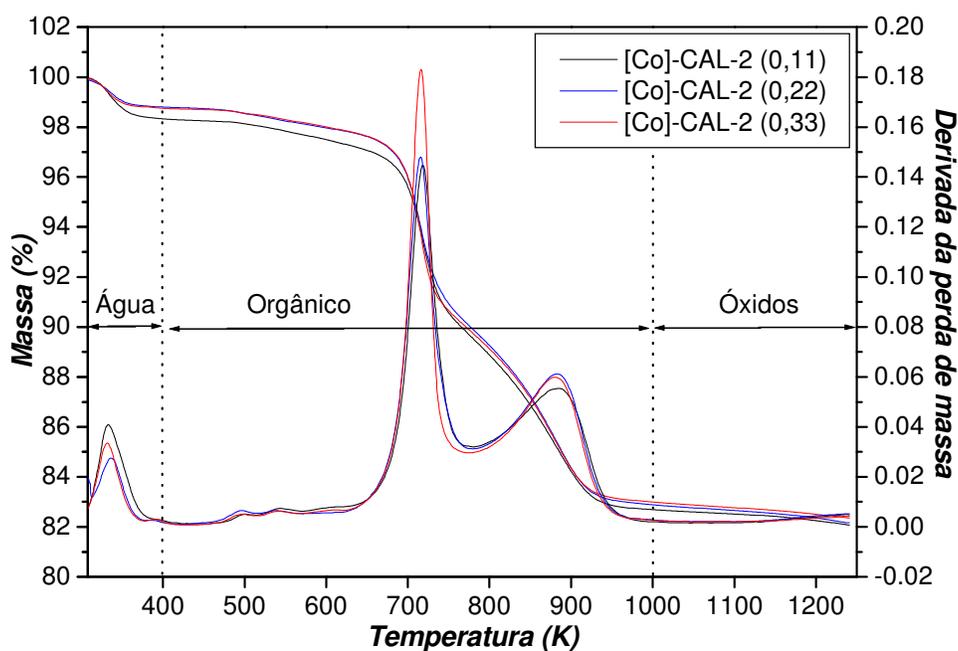


Figura 30. Curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas derivadas para as amostras de [Co]-CAL-2 com diferentes razões M/Al₂O₃.

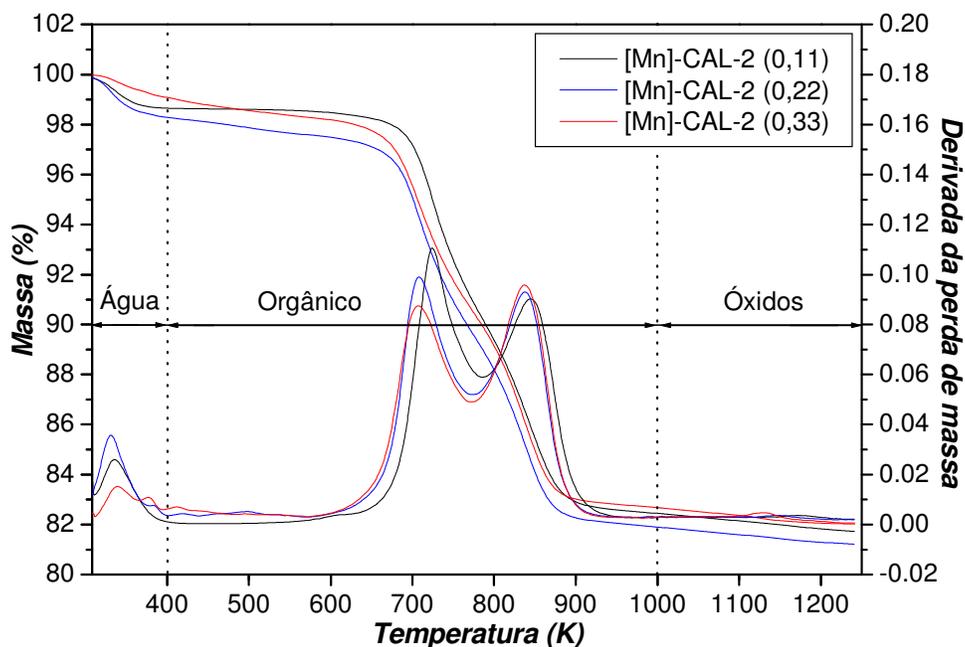


Figura 31. Curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas derivadas para as amostras de [Mn]-CAL-2 com diferentes razões M/Al_2O_3 .

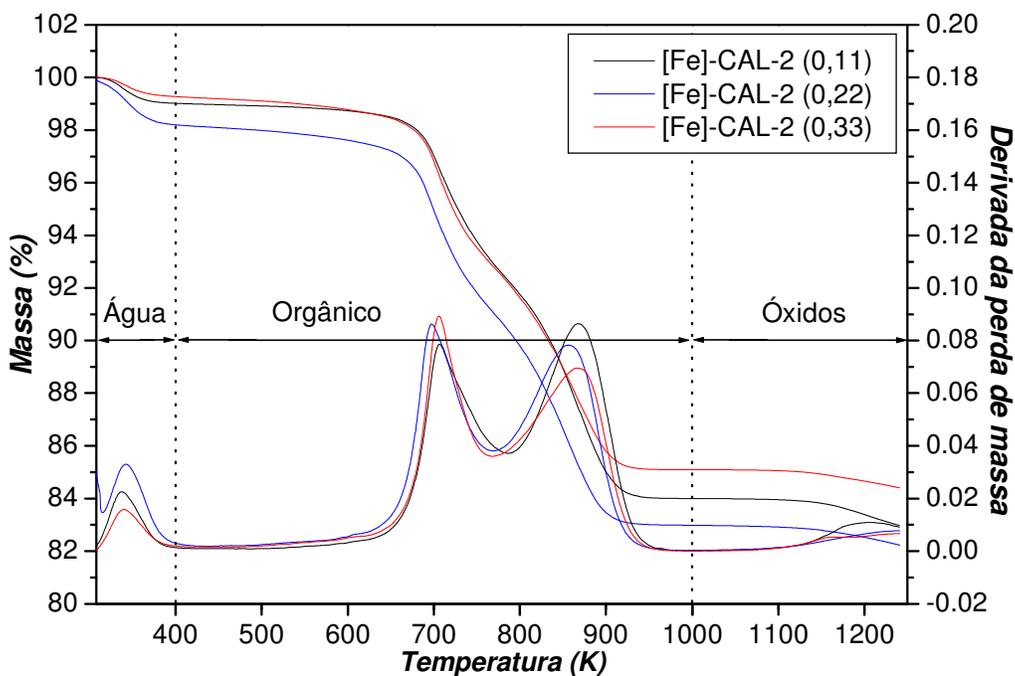


Figura 32. Curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas derivadas para as amostras de [Fe]-CAL-2 com diferentes razões M/Al_2O_3 .

A semelhança entre os perfis das curvas termogravimétricas derivadas (Figuras 30 a 32), para cada grupo de materiais, mostra que o mesmo processo de decomposição ocorre durante o aquecimento das amostras com diferentes razões M/Al_2O_3 , e que a mesma ocorre em duas etapas distintas pelo mecanismo de degradação de Hofmann. As curvas com picos mais finos, obtidas para os materiais com Co, indicam que o material orgânico se decompõe e é eliminado de forma mais rápida na [Co]-CAL-2 do que na [Mn]-CAL-2 e [Fe]-CAL-2. Tendo em mente que as estruturas são as mesmas e portanto as restrições estruturais são iguais, é provável que sejam o metal e sua capacidade de provocar a decomposição da fração orgânica que causam a diferença.

Observa-se que o tamanho do cristal pode ter influência na temperatura na qual ocorre a perda de massa de forma mais rápida (máximos das curvas derivadas). Em cristais maiores, como na [Mn]-CAL-2 (0,11), a máxima saída do orgânico ocorre em temperaturas maiores já que as restrições espaciais também são maiores, todo o processo é mais lento.

As curvas de perda de massa e suas respectivas curvas diferenciais auxiliaram na determinação dos parâmetros de calcinação como descrito no item 3.1.3.

4.4.3. Composição da Estrutura Inorgânica: Espectroscopia Dispersiva em Energia

A composição da estrutura inorgânica foi calculada a partir da espectroscopia dispersiva em energia (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. A quantidade de átomos foi normalizada para a cela unitária chabasita que é $T_{36}O_{72}$. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Composição da estrutura inorgânica da cela unitária das [M]-CAL-2 com diversas razões de M/Al_2O_3 no gel de síntese.

	[Co]-CAL-2			[Mn]-CAL-2			[Fe]-CAL-2		
M/Al_2O_3	0,11	0,22	0,33	0,11	0,22	0,33	0,11	0,22	0,33
nAl	15,77	15,93	15,62	15,08	15,18	14,91	15,89	15,96	15,77
nSi	7,36	6,64	6,80	7,51	5,81	5,77	7,78	7,05	7,73
nP	12,21	12,68	12,68	12,24	13,44	13,49	11,93	12,36	11,93
nM	0,66	0,75	0,90	1,17	1,56	1,83	0,41	0,63	0,57
Si+P/Al+M	1,19	1,16	1,18	1,22	1,15	1,15	1,21	1,17	1,20

Observa-se que para as amostras de [Co]-CAL-2 e [Mn]-CAL-2 há um aumento na quantidade de átomos de metal de transição por cela unitária quando há um acréscimo na quantidade de sal de metal de transição adicionado ao gel de síntese, resultado que vem ao encontro dos cálculos de cristalinidade relativa onde a maior quantidade de metal no gel se síntese sugeria um decréscimo na cristalinidade devido ao aumento das distorções da rede cristalina, resultado da maior quantidade de átomos de metal na estrutura.

Todavia a amostra de [Fe]-CAL-2 apresenta um comportamento anômalo em relação às demais, já que a quantidade de metal na cela unitária decresce com o aumento da quantidade de metal adicionado ao gel da razão 0,22 a 0,33.

O gráfico que correlaciona a quantidade de átomos de metal na cela unitária por sua razão adicionada ao gel de síntese, mostrado na Figura 33, evidencia este comportamento para as amostras contendo ferro, enquanto que para as amostras com cobalto e manganês observa-se um comportamento linear (com coeficiente de correlação igual a 0,99).

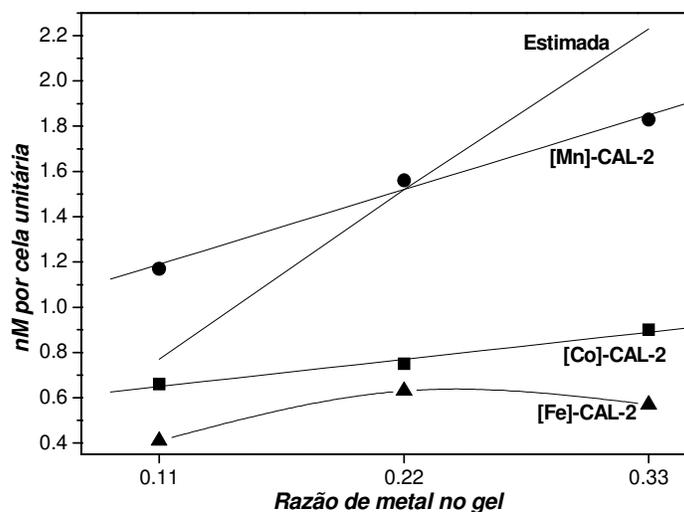


Figura 33. Gráfico de correlação entre a quantidade de metal no gel de síntese e na cela unitária para as amostras de [M]-CAL-2. As linhas são somente guias para os olhos.

A análise do gráfico permite concluir que o manganês insere-se na rede cristalina do silicoaluminofosfato em questão preferencialmente ao cobalto que por sua vez é inserido na estrutura de forma preferencial em relação ao ferro.

De fato, quando a razão Mn/Al_2O_3 no gel de síntese é igual a 0,11 observamos que a quantidade final de átomos do metal na cela unitária da [Mn]-CAL-2 (0,11) é maior do que o valor estimado.

Um estudo mais refinado da amostra de [Fe]-CAL-2 (0,33) foi realizado a fim de elucidar a anomalia encontrada quanto à inserção dos átomos de ferro na estrutura cristalina. A observação das micrografias de varredura destas amostras (Figura 34) mostra que existem partículas sem morfologia definida além dos cristais de morfologia romboédrica típicos para as amostras sintetizadas como mostrado no item 4.2.4 deste trabalho. A análise por espectroscopia dispersiva em energia, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, das partículas sem morfologia definida e dos cristais de [Fe]-CAL-2 mostra que as primeiras são mais ricas em Fe.

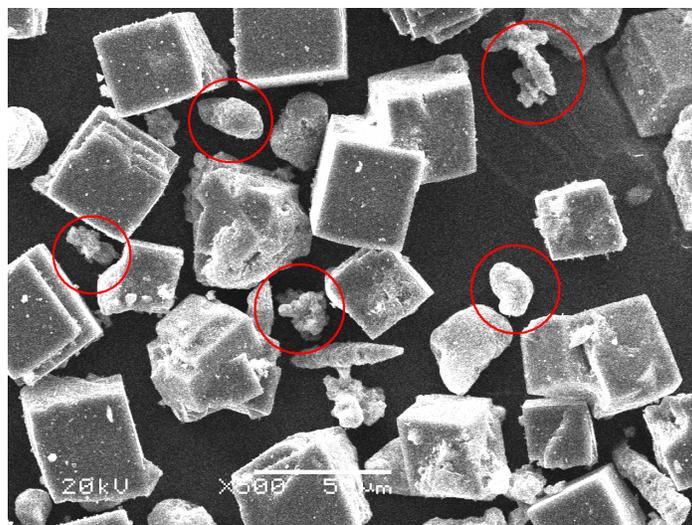


Figura 34. Micrografia eletrônica de varredura da amostra [Fe]-CAL-2 (0,33) e resultados percentuais da quantidade de átomos de ferro em cada tipo de partícula encontrada. Porcentagem de átomos de Fe: [Fe]-CAL-2: ~0,54% e partículas sem morfologia definida: ~6,0%.

Estes resultados sugerem que em altas concentrações de Fe no gel de síntese ocorre a formação preferencial de óxido de ferro ou que a concentração do metal está acima do seu limite de solubilidade nas condições de síntese do material, disponibilizando uma menor quantidade de átomos de metal para a inserção na rede cristalina.

4.4.4. As Celas Unitárias: Termogravimetria versus Espectroscopia Dispersiva em Energia

Os resultados obtidos para o grau de hidratação, quantidade de direcionador estrutural e de óxidos, por termogravimetria e termogravimetria derivada foram associados aos resultados de espectroscopia dispersiva em energia para o cálculo da cela unitária completa dos materiais sintetizados. As células unitárias estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11. Celas unitárias das [M]-CAL-2

[M]-CAL-2 (x)	Cela Unitária
[Co]-CAL-2 (0,11)	5,63(RNH ₃ ⁺) Co _{0,66} Si _{7,36} Al _{15,77} P _{12,21} O ₇₂ .2,47H ₂ O
[Co]-CAL-2 (0,22)	5,72(RNH ₃ ⁺) Co _{0,75} Si _{6,64} Al _{15,93} P _{12,68} O ₇₂ .1,77H ₂ O
[Co]-CAL-2 (0,33)	5,67(RNH ₃ ⁺) Co _{0,90} Si _{6,80} Al _{15,62} P _{12,68} O ₇₂ .1,86H ₂ O
[Mn]-CAL-2 (0,11)	5,94(RNH ₃ ⁺) Mn _{1,17} Si _{7,51} Al _{15,08} P _{12,24} O ₇₂ .2,05H ₂ O
[Mn]-CAL-2 (0,22)	6,07(RNH ₃ ⁺) Mn _{1,56} Si _{5,81} Al _{15,18} P _{13,44} O ₇₂ .2,68H ₂ O
[Mn]-CAL-2 (0,33)	6,02(RNH ₃ ⁺) Mn _{1,83} Si _{5,77} Al _{14,91} P _{13,49} O ₇₂ .1,53H ₂ O
[Fe]-CAL-2 (0,11)	5,28(RNH ₃ ⁺) Fe _{0,41} Si _{7,78} Al _{15,89} P _{11,93} O ₇₂ .1,43H ₂ O
[Fe]-CAL-2 (0,22)	5,44(RNH ₃ ⁺) Fe _{0,63} Si _{7,05} Al _{15,96} P _{12,36} O ₇₂ .2,68H ₂ O
[Fe]-CAL-2 (0,33)	4,94(RNH ₃ ⁺) Fe _{0,57} Si _{7,73} Al _{15,77} P _{11,93} O ₇₂ .1,03H ₂ O

O primeiro parâmetro importante a ser destacado é a quantidade de moléculas orgânicas por cela unitária dos materiais obtidos onde os valores ficam em torno de 2,5 - 3,0 moléculas com cavidade chabasita (cada cela unitária é composta por duas cavidades chabasitas) o que está condizente com estudos relatados na literatura⁴².

Verifica-se que a quantidade de moléculas de direcionador estrutural por cela unitária de cada grupo de [M]-CAL-2 com a mesma razão de metal adicionado ao gel de síntese segue a seguinte ordem quantitativa: [Mn]-CAL-2 > [Co]-CAL-2 > [Fe]-CAL-2, que se relaciona à quantidade de metal presente na rede e à carga gerada decorrente da substituição dos átomos de Al por átomos de metal no aluminofosfato precursor.

Nas amostras contendo Co e Mn, o metal de transição de número de oxidação 2+ substitui um alumínio de número de oxidação 3+, gerando uma carga aniônica na rede que precisa ser contra-balanceada, no caso por um cátion alquilamônio (agente direcionador). Como o Mn entra preferencialmente em relação ao cobalto na estrutura cristalina e portanto encontra-se em maior quantidade, mais cátions alquilamônios serão necessários para contra-balancear as cargas geradas. No caso das amostras de [Fe]-CAL-2, o ferro de número de

oxidação 3+ também substitui um átomo de alumínio, o que desta vez não é responsável pela geração de uma carga negativa na rede.

Todavia este não é o único mecanismo de substituição, envolvido na síntese destes materiais, que pode gerar um sítio aniônico na rede. A substituição de átomos de fósforo de número de oxidação 5+ por átomos de silício com número de oxidação 4+ também pode ser responsável no aparecimento de uma carga negativa que precisa ser contra-balanceada.

Uma condição quanto às cargas estruturais bastante conhecida na área de zeólitos é a regra de Lowenstein que diz que em uma rede de aluminossilicato, dois átomos de alumínio não podem estar vizinhos um ao outro já que nesta hipótese duas cargas negativas poderiam situar-se muito próximas, o que não é favorável, como ilustrado na Figura 35.



Figura 35. As possíveis substituições de Al em sílica.

Aparentemente esta regra pode ser extrapolada para os materiais sintetizados, porém com enfoque diferenciado. Podemos observar que em geral para as amostras contendo Mn, onde há maior concentração de metal de transição de número de oxidação 2+ inserido na rede, menor é a quantidade de silício presente (salvo para a amostra [Mn]-CAL-2 (0,11)). As amostras de [Co]-CAL-2 têm mais silício na estrutura do que as amostras contendo Mn e as [Fe]-CAL-2 são aquelas que apresentam a maior quantidade de silício.

Tendo em mente que não existe nenhuma indicação sobre a prioridade das substituições, foram realizadas simulações que estão ilustradas na Figura 36. Basicamente temos 4 processos distintos destacados pelos quadros coloridos. No primeiro (quadro verde) observa-se a substituição inicial por um átomo de M^{2+} e então por um átomo de Si, neste caso o resultado final pode ser permitido ou proibido por Lowenstein de acordo com a distribuição das cargas resultantes. A substituição proibida por Lowenstein, indica que os átomos de fósforo vizinhos ao M^{2+} substituído, não podem ser trocados por Si, isso diminui o número de sítios

disponíveis para substituição por silício. Já para o caso da substituição de Al^{3+} por um átomo de metal $3+$ seguida por de um de silício (quadro rosa), ambas as possibilidades resultantes são permitidas por Lowenstein, lembrando que neste caso a inserção do átomo de metal não gera carga. Para as possibilidades nas quais o silício entra preferencialmente (quadros azul e vermelho) aquelas que são seguidas por uma substituição por M^{3+} são permitidas por Lowenstein enquanto que as por M^{2+} , assim como para o caso do quadro verde existe uma alternativa que é proibida por Lowenstein, pelos mesmos motivos já explicados.

Já para as amostras de [Fe]-CAL-2 tal restrição quanto a substituição de um átomo de P vizinho a um átomo de metal por um átomo de Si não existe, já que a substituição isomórfica de Al por espécies de número de oxidação $3+$ (Fe) não gera cargas estruturais. Portanto a diminuição do número de sítios de substituição por Fe^{3+} , menor que para Mn^{2+} e Co^{2+} , é devido somente às condições químicas do Fe^{3+} .

Outro fator que pode influenciar a quantidade de cargas estruturais é a capacidade máxima de contrabalanceamento dos sítios aniônicos, que no caso das [M]-CAL-2 é realizada pelos cátions alquilamônio (ADE), lembrando que a quantidade de moléculas orgânicas na estrutura das peneiras moleculares é limitada ao espaço das cavidades. Para as peneiras moleculares em questão foi mostrado (TGA) que a quantidade de moléculas do direcionador estrutural é praticamente a mesma e portanto a quantidade de sítios aniônicos deve ser bastante semelhante.

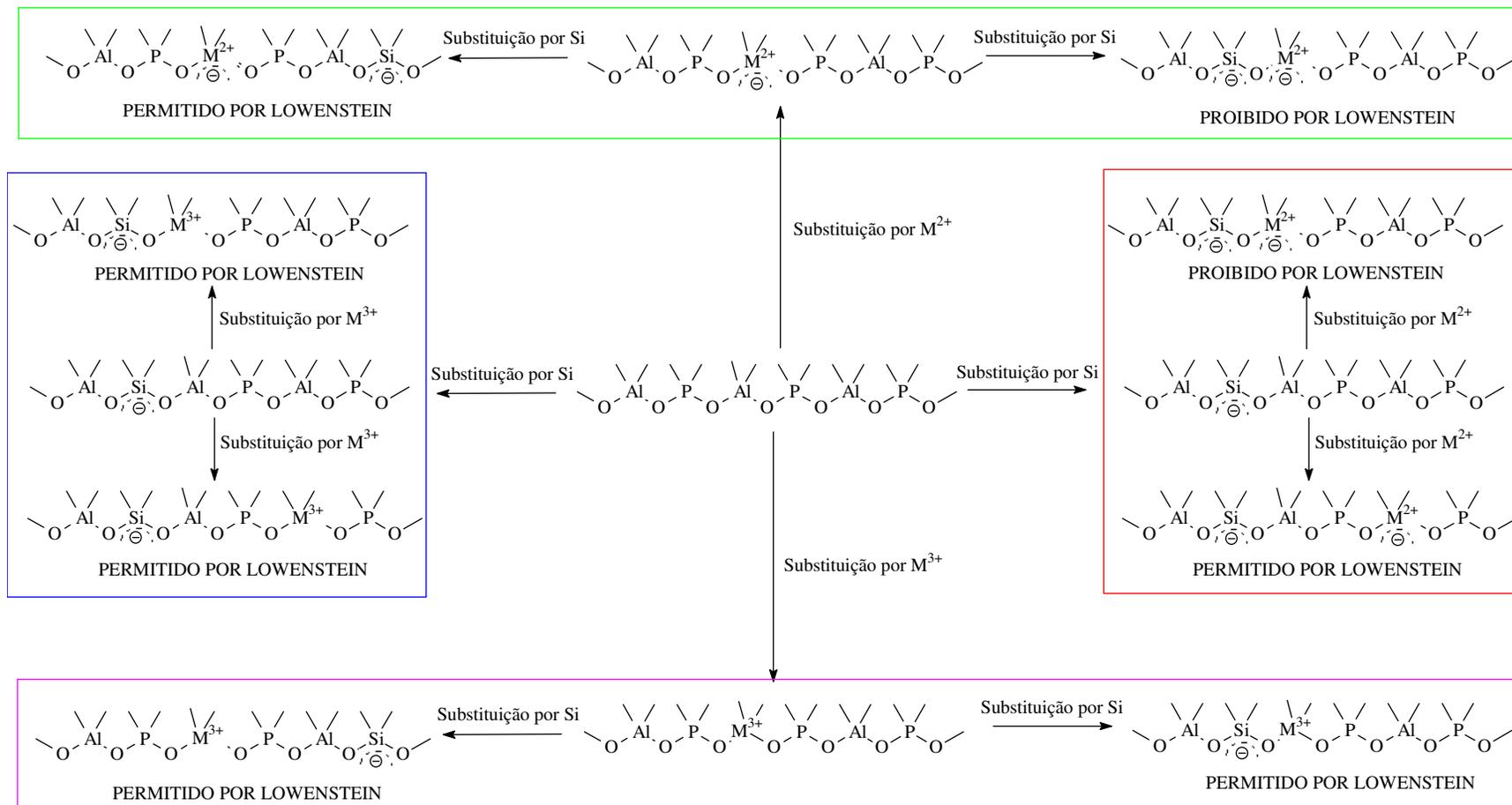


Figura 36. Possíveis substituições por M (2+ e 3+) e Si em aluminofosfatos.

4.6. A Estabilidade das [M]-CAL-2 ao Processo de Calcinação

As amostras calcinadas conforme descrito na Parte Experimental (item 3.1.3.) foram submetidas a análise de difratometria de raios X (Figura 37).

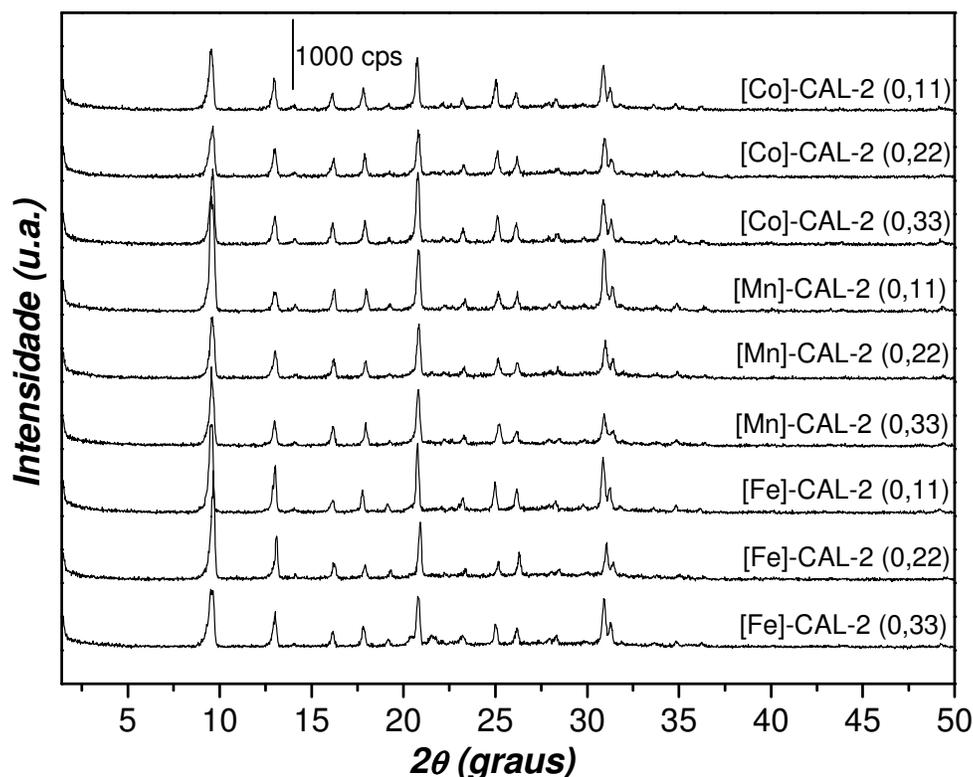


Figura 37. Difratogramas de raios X das [M]-CAL-2 após a calcinação

Observa-se que em todos os materiais a estrutura cristalina chabazita típica é mantida após o processo de calcinação das amostras recém-sintetizadas, o que candidata estes materiais a bons catalisadores microporosos, já que o processo de calcinação se faz necessário para a retirada do material orgânico (direcionador estrutural) e água das cavidades dos materiais disponibilizando os sítios ativos para reações catalíticas.

4.6. Os Metais de Transição nas [M]-CAL-2

4.6.1. O Estado de Oxidação e a Coordenação dos Metais de Transição: Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível-infravermelho próximo

A espectroscopia UV-vis-NIR-NIR por refletância difusa fornece dados diretos sobre o estado de oxidação e a coordenação dos metais de transição contidos nas [M]-CAL-2. Os experimentos foram realizados com as amostras de razão M/Al_2O_3 igual a 0,22.

4.6.1.1. [Mn]-CAL-2 (0,22)

Todas as amostras recém-sintetizadas de MnCAL-2 apresentam cor branca devido aos íons Mn^{2+} em coordenação tetraédrica^{52,53}.

A Figura 38 apresenta o espectro UV-vis-NIR da amostra de [Mn]-CAL-2 (0,22). A curva do material recém-sintetizado apresenta um sinal na região de alta energia entre 47700 e 40000 cm^{-1} atribuído à transferência de carga ligante-metal, do HOMO com maior contribuição dos orbitais dos átomos de O para o LUMO com maior contribuição dos orbitais dos átomos das espécies de Mn^{2+} ⁵⁴.

Após a calcinação, a amostra oxidada de [Mn]-CAL-2 (0,22) (Figura 38.b.) apresenta uma banda dupla e larga localizada entre 45000 e 30000 cm^{-1} devido a transferência de carga, e uma banda larga entre 22000-10000 cm^{-1} devido a transições internas ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ do Mn^{3+} ou de transições ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ em espécies Mn^{4+} . Pelo fato das transições em espécies Mn^{2+} serem todas proibidas por spin, a intensidade de absorção na região de 23000 cm^{-1} do Mn^{2+} deve ser baixa, não permitindo a exclusão da hipótese de existirem espécies de Mn^{2+} também na amostra oxidada^{55,56,57}.

Após a redução por tratamento com H_2 (Figura 38.c.) a amostra de [Mn]-CAL-2 (0,22) torna-se branca, as transições internas (d-d) desaparecem e as bandas de transferência de carga localizam-se em regiões de alta energia assim como na amostra recém-preparada.

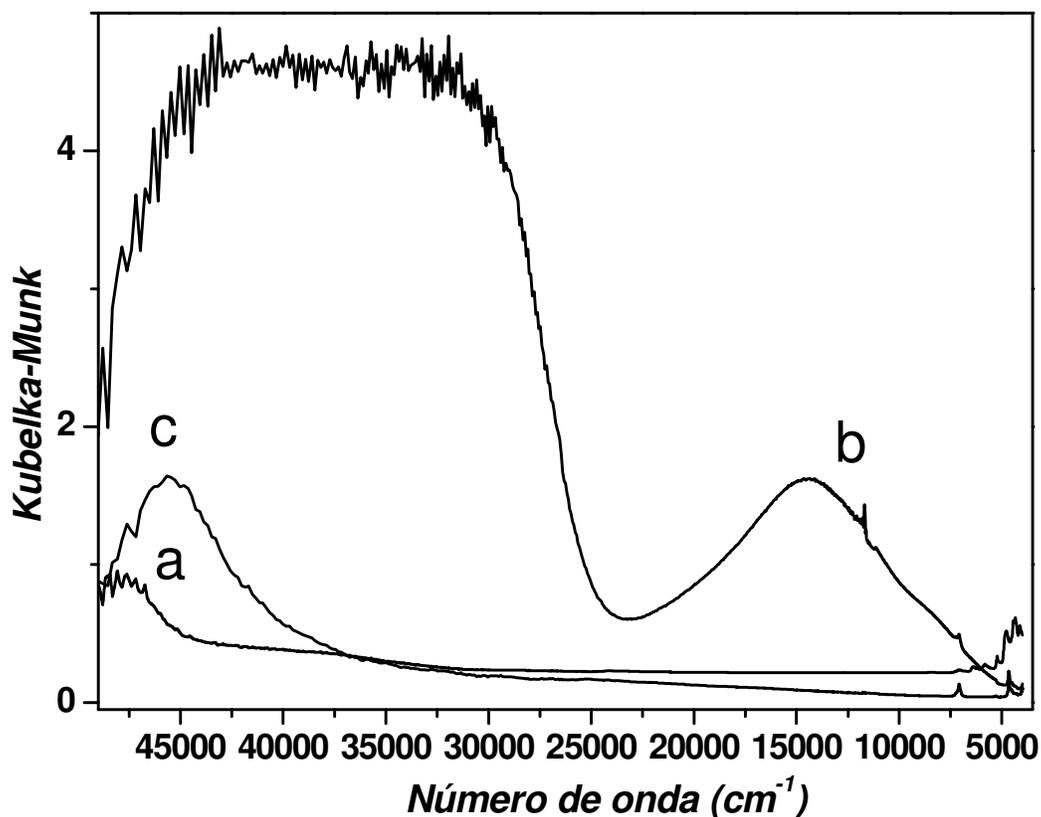


Figura 38. Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR da amostra de [Mn]-CAL-2 a) recém-sintetizada, b) oxidada, c) reduzida.

4.6.1.2. [Co]-CAL-2 (0,22)

A amostra recém-sintetizada de [Co]-CAL-2 (0,22) tem coloração azul escura típica de espécies Co^{2+} em coordenação tetraédrica. Após a calcinação sob O_2 a 823 K a cor da amostra torna-se verde acinzentada atribuída a presença de espécies de Co^{3+} ^{58,59,60,61,62}. O reaparecimento da coloração azul após a redução com H_2 indica a presença de Co bivalente sob coordenação tetraédrica.

O espectro da amostra recém-sintetizada de [Co]-CAL-2 (0,22) (Figura 39.a.) apresenta uma absorção forte na região de 20000-15000 cm^{-1} . Esta absorção é constituída de 3 máximos localizados em 15100, 16700, 20700 cm^{-1} atribuídos a transições ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ das espécies de Co^{2+} em coordenação tetraédrica. Na região do infravermelho próximo há o aparecimento de uma banda

larga entre 11000-5000 cm^{-1} das transições eletrônicas ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$ de íons Co^{3+} coordenados tetraedricamente ⁵⁸.

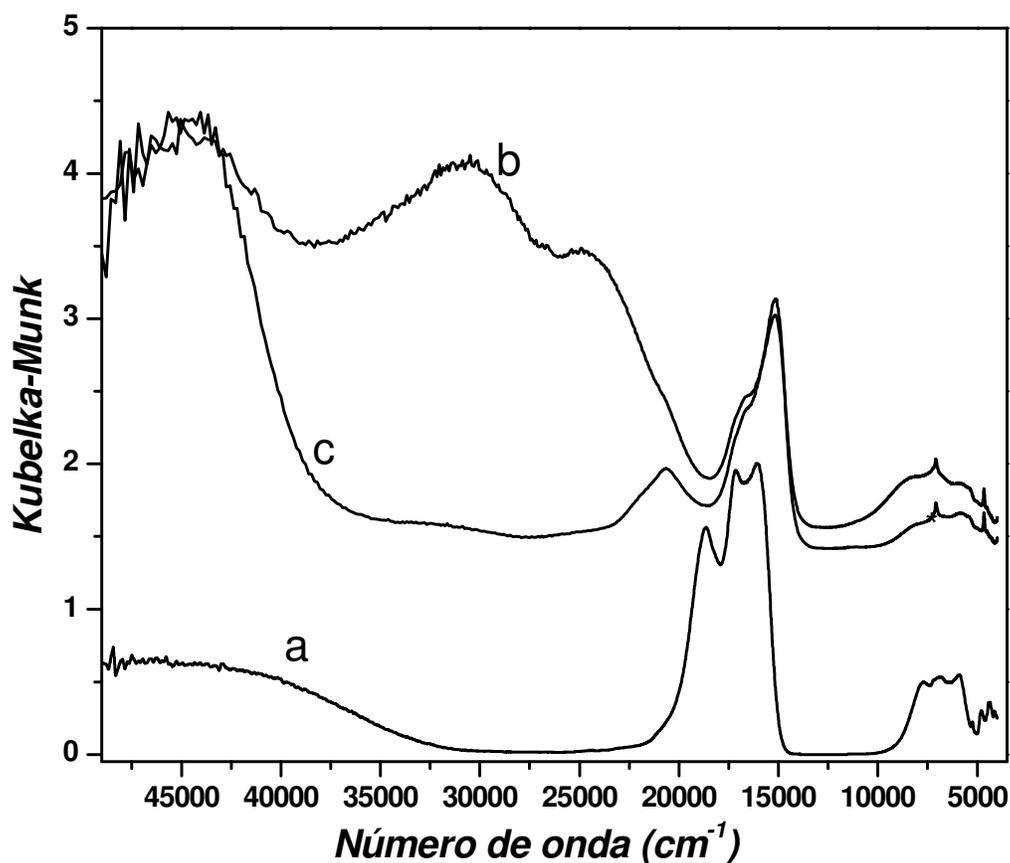


Figura 39. Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR-NIR da amostra de [Co]-CAL-2 a) recém-sintetizada, b) oxidada, c) reduzida.

Após o tratamento oxidante a cor da amostra torna-se verde acinzentada e aparecem duas bandas intensas em 25000 e 30700 cm^{-1} (Figura 39.b.). Na literatura, atribui-se o aparecimento destes sinais à oxidação de espécies Co^{2+} a Co^{3+} e transferência de carga ligante-metal ^{63,64}. Com a redução ocorre o quase desaparecimento destas bandas significando que o Co^{3+} é reduzido novamente a Co^{2+} em coexistência com Co^{3+} residual (Figura 39.c.), como indicado pela presença da banda em 22000 cm^{-1} atribuída a Co^{3+} em coordenação octaédrica provavelmente em sítios de difícil acesso ou muito estáveis ao processo de redução.

4.6.1.3. [Fe]-CAL-2 (0,22)

O espectro na região do UV-vis-NIR (Figura 40) da amostra recém-sintetizada de [Fe]-CAL-2 (0,22) apresenta bandas fortes de absorção com dois máximos localizados em aproximadamente 36000 e 40000 cm^{-1} . Bandas de absorção de alta energia similares a estas estão associadas a transferência de carga ligante-metal característica de Fe^{3+} em coordenação tetraédrica (38,39). Estas duas bandas são associadas a transições eletrônicas do ânion (O^{2-}) para orbitais t_{2g} e e_g do Fe^{3+} em complexos tetraédricos do tipo $[\text{FeO}_4]^-$, indicando que o Fe encontra-se majoritariamente em coordenação tetraédrica.

O sinal em 12000 cm^{-1} pode ser atribuído a espécies de Fe^{2+} ^{65,66}. Após o processo de redução seguido por oxidação a intensidade da mesma não retorna aos valores iniciais. São propostas duas alternativas para este comportamento, a primeira é que na amostra recém sintetizada algumas espécies de Fe da estrutura encontram-se em simetria octaédrica coordenadas à água e/ou a moléculas de direcionador orgânico, e após o tratamento térmico e de oxiredução elas não retornam a sua geometria inicial. A segunda é mais provável de acordo com a literatura⁶⁶ é que a banda em 12000 cm^{-1} refere-se a espécies de Fe na forma de FeO que são oxidadas a espécies de Fe_2O_3 resultando na banda larga entre 30000 e 18000 cm^{-1} . Esta transformação não é reversível e por isto após o processo de redução a banda em 12000 cm^{-1} não volta a sua intensidade original.

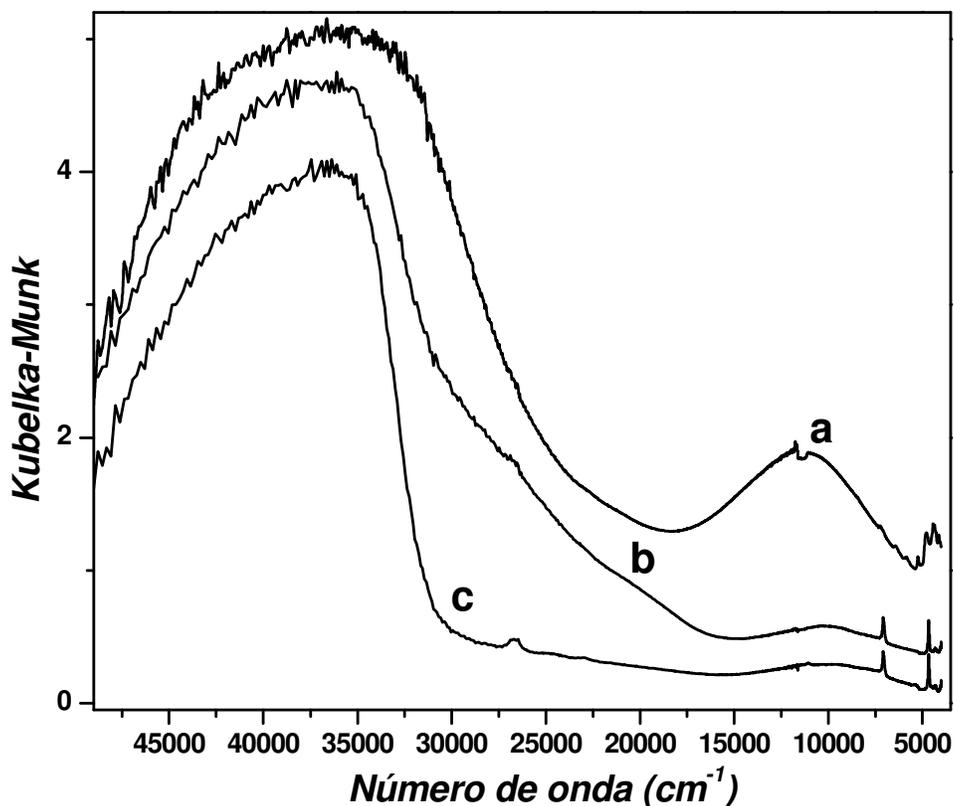


Figura 40. Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR-NIR da amostra de [Fe]-CAL-2 a) recém-sintetizada, b) oxidada, c) reduzida.

4.6.1.4. Os Sinais da Água e do Direcionador Orgânico na Espectroscopia de Absorção na Região do UV-VIS-NIR-NIR

Na região do infravermelho próximo no espectro de absorção das amostras recém-sintetizadas (Figura 41) é possível observar bandas finas e pouco intensas em 5240, 5700, 5800 e 7100 cm^{-1} . Estas são atribuídas aos segundos harmônicos de vibrações O-H e N-H do direcionador orgânico e da água das amostras sem tratamento (calcinação).

Após o processo de calcinação e o processo de oxiredução estes sinais desaparecem, indicando que houve a remoção do material orgânico e da água das cavidades da estrutura das [M]-CAL-2, permanecendo apenas o sinal em cerca de 7100 cm^{-1} da absorção do segundo harmônico $\nu_{0 \rightarrow 2}(\text{O-H})$ de grupos [Si-(OH)-Al] de Brönsted⁶⁷.

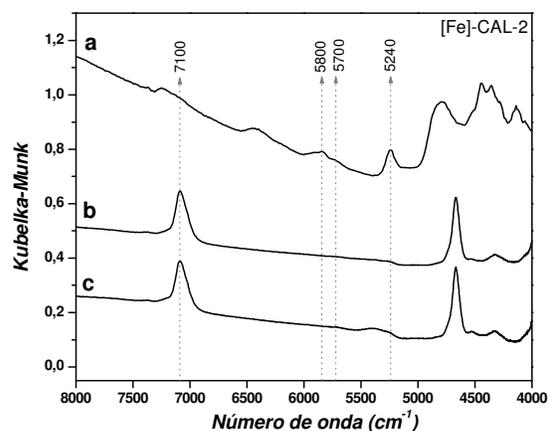
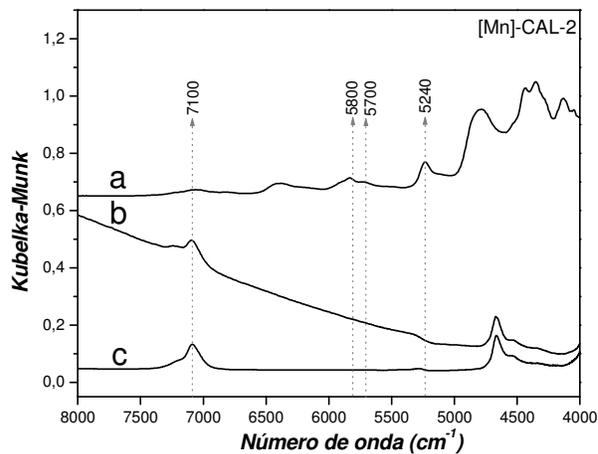
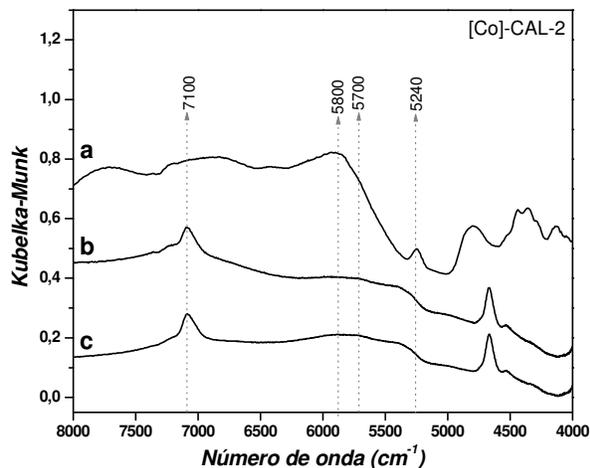


Figura 41. Espectros de absorção na região do infravermelho próximo das amostras de [M]-CAL-2 (0,22) a) recém-sintetizada, b) oxidada, c) reduzida.

4.6.1.5. O Comportamento Redox das [M]-CAL-2 (0,22)

O comportamento redox das amostras de [M]-CAL-2 (0,22), apresentado nas Figuras 42 até 44 evidencia a presença do metal na estrutura da peneira molecular, já que após os processos de oxidação (curvas a) e de redução (curva a') os espectros são característicos de metais em posição tetraédrica. Observa-se também um comportamento redox reversível após 5 processos sucessivos de oxidação (curva b') e 5 de redução (curvas b), como descrito no item 3.4.2..

A semelhança entre as curvas a e b, e entre as curvas a' e b' evidencia as propriedades de oxido-redução das amostras analisadas evidenciando que os sítios catalíticos possuem propriedades reversíveis neste tipo de reação.

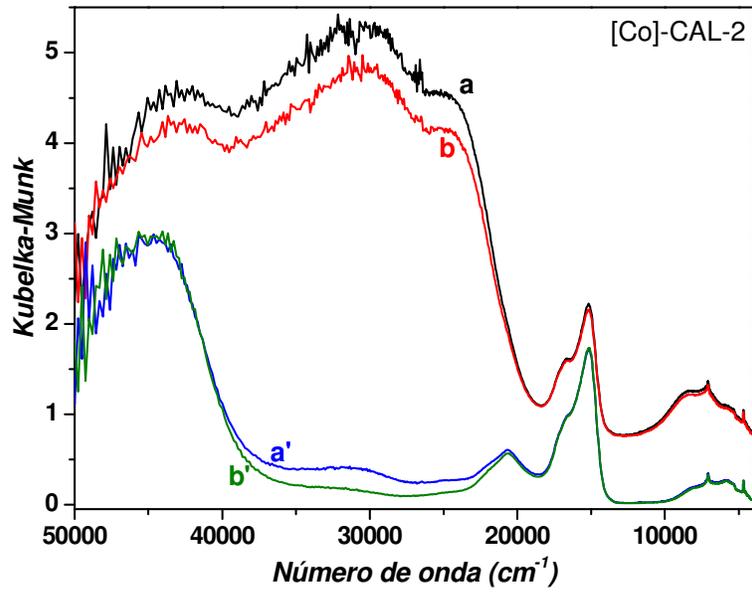


Figura 42. Espectros na região de UV-vis-NIR para a amostra de [Co]-CAL-2 (0,22). Curva a e b material na forma oxidada. Curvas a' e b' material na forma reduzida. Curvas b e b' após os 5 ciclos de oxidação ou redução.

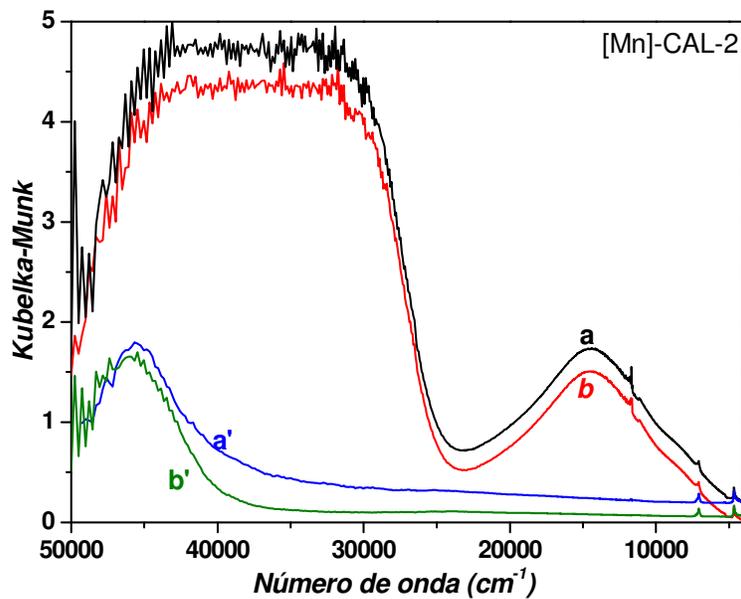


Figura 43. Espectros na região de UV-vis-NIR para a amostra de [Mn]-CAL-2 (0,22). Curva a e b material na forma oxidada. Curvas a' e b' material na forma reduzida. Curvas b e b' após os 5 ciclos de oxidação ou redução.

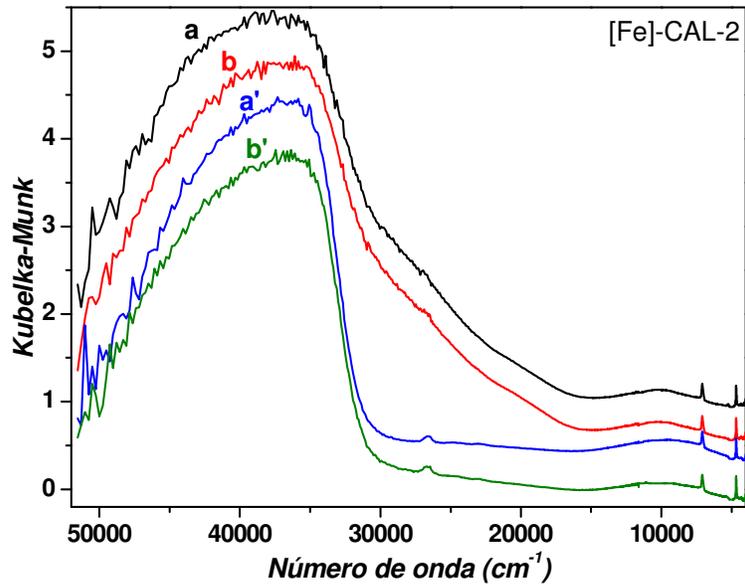


Figura 44. Espectros na região de UV-vis-NIR para a amostra de [Fe]-CAL-2 (0,22). Curva a e b material na forma oxidada. Curvas a' e b' material na forma reduzida. Curvas b e b' após os 5 ciclos de oxidação ou redução.

As amostras cujo comportamento redox foi analisado, por espectroscopia de absorção na região do UV-vis-NIR, foram também examinadas por difratometria de raios X (Figura 45) das amostras após os ciclos de oxiredução. Observa-se que a estrutura cristalina do tipo chabasita de todas as amostras é mantida, indicando que os átomos de metal de transição continuam inseridos na rede inorgânica das peneiras moleculares sintetizadas. Não há também a formação de uma fase amorfa que aliada a intensidade dos sinais semelhante a amostra recém-sintetizada indica a boa cristalinidade das amostras mesmo após o processo de oxiredução. A estabilidade das amostras ao processo de oxiredução e a reversibilidade desta propriedade candidata os materiais sintetizados como possíveis bons catalisadores para este tipo de reação.

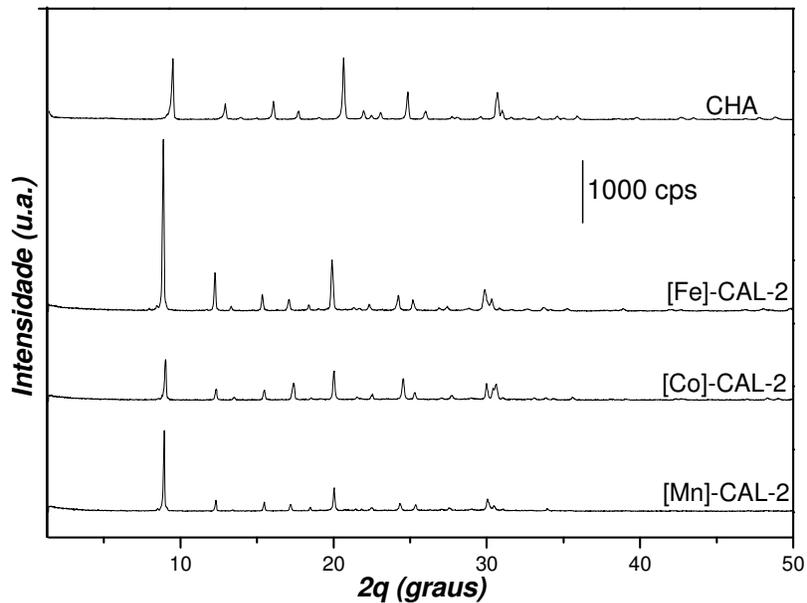
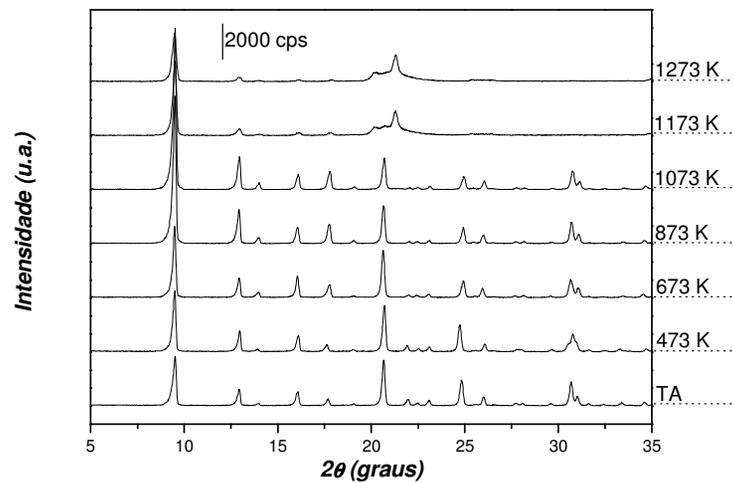


Figura 45. Difratomogramas de raios X das amostras de [M]-CAL-2 (0,22) após os ciclos de oxiredução e de uma estrutura chabasita.

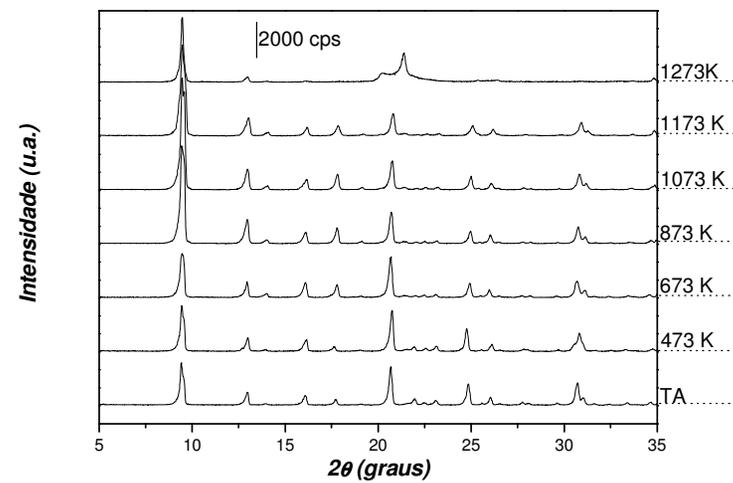
4.7. Estudos de Estabilidade e Porosidade

4.7.1. A Estabilidade Térmica: Difratometria de Raios X *in situ* em Diferentes Temperaturas

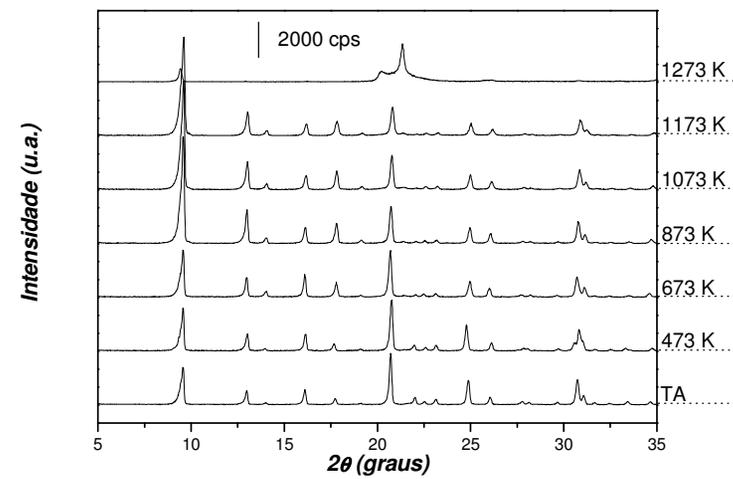
Realizou-se um estudo quanto a estabilidade térmica das amostras, isto é, a temperatura máxima na qual a estrutura cristalina é mantida. Os difratogramas estão apresentados nas Figura 46 a 48 .



(a)

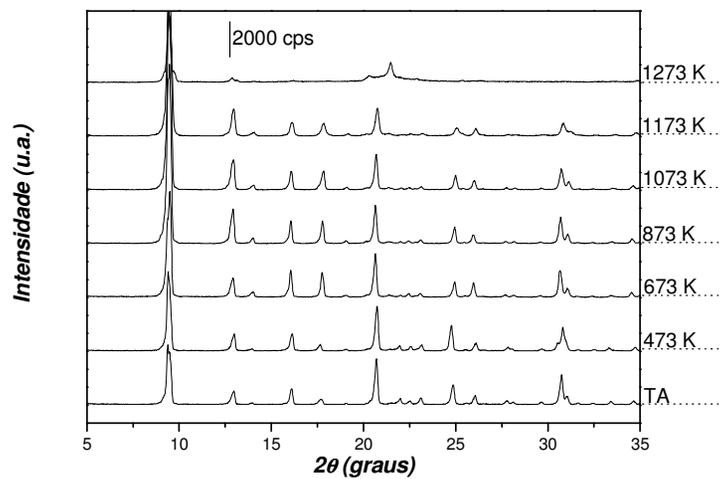


(b)

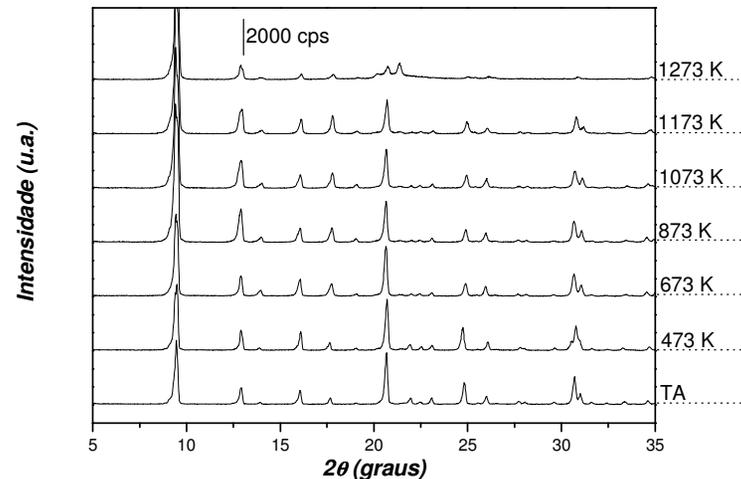


(c)

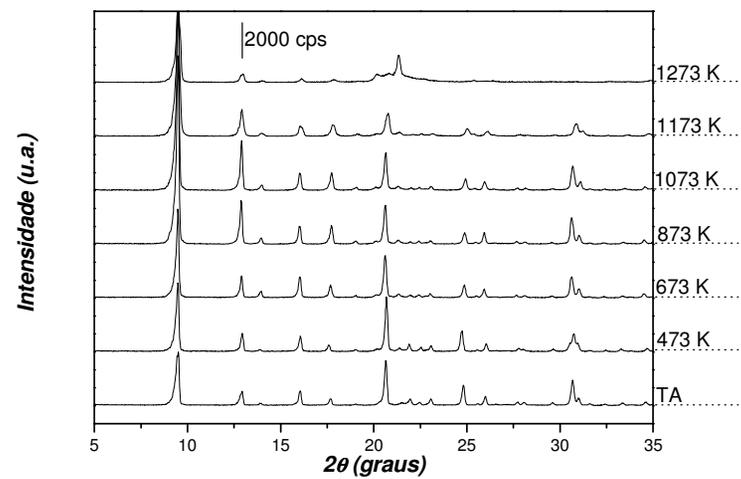
Figura 46. Difratogramas de raios X *in situ* em diferentes temperaturas das amostras de (a) [Co]-CAL-2 (0,11), (b) [Co]-CAL-2 (0,22), e (c) [Co]-CAL-2 (0,33).



(a)

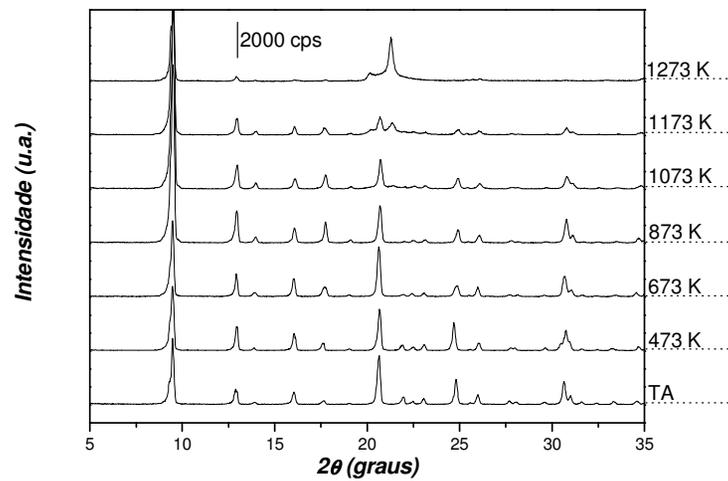


(b)

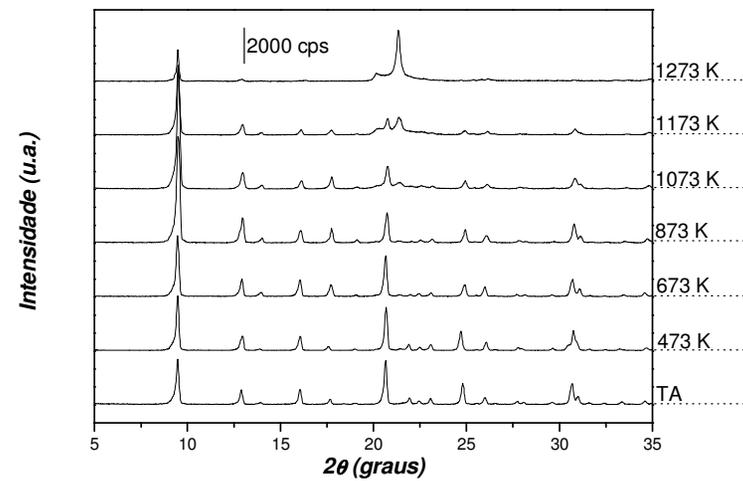


(c)

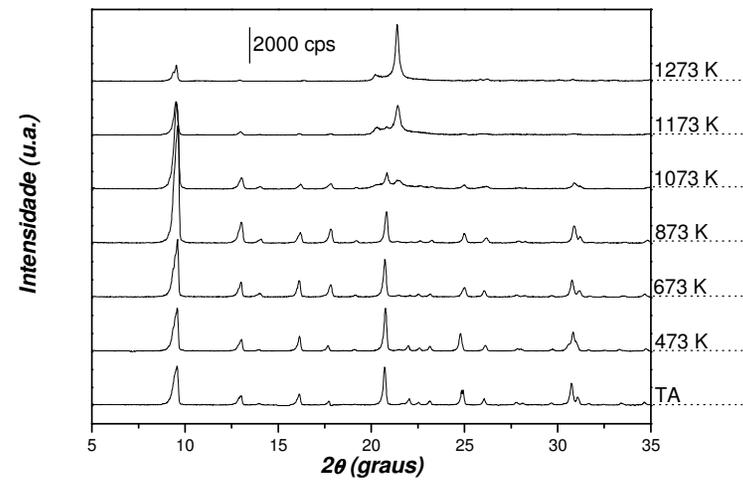
Figura 47. Difratoogramas de raios X *in situ* em diferentes temperaturas das amostras de (a) [Fe]-CAL-2 (0,11), (b) [Fe]-CAL-2 (0,22), e (c) [Fe]-CAL-2 (0,33).



(a)



(b)



(c)

Figura 48. Difratogramas de raios X *in situ* em diferentes temperaturas das amostras de (a) [Mn]-CAL-2 (0,11), (b) [Mn]-CAL-2 (0,22), e (c) [Mn]-CAL-2 (0,33).

Observa-se que as estruturas cristalinas de todas as amostras são estáveis à perda de água (até 473 K) e do direcionador orgânico (entre 673 e 873 K) sendo que a estrutura chabasita é mantida até 1073 K; acima desta temperatura ocorre uma transição de fase com o aparecimento de cristobalita e tridimita (Figura 49), que é bastante pronunciada a 1273 K. Estes resultados indicam que os catalisadores sintetizados podem ser utilizados em reações até a 1073 K sem perda da sua estrutura inorgânica original.

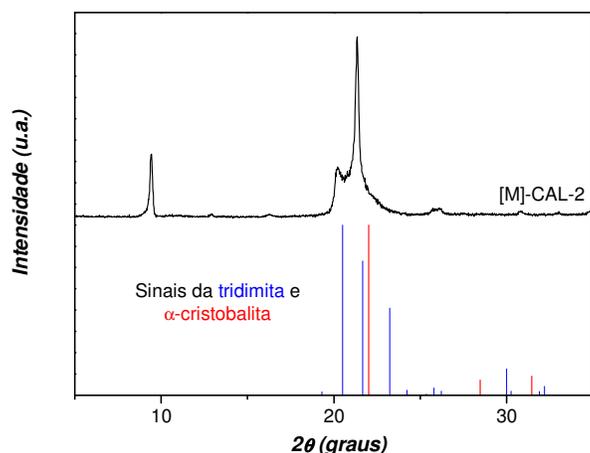


Figura 49. Produto da transição de fase das [M]-CAL-2 acima de 1073 K em comparação ao sinais esperados para a α -cristobalita.

4.7.2. Área Superficial Específica e Volume de Poros: Análise de Porosidade por Adsorção de N_2

Determinaram-se a área superficial e o volume de poros das amostras calcinadas de [M]-CAL-2 (0,22) por adsorção de N_2 (Figura 50). Os resultados estão apresentados na Tabela 12. Todos os materiais analisados apresentaram alta área e volume de microporos confirmando a alta cristalinidade dos materiais. Estes resultados candidatam estes materiais a bons catalisadores para a combustão catalítica de metano já que os valores de energia de ativação e de conversão dos catalisadores são afetados por parâmetros como a transferência de massa e a acessibilidade aos sítios ativos que são otimizados por altas área superficiais.

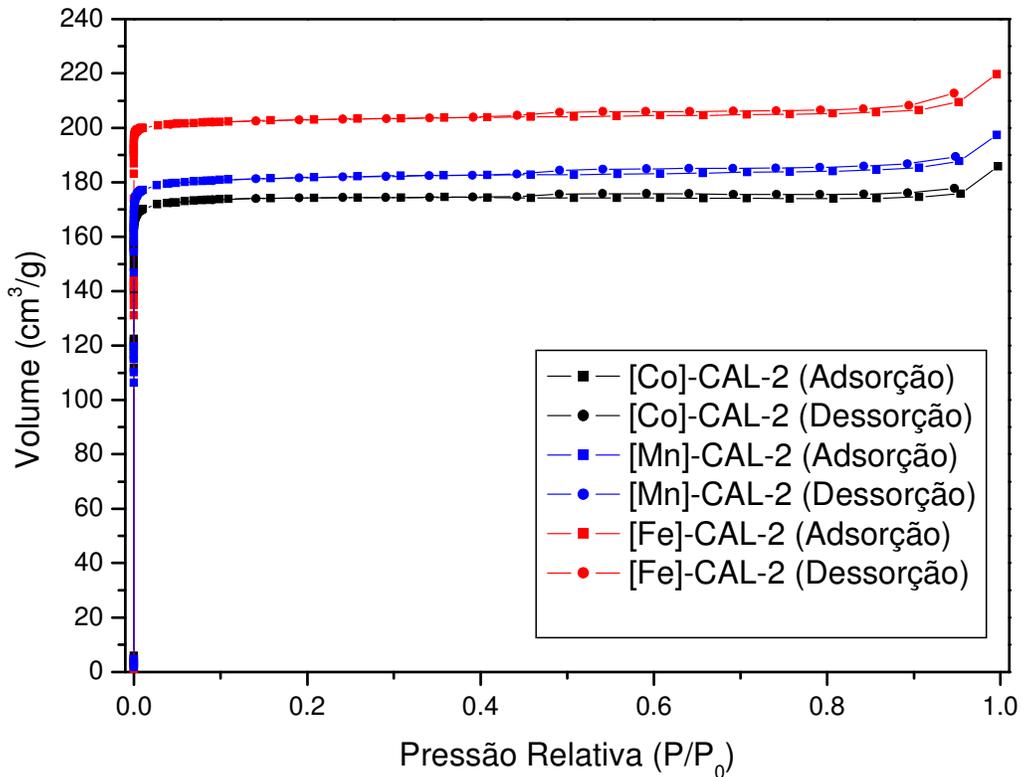


Figura 50. Isotermas de adsorção de N₂ das amostras de [M]-CAL-2 (M/Al₂O₃ = 0,22).

Tabela 12. Resultados de área superficial total (BET), área de microporos (t-plot) e volume de microporos (t-plot)

	[Co]-CAL-2(0,22)	[Mn]-CAL-2(0,22)	[Fe]-CAL-2(0,22)
Área total (BET)	615 m ² g ⁻¹	641 m ² g ⁻¹	715 m ² g ⁻¹
Área de microporos (t-plot)	467 m ² g ⁻¹	636 m ² g ⁻¹	707 m ² g ⁻¹
Volume de microporos (t-plot)	0,23 cm ³ g ⁻¹	0,28 cm ³ g ⁻¹	0,31 cm ³ g ⁻¹

Tendo em vista a não adequação das equações BET para os cálculos de área e volume de microporos, pois são levados em consideração parâmetros referentes a uma camada infinita, devem ser considerados os valores obtidos pelas equações de t-plot que adequam-se melhor a materiais microporosos.

4.8. Catálise: Combustão Catalítica de Metano

O teste de combustão catalítica de metano foi realizado apenas para as amostras de [M]-CAL-2 (0,22) como caracterização importante para uma possível aplicação tecnológica destes materiais como catalisadores neste tipo de reação.

O gráfico mostrado Figura 51, típico da conversão do metano nos 3 materiais ([Co]-CAL-2 (0,22), [Mn]-CAL-2 (0,22) e [Fe]-CAL-2 (0,22)), mostra que ela aumenta em função do aumento da temperatura de reação, atingindo valores não negligenciáveis acima de 923 K e valores máximos a cerca de 1020 K para a [Mn]-CAL-2 (0,22) e 1050 K para [Co]-CAL-2 (0,22) e [Fe]-CAL-2 (0,22).

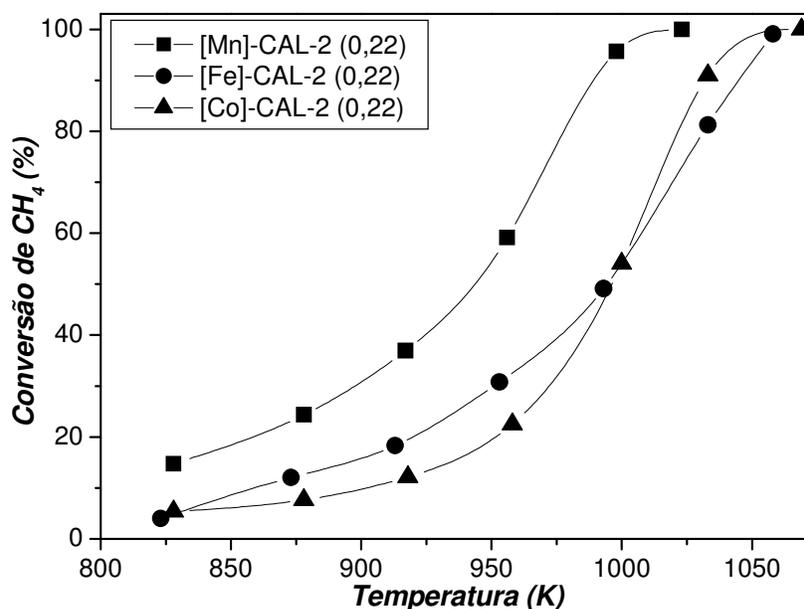


Figura 51. Gráfico de conversão de metano em diversas temperaturas de reação para as amostras de [M]-CAL-2 com razão $M/Al_2O_3 = 0,22$. As linhas são apenas guia para os olhos.

Estes resultados sugerem que os catalisadores podem ser classificados quanto ao desempenho catalítico na seguinte ordem: [Mn]-CAL-2 (0,22) > [Fe]-CAL-2 (0,22) ~ [Co]-CAL-2 (0,22). Pode se observar uma relação entre o desempenho catalítico dos materiais e sua cristalinidade relativa, já que se observa um melhor desempenho na reação de combustão de metano na amostra que possui a menor cristalinidade relativa, a [Mn]-CAL-2 (0,22), seguida pela amostra [Fe]-CAL-2 (0,22) e então a amostra [Co]-CAL-2 (0,22). Isso pode ser

explicado pois provavelmente as distorções da rede cristalina que diminuem cristalinidade relativa podem ativar os sítios mais ativos ou responsáveis pela reação.

4.8.1. A Energia de Ativação

A alta atividade catalítica dos materiais pode ser verificada através de um gráfico de Arrhenius usando os dados experimentais de conversão (< 60%) aplicados a um modelo de primeira ordem (Figura 52). O modelo de primeira ordem apresenta uma boa correlação linear, onde todos os dados puderam ser linearizados principalmente a temperaturas abaixo de 1000 K.

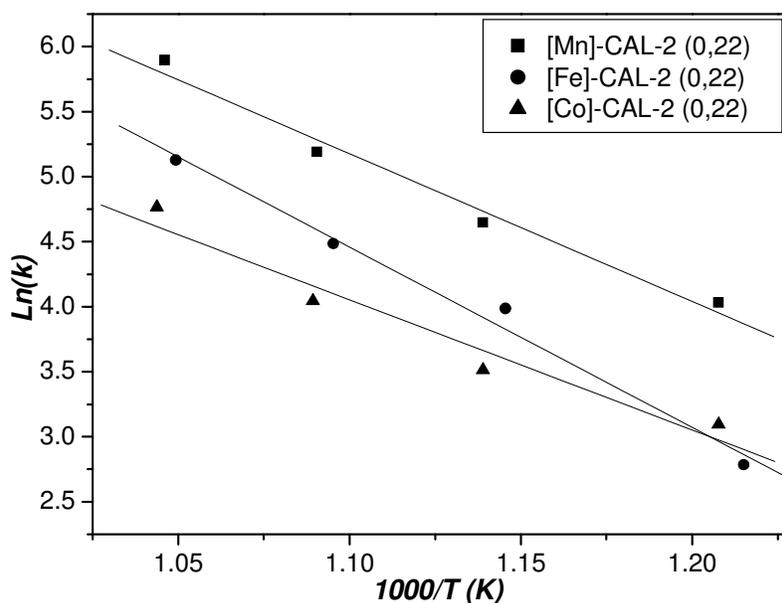


Figura 52. Gráfico de Arrhenius e ajuste linear dos pontos para as amostras de [M]-CAL-2 (0,22) em conversão abaixo de 60%.

A atividade catalítica dos materiais foi calculada através do coeficiente angular das retas da Figura 51, que é proporcional aos valores de energia de ativação (E_a). A E_a para a [Mn]-CAL-2 (0,22) e [Co]-CAL-2 (0,22) é aproximadamente 83 kJ mol^{-1} enquanto para a [Fe]-CAL-2 (0,22) é cerca de 112 kJ mol^{-1} . Comparando-se com os valores disponíveis na literatura^{68,69,70,71}, os menores valores variam entre 74 e 100 kJ mol^{-1} , para a mesma reação, observa-

se que estes estão entre os menores valores de E_a determinados até hoje, comparáveis inclusive aos catalisadores a base de metais nobres.

Como mostrado anteriormente na literatura^{72,73} para perovskitas o gráfico linear de Arrhenius leva em consideração os parâmetros cinéticos das reações catalíticas, assim, materiais com alta área superficial e com grande quantidade de sítios ativos acessíveis possuem os menores valores de energia de ativação. Os materiais sintetizados neste estudo são microporosos e portanto possuem alta área superficial, possuem um caráter lamelar o que facilita a difusão dos reagentes e dos produtos e possuem sítios ativos isolados, favorecendo assim a cinética da combustão de metano levando a estes valores baixos de energia de ativação.

Além do mais, comparando o diâmetro da janela de 8-membros da chabasita³⁹ que é de 0,38 nm e por onde devem passar tanto os reagentes como os produtos, com o diâmetro cinético das moléculas da reação de combustão catalítica de metano ($\text{CH}_4 = 0,38 \text{ nm}^{74}$, $\text{O}_2 = 2,92 \text{ nm}^{75}$, $\text{CO}_2 = 3,23 \text{ nm}^{75}$, $\text{H}_2\text{O} = 2,90 \text{ nm}^{76}$ e $\text{CO} = 3,12 \text{ nm}^{75}$), observa-se que a reação é favorecida cineticamente pela saída dos produtos já que o reagente mais volumoso, o metano, possui uma dimensão que retarda a sua entrada no sistema poroso, enquanto que os reagentes, que são menores, tem a sua saída favorecida do sistema também pelas questões espaciais.

4.8.2. A Seletividade ao CO

A seletividade a CO é um parâmetro importante para a indicação de um catalisador como “ambientalmente amigável”. A Figura 53 mostra a quantidade de CO produzida durante os testes catalíticos. A temperaturas entre 820 e 950 K a quantidade de CO produzida é relativamente alta, exceto na [Co]-CAL (0,22), mas diminui com o aumento da temperatura atingindo valores próximos de zero nas temperaturas ideais de reação (quando a conversão atinge 100%). A amostra de [Mn]-CAL-2 (0,22) apresentou os melhores resultados a seletividade de CO já que a concentração diminui rapidamente, a temperaturas menores do que as para a [Co]-CAL-2 (0,22) e [Fe]-CAL-2 (0,22).

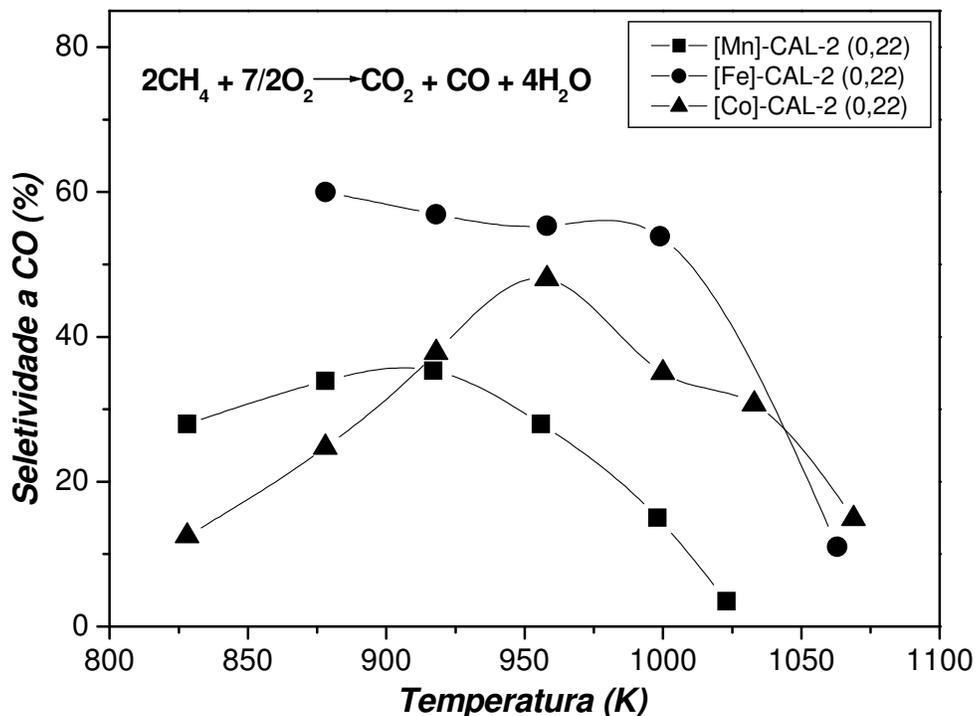


Figura 53. Seletividade a CO das amostra de [M]-CAL-2 (0,22) em diversas temperaturas de reação.

Observa-se que a amostra de [Mn]-CAL-2 (0,22) apresenta seletividade ao CO em torno de 30% a temperaturas mais baixas que 823-923 K. Em temperaturas maiores a seletividade a CO₂ aumenta, implicando em um decréscimo da quantidade de CO formada até atingir níveis próximos de zero. A [Co]-CAL-2 (0,22) apresenta o mesmo perfil na seletividade de CO porém, os níveis mínimos só são alcançados a temperaturas superiores às da [Mn]-CAL-2 (0,22). A [Fe]-CAL-2 (0,22) apresenta um valor de aproximadamente 50% de CO a baixas temperaturas e atinge um mínimo de 14% somente à aproximadamente 1073 K. O decréscimo na quantidade de CO formada nas temperaturas mais altas também pode ser favorecido pela sua reação com a água resultando na formação de aldeídos e cetonas de cadeias curtas que não puderam ser identificadas pelos detectores utilizados.

4.8.3. A Estabilidade das [M]-CAL-2 frente aos Testes Catalíticos

A Figura 54 mostra os difratogramas de raios X das amostras de [M]-CAL-2 (0,22) antes (curvas em azul) e após (curvas em vermelho) dos testes catalíticos. Observa-se que a estrutura cristalina de todos os materiais é resistente à ocorrência de combustão catalítica de metano em suas cavidades já que a sua estrutura chabasita original é mantida.

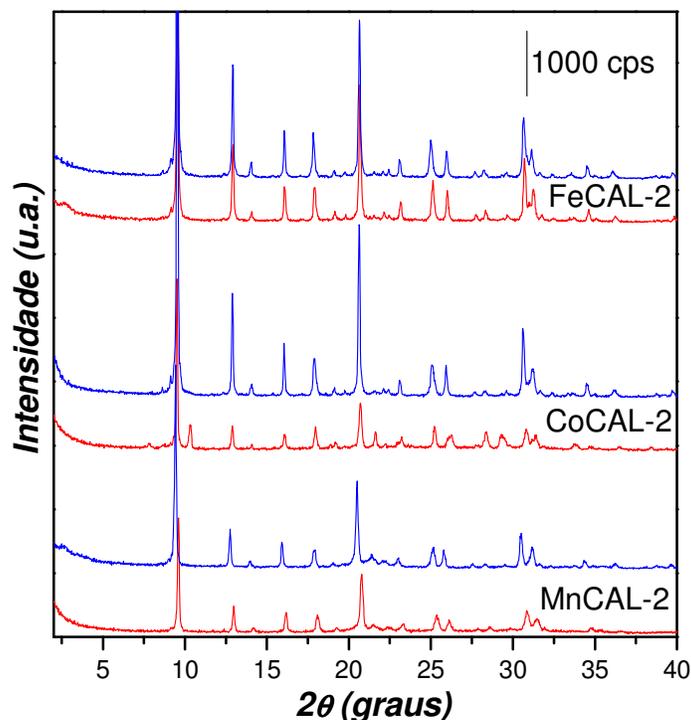


Figura 54. Difratogramas de raios X das amostras de [M]-CAL-2 (0,22) antes (curvas em azul) e após (curvas em vermelho).

A amostra de [Fe]-CAL-2 (0,22) foi submetida a um processo de envelhecimento durante 12 h a 1073 K sob fluxo de ar ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e então submetida ao mesmo teste de combustão catalítica de metano das análises anteriores. Como podemos observar na Figura 55 a conversão de metano não é alterada mesmo utilizando a amostra envelhecida indicando que ela é resistente a processos de desativação como anteriormente verificado pelas análises de espectroscopia de absorção na região do UV-vis-NIR após processos subsequentes de oxiredução. Estes resultados aliados aos resultados de

estabilidade térmica permitem classificar estes materiais como realmente promissores para aplicações reais.

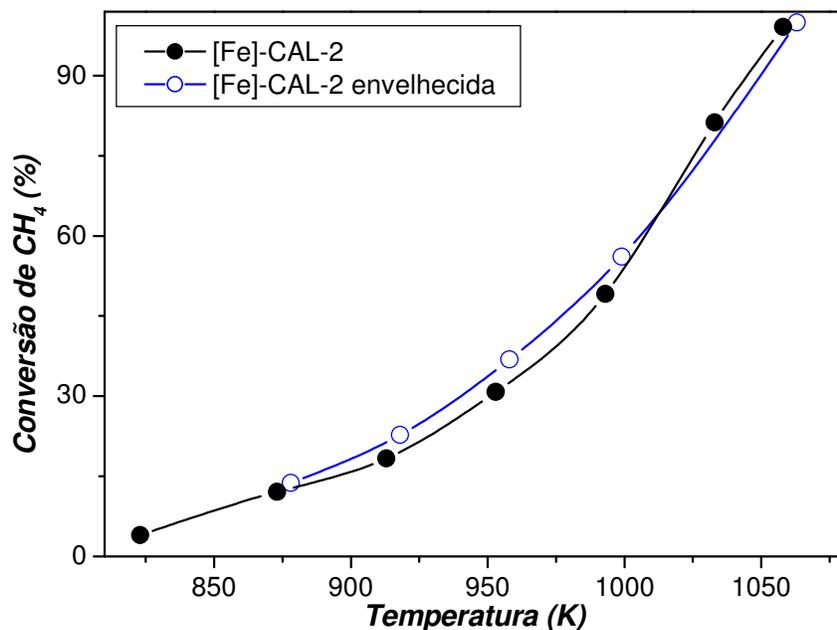


Figura 55. Conversão de metano para a amostra de [Fe]-CAL-2 (0,22).

5. CONCLUSÕES

Foram sintetizados com sucesso novos catalisadores microporosos do tipo MeAPSO com estrutura chabasita, análoga à CAL-2 e ao SAPO-34, contendo diversos metais de transição estruturais (Co, Mn e Fe) em diferentes razões molares M/Al_2O_3 no gel de síntese e estruturais. As mesmas unidades estruturais básicas de construção, típicas das peneiras moleculares do tipo CHA, estão presentes nos materiais preparados e foram confirmadas pelo estudo de espectroscopia de absorção no infravermelho na região de 1400 a 400 cm^{-1} . A microscopia eletrônica de varredura confirmou que os sólidos preparados possuem a morfologia cristalina do tipo romboédrica esperada para os materiais de estrutura chabásítica.

As amostras sintetizadas possuem quantidade semelhante de direcionador orgânico por cela unitária enquanto o nível de hidratação dos materiais varia de 1,03 a 2,69 moléculas de água por cela unitária. Estes resultados, aliados às análises elementares da rede inorgânica, mostram que existe uma correlação

linear entre a quantidade de metal no gel de síntese e a quantidade incorporada no sólido final quando os metais estruturais estão no estado de oxidação 2+. Já para o caso das amostras contendo ferro no estado de oxidação 3+, é observado que utilizando razões molares M/Al_2O_3 maiores do sal do metal de transição em questão, ocorre a formação de óxido de ferro como contaminante, o que diminui a quantidade de átomos do metal no sólido final. A presença de pequenas partículas de óxido de ferro foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura.

Os metais inseridos na mistura reacional durante a síntese encontram-se na rede cristalina das [M]-CAL-2 na geometria tetraédrica, salvo para a amostra de [Fe]-CAL-2 (0,33) onde foi observada a presença de óxido de ferro. A geometria tetraédrica encontrada nos sítios metálicos dos sólidos recém-sintetizados é termicamente estável: após o processo de calcinação não há mudanças na estrutura desses sítios. A estabilidade térmica dos catalisadores sintetizados foi confirmada por difratometria de raios X *in situ* em diferentes temperaturas onde ficou claro que as amostras sofrem uma transição de fase apenas a temperaturas acima de 1073 K.

Este estudo mostrou que as amostras também possuem propriedades redox reversíveis, no mínimo até o quinto ciclo de oxi-redução e que as mesmas mantêm a sua estrutura chabasita mesmo após este processo.

Os estudos catalíticos mostraram que os materiais preparados são bons catalisadores para a combustão catalítica do metano, de fato, apresentam baixos valores de energia de ativação para essa reação. Além disto, a estrutura inorgânica dos materiais é mantida mesmo após 12 h sob as condições severas da combustão catalítica do metano. A boa atividade catalítica se comparada a outros catalisadores, a alta estabilidade e reversibilidade redox dos sítios ativos, e o seu baixo custo, se comparado a catalisadores de metais nobres, são os pontos fortes para a sua utilização em aplicações relacionadas a combustão catalítica de metano.

De uma forma geral estes resultados permitem afirmar que a amostra de [Mn]-CAL-2 é um catalisador melhor do que as demais já que apresentou maiores conversões de metano a temperaturas mais baixas, energia de ativação menor e

seletividade ao CO menor nas temperaturas ótimas de reação. Todavia os resultados apresentados por todas as amostras são interessantes para a combustão catalítica de metano.

6. REFERÊNCIAS

¹ Site da UOL, www.uol.com.br, em novembro de **2007**.

² Intergovenamental Panel on Climate Change, www.ipcc.ch, em novembro de **2007**.

³ Contribution of Working Group I to the 4th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, <http://www.ipcc.ch/SPM2feb07.pdf>, fevereiro de **2007**.

⁴ Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, **2007**: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

⁵ Ammann, C. M., Joos, F., Schimel, D. S., Otto-Bliesner, B. L., Tomas R. A.; P. *Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 3713.

⁶ Singer, S. F., Avery, D. T.; *Eos* **2006**, *87*, 364.

⁷ Tempo de meia-vida dos gases do efeito estufa, em <http://www.jeanlouisetienne.fr/poleairship/EN/images/encyclo/imprimer/39.htm>, em janeiro de **2008**.

⁸ Site de Meio Ambiente da Petrobrás, em www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_MeioAmbiente.html, em novembro **2007**.

⁹ Site do Fórum Brasileiro de Mudanças Climáticas, em www.forumclima.org.br/arquivos/A0509124.pdf, em novembro de **2007**.

¹⁰ Site do Carbono Brasil, em <http://www.carbonobrasil.com/mercado.htm?id=125605>, em novembro de **2007**.

¹¹ Retirado do site da revista eJournal USA: Questões Globais de junho de 2005, em <http://usinfo.state.gov/journals/itgic/0605/ijgp/gunning.htm>, em novembro de **2007**.

¹² Balanço Energético Nacional retirado do site do Ministério de Minas e Energia, em http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pagelId=10780, em novembro de **2007**.

¹³ Site da Gaspetro, em www.gaspetro.com.br/paginadinamica.asp?grupo=275&apres=publ, em novembro de **2007**.

¹⁴ Thevenin, P. O., Pocoroba, E., Pettersson, L. J., Karhu, H., Väyrynen, I. J., Jarás, S. G.; *J. Catal.* **2002**, *207*, 139.

¹⁵ Choudhary, T.V., Banerjee, S., Choudhary, V. R.; *Appl. Catal. A-Gen* **2002**, *234*, 1.

¹⁶ Ciuparu, D., Lyubovsky, M. R., Altman, E., Pfefferle, L. D., Datye, A.; *Catal. Rev.* **2002**, *44*, 593.

¹⁷ Eguchi, K., Arai, H.; *Catal. Today* **1996**, *29*, 379.

¹⁸ Gélin, P., Primet, M.; *Appl. Catal. B-Environ.* **2002**, *39*, 1.

¹⁹ Forzatti, P., Groppi, G.; *Catal. Today* **1999**, *54*, 165.

²⁰ National Institute of Standards and Technology, em <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=methane&Units=SI>, em Janeiro de 2008.

²¹ Pfefferle, W. C.; Belgian Patent 814,752, **1974**.

²² Thevenin, P. O., Menon, P. G., Jarás, S. G.; *Cattech* **2002**, *7*, 10.

²³ Pesquisa no banco de dados Web of Science por “methane catalytic combustion”, em <http://portal.isiknowledge.com/portal.cgi?DestApp=WOS&Func=Frame>, em novembro de **2007**.

²⁴ Betta R. D.; *Catal. Today* **1997**, *35*, 129.

-
- ²⁵ Hayes R.E., Kolaczkowski S.T.; *Introduction to Catalytic Combustion*, Gordon and Breach Science Publishers, **1998**.
- ²⁶ Lee J., Trimm D.; *Fuel Process Technol.* **1995**, *42*, 339.
- ²⁷ Gélín P., Primet M. ; *Appl. Catal. B-Environ.* **2002**, *39*, 1.
- ²⁸ Kirchnerova J., Klvana D.; *Catal. Lett.* **2000**, *67*, 175.
- ²⁹ Machida M., Eguchi K., Arai H.; *J. Catal.* **1990**, *123*, 477.
- ³⁰ Flanigen, E. M., *Introduction to zeolites science and practice*, 2nd Ed. (**2001**), Chapter 2 (Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, *137*, 11.
- ³¹ Lok B. M., Flanigen E. M., Messina C. A., Cannan T. R, Patton R. L., Ganjek R. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6092.
- ³² Marchese L., Frache A., Gatti G., Coluccia S., Lisi L., Ruoppolo G., Russo G., Pastore H. O.; *J. Catal.* **2002**, *208*, 479.
- ³³ Stöcker M.; *Micropor. Mesopor. Mat.* **1999**, *29*, 3.
- ³⁴ Lopez C. M., Rodrigues K., Mendez B., Montesa A., Machado F. J.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2000**, *197*, 131.
- ³⁵ Wilson S. T., Flanigen E. U.; U.S. Patent 4,567,029, **1986**.
- ³⁶ Wilson S. T., Flanigen E. U, Lok B. M., Patton R. L.; *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1351.
- ³⁷ Frache A., Palella B., Cadoni M., Pirone R., Ciambelli P., Pastore H. O., Marchese L.; *Catal. Today* **2002**, *75*, 359.
- ³⁸ Man, P.P., Brend, M., Deltre, M.J., Lamy, A., Beaunier, P., Barthomeuf, D., *Zeolites* **1995**, *11*, 563.
- ³⁹ International Zeolite Association em <http://www.iza-online.org>, em março de **2007**.
- ⁴⁰ Pastore H. O., Martins G. A.V., Strauss M., Pedroni L. G., Superti G. B., Oliveira E. C., Gatti G., Marchese L.; *Micropor. Mesopor. Mat.* **2008**, *107*, 81.
- ⁴¹ Albuquerque, A., Coluccia, S., Marchese, L. and Pastore, H.O.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 966.
- ⁴² Gieck, C., Bisio, C., Marchese, L., Filinchuk, Y., da Silva, C. E., Pastore, H. O., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8895.

-
- ⁴³ Pastore, H. O. , Oliveira, E., C., Superti, G. B., Gatti, G., Marchese, L.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3116.
- ⁴⁴ Pastore, H.O., Veloso, G.A.M., Superti, G.B., Strauss, M., Marchese, L., Patente INPI 018060038592 de Abril de **2006**.
- ⁴⁵ Pastore, H.O., Coluccia, S., Marchese L.; *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 351.
- ⁴⁶ Martins, G.A.V., Pastore, H.O.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *158A*, 335.
- ⁴⁷ Martins G. A. V., Berlier G., Coluccia S., Pastore H. O., Superti G. B., Gatti G., Marchese L.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 330.
- ⁴⁸ Cheng, S., Tzeng, J., Hsu, B., *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1788.
- ⁴⁹ Strauss, M. Gardiolo, R. F., Pastore H. O.; CD da 30^a Reunião Anual da SBQ, **2007**.
- ⁵⁰ Cimino, R., Pirone, G. Russo; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 80.
- ⁵¹ Yakubovich, O. V., Massa, W., Gavrilenko, P. G., Pekov, I. V.; *Crystallogr. Rep.* **2005**, *50*, 544.
- ⁵² Wu J., Chein S., Wan B.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 94.
- ⁵³ Wei Y., He Y., Zhang D., Xu L., Meng S., Liu Z., Bao-Lian S., *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 188.
- ⁵⁴ Modén B., Oliviero L., Dakka J., Santiesteban J., Iglesia E., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5552.
- ⁵⁵ Hong S. B., Kim S. J.; Choi Y.-S., Uh Y. S., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 779.
- ⁵⁶ Kijlstra W. S., Poels E. K., Bliet A., Weckhuysen B. M., Schoonheydt R. A., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 309.
- ⁵⁷ Rajic N., Stojakovic D., Hocesvar S., Kaucic V., *Zeolites* **1993**, *13*, 384.
- ⁵⁸ Marchese, L., Martra, G., Damilano, N., Coluccia, S., Thomas, J.M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 861.
- ⁵⁹ Schoonheydt, R.A., De Vos, R., Pelgrims, J., Leeman, H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *49* 559.
- ⁶⁰ Lee, K.Y., Chon, M., *J. Catal.*, **1990**, *126*, 667.
- ⁶¹ Kraushaar-Czarnetszki, B., Hoogervorst, W.G., Andrea, R.R., Emeis, C.A., Stork W.H.J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 891.

-
- ⁶² Nakashiro, K., Ono, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, 9.
- ⁶³ Canesson, L., Tuel, A. ; *Zeolites*, **1997**, *18* 260.
- ⁶⁴ Rajié N., Arcon I., Kaucic V., Kodre A., *Croatica Chem. Acta* **1999**, *72*, 645.
- ⁶⁵ Solomon, E. I., Brunold, T. C., Davis, M. I., Kemsley, J. N., Sang-Kyu Lee, Lehnert, N., Neese, F., Skulan, A. J., Yi-Shan Yang; Jing Zhou, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 235.
- ⁶⁶ Carl, R.; Gerlach, S.; Russel, C., *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 244.
- ⁶⁷ Kustov, L. M., Borovkov, V. Y., Kazanky V. B.; *J. Catal.* **1981**, *72*, 149.
- ⁶⁸ Machocki, A.; Ioannides, T.; Stasinska, B.; Gac, W.; Avgouropoulos, G.; Delimaris, D.; Grzegorzczak, W.; Pasiieczna, S.; *J. Catal.* **2004**, *227*, 282.
- ⁶⁹ Zwinkels M., Jaras S. G., Menon P. G.; Cybulski A., Moulin, J.; *J. Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, New York, **1998**, 149.
- ⁷⁰ Alifanti, M.; Kirchnerova, J.; Delmon, B.; Klavana, D.; *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, *262*, 167.
- ⁷¹ Svensson E. E., Nassos S., Boutonnet M., Jaras S. G.; *Catal. Today* **2006**, *117*, 484.
- ⁷² M., Kirchnerova J., Delmon B., Klavana D.; *Appl. Catal. A-General* **2004**, *262*, 167.
- ⁷³ Svensson E. E., Nassos S., Boutonnet M., Jaras S. G.; *Catal. Today* **2006**, *117*, 484.
- ⁷⁴ Mohr R.J., Vorkapic D., Rao M.B., Sircar S.; *Adsorption* **1999**, *5*, 145.
- ⁷⁵ Weast R.C.; *Handbook of Chemistry and Physics* **1970**, *51st Ed.*, F-151.
- ⁷⁶ Higgins M.J., Polcik M., Fukuma T., Sader J.E., Nakayama Y., Jarvis S.P. Jarvis; *Biophysical Journal* **2006**, *91*, 2532.