

Universidade Estadual de Campinas



Instituto de Química
Departamento de Inorgânica

Catálise de Óxido-Redução Via Metalossilicatos
Zeolíticos

Ernesto Bernardi Junior
TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi
CAMPINAS – S.P.
2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP

B456c Bernardi Junior, Ernesto.
Catálise de óxido-redução via metalossilicatos
zeolíticos / Ernesto Bernardi Júnior. -- Campinas, SP:
[s.n], 2005.

Orientador: Eduardo Joaquim de Souza Vichi.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Química.

1. Catálise. 2. Sílica. 3. Zeólitos. I. Vichi, Eduardo
Joaquim de Souza. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Oxidation-reduction catalysis with zeolitic metalosilicalites

Palavras-chave em inglês: Catalysis, Silica, Zeolites

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Química Inorgânica

Banca examinadora: Eduardo Joaquim de Souza Vichi (Orientador), Aécio Pereira Chagas, Regina Buffon, Dilson Cardoso e Margarida Satiê Iamamoto

Data de defesa: 18/07/2005

Dedicatória

O presente trabalho é dedicado primeiramente a Deus, provedor de todas as coisas: vida, saúde, equilíbrio, condições e paz.

À minha esposa, incansável lutadora e incentivadora Rosângela e aos meus filhos: Rafael, Daniela e Marcelo.

Agradeço à UFU, Unicamp, MEC, Capes-PICD, Finep, Faep, IFGW, Edson Correia Silva, Laboratório de Hidrogênio - IFGW / Newton Pimenta e Glauco Zini.

Registro também a minha eterna gratidão aos meus familiares que vieram viabilizar pelo incentivo diário, os meus estudos: meus avós Maria Almeida Siqueira Bernardi e Idônio Bernardi (*in memoriam*).

Agradeço os esforços, dedicação e amor de meus pais: Therezinha (Zita) Ferrari Bernardi e Ernesto Siqueira Bernardi (*in memoriam*) e irmãos Alex e Paulo.

Dedico também a minha avó materna Maria José Vilela Ferrari (Zezé), da longa experiência de seus sagrados 98 anos de lutas.

Aos meus tios: Cecília Dalva Ferrari Orsi, Renato Orsi (*in memoriam*) e primos: Adriano e Ana Paula, Sissa e Sônia e Marco, pelo grande apoio.

Aos meus sogros, Marlene Ferreira Silva e Alfredo Silva.

Aos amigos professores da Unicamp: Eduardo J.S. Vichi, Edison Stein, Yoshitaka Gushiken, Walter Martins, Nivaldo Baccan, João Carlos Andrade, José Augusto R. Rodrigues, A. L. Pires Valente (*in memoriam*), Heloise O. Pastore (Lolly), F.B.T. Pessine, Lauro T. Kubota e J.A. Simoni (Cajá), Celso U. Davanzo.

Amigos-colaboradores do cotidiano na Unicamp: Érica R. Amstalden, Ricardo Forner, Sílvio T. Mambrim, Pedro R. Villalobos, Deuma, Guerreiro, Axé, Marcelo, Fernando Pescatori, Pim-Pim, Fontana, Cláudio, Paulo Queiroz e Neusa.

Ao Magnífico Reitor da Universidade Federal de Uberlândia, Professor Doutor Arquimedes Diógenes Ciloni.

Ao Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação(UFU) Jomar Medeiros Cunha.

Aos amigos de Uberlândia: Jales Lima, Sebastião P. Eiras, Silvana Guilardi, Ângela Aud Rodrigues e José Joaquim, Domingos Miranda, Luis Antº Ortellado, Antônio Eduardo, Nívia, Beth, Gentil Lopes, Otávio Molinaroli, J. Eduardo Buiatti.

SHINY HAPPY PEOPLE

Hey! Shiny happy people laughing

Met me in the crowd, people, people,

Throw your love around, love me, love me,

Take it in to town, happy, happy,

Put it in the ground, where the flowers grow

Growing silver shine...

Shiny happy people holding hands,

Shiny happy people laughing,

Everyone around, laughing, laughing,

Put it in your hands, take it up, take it up,

There is no time to cry, happy, happy,

Put it on your heart, where tomorrow shines

Gold and silver shines...

Shiny happy people holding hands,

Shiny happy people laughing,

Shiny happy people making science in São Paulo^()*

() my personal change.*

Artista: R.E.M. – Disco: WEA – Letra: Berry/ Buck/ Mills/ Stipe.

Shiny Happy People / Homenagem à Comunidade Científica da Unicamp.

Curriculum Vitæ

Dados Pessoais:

Nome: Ernesto Bernardi Junior – Naturalidade: São Paulo – Est. São Paulo.
Nacionalidade: Brasileira – Nascimento: 27/01/1954 – Estado Civil: Casado
Profissão: Professor Universitário – E-mail: eb Bernardi@ufu.br – Não fumante.
Endereço Profissional: Av. João Naves de Ávila, 2121, Campus Santa Mônica,
Instituto de Química, 38408-100, Uberlândia – M.G. (Fone: OXX-34-3239-4264).

Formação:

Licenciatura Plena /Ciências: Química, Universidade Federal de Uberlândia, 1978.
Metodologia do Ensino Superior, Universidade Estadual de Londrina, 1982.
Mestrado em Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, 1989.

Experiência Profissional:

- Professor da rede pública estadual de Minas Gerais de ciências e matemática no ensino fundamental e química no ensino médio, por três anos.
- Professor na Universidade Federal de Uberlândia desde 01/08/1979 – Áreas de atuação: ensino de química, química geral e química inorgânica.
- Coordenador do curso de química por três anos.
- Vice-chefe de departamento por dois anos.

Produção Técnica e Científica:

- Artigos publicados em periódicos.....05.
- Trabalhos em anais de eventos.....12.
- Produção técnica.....01.
- Participação em eventos.....10.

Resumo

Foram preparados aproximadamente quarenta materiais entre cromiossilicatos zeolíticos tipo MFI e sílica com superfície modificada por zircônio e depois servindo de suporte ao metal crômio. Estes materiais foram denominados Cr-ZSM-5 e Cr-SSM e foram devidamente caracterizados, visando processos de conversão catalítica de monóxido de carbono a dióxido de carbono.

As caracterizações envolveram técnicas de: Difração de Raios-X de Pó, Espectrometria de Infravermelho do Estado Sólido, Análises Elementares por Fluorescência de Raios-X, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Espectroscopia Fotoacústica, Análise de Área Superficial BET.

As reações de conversão foram realizadas através de um reator de vidro microcatalítico, inserido num forno tubular microprocessado. Os efluentes gasosos foram analisados por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier, Cromatografia Gasosa e Análise de Gases com Célula Eletroquímica.

Dos zeólitos obtidos por planejamento estatístico, três amostras foram testadas nas conversões, denominadas, ZS-1, ZF-2 e ZP-3. Quanto ao material de sílica, duas amostras foram preparadas e utilizadas nas conversões, denominadas, SF-1 e SF-2. Destes materiais, somente uma amostra de cromiossilicato revelou-se mais ativa para a reação e ambas as amostras de sílica. As conversões foram muito eficientes e revelaram turnover elevados. Os zeólitos desativados foram regenerados com sucesso e a conversão continuou com gradual perda de eficiência. Os materiais de sílica não desativaram após 49 horas de operação. Reações tipo: $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$, foram investigadas sem alimentação de ar, com relativo êxito.

Existem perspectivas de aplicação do material de sílica em processos de catálise automotiva.

Está sendo estudado o registro de propriedade intelectual para estes materiais.

Abstract

About forty catalyst materials were prepared among MFI zeolitic chromiumsilicates type and silica grafted by zirconium oxides, and after serve as anchoring chromium species. These materials were named Cr-ZSM-5 and Cr-SSM and were characterized to drive at catalytic process to change carbon monoxide to carbon dioxide.

The characterizations involved, Powder X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy (MID-IR), Elemental Analysis by X-Ray Fluorescence, Electron Paramagnetic Resonance, Photoacoustic Spectroscopy, BET Superficial Area.

The catalytic reactions were carried out on a microcatalytic glass reactor, inserted in a microprocessed cylindrical oven. The gaseous products were analyzed by a Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography and a Gas Analyzer with Electrochemistry Cell.

Synthesis applying statistical planning for zeolites, resulted in three catalysts to be tested in reactions. In respect to silica catalyst, two samples were prepared and applied in reactions. From these materials only a sample of chromiumsilicate revealed active to reaction and more two samples of a silica type. The reactions were most efficacious and revealed high turnover number. The zeolitic catalysts switches off and were renewed with sucessfull process and the reaction extends with gradual loss of efficacious. The silica catalysts did not switches off after 49 hours in action. Class of reactions like: $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$ were experimented without feed of air, with restrained results.

There are applicative perspectives of silica catalysts in automotive catalytic process.

This work will generate a patent request for these materials.

Índice

Índice	xv
Lista de Abreviaturas	xvii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Figuras	xixxix
1. Introdução	1
1.1 Metalossilicatos	1
1.2 Zeólitos	7
1.3 Oxidações Catalíticas com Crômio e Cromiossilicatos²⁰	9
1.3.1 Oxidações com Crômio Suportado	11
1.3.2 Estrutura do Crômio nas Superfícies dos Suportes	15
1.3.3 Estrutura do Crômio Suportado em Peneiras Moleculares	18
2. Objetivos	24
3. Parte Experimental	26
3.1 Reagentes Utilizados	26
3.2 Materiais Instrumentais Utilizados	26
3.3 Sínteses dos Catalisadores	28
3.3.1 Cromiossilicato Zeolítico – (Cr-Silicalite ou Cr-ZSM5)	28
3.3.2 Síntese de Sílica com Superfície Modificada – (Cr-SSM ou SF)	30
3.3.3 Caracterização dos Materiais	32
3.3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	32
3.3.3.2 Análise Estrutural por Espectroscopia de Infravermelho (IR)	33
3.3.3.3 Análise Elementar por Fluorescência de Raios-X (XRF)	34
3.3.3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR)	34
3.3.3.5 Espectroscopia Fotoacústica (PAS)	35
3.3.4 Análise de Resultados – Testes em Linha de Fluxo Contínuo	36
3.3.4.1 Análise de Gases por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
3.3.4.2 Cromatografia Gasosa (GC)	38
3.3.4.3 Analisadores de Gases por Cella Eletroquímica	39
3.3.5 Sistema de Reação e Condições de Trabalho	40
3.3.5.1 Sistema de Reação	40
3.3.5.2 Preparação dos Materiais Catalíticos Cr-ZSM5 e Cr-SSM	43

3.3.5.3	Condições de Reação e Planejamento de Análises	43
4.	Resultados e Discussão	45
4.1	Caracterização dos Materiais	45
4.1.1	Difratometria de Raios-X de Pó	45
4.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho (IRS).....	49
4.1.3	Análise Elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	53
4.1.4	Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR)	55
4.1.5	Espectroscopia Fotoacústica (PAS).....	61
4.1.6	Análise de Área Superficial BET (Superfície Específica)	67
4.2	Análise dos Produtos de Reação	67
4.2.1	Análise de Gases por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	67
4.2.2	Cromatografia Gasosa (CG)	74
4.2.3	Análise de Gases por Célula Eletroquímica	75
4.2.3.1	Testes de Conversão de CO com Metalossilicatos Cr-ZSM-5.....	75
4.2.3.2	Testes de Conversão de CO e (CO + NO) com Sílica Funcionalizada.....	76
5.	Conclusões	82
6.	Perspectivas	83
7.	Referências Bibliográficas	85
ANEXOS.	88

Lista de Abreviaturas

- AAS – Espectrometria de Absorção Atômica.
- BET – Isotermas de Adsorção de Brunauer, Emmett e Teller.
- DRS – Espectroscopia de Refletância Difusa.
- DRX – Difração de Raios-X (ou XRD).
- DTA – Análise Térmica Diferencial.
- EPA – Environmental Protection Agency (EUA)
- EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica.
- EXAFS – Absorção de Raios-X de Estrutura Hiperfina.
- FID – Detector de Ionização de Chama.
- FRX – Fluorescência de Raios-X.
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.
- GC – Cromatografia Gasosa.
- HDPE – Polietileno de Alta Densidade.
- IR – Espectroscopia de Infravermelho.
- LOM – Laboratório de Organometálicos – Bloco: I / Unicamp.
- MFI – Mobil Five.
- NMR-MAS – Ressonância Magnética Nuclear com Ângulo Mágico.
- PAS – Espectroscopia Fotoacústica.
- RS – Espectroscopia Raman.
- SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura.
- SSM – Sílica com Superfície Modificada (denominação/ amostras: SF-1 e SF-2).
- TCD – Detector de Condutividade Térmica.
- TOF – Frequência de Turnover = $n_{\text{produtos}} / n_{\text{catalisador}} \cdot S$
- TON – Número de Turnover = $n_{\text{produtos}} / n_{\text{catalisador}} (n_{\text{CO}_2} / n_{\text{Cr}_{\text{cat.}}})$.
- TPA – Cátion Tetrapropilamônio.
- TPR – Redução à Temperatura Programada.
- TR - Tempo de Retenção (Cromatografia).
- XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (ESCA).
- ZSM – Zeolitic Sieve by Mobil (amostras de Cr-ZSM5: ZS-1, ZF-2 e ZP-3).

Lista de Tabelas

01 – Série de reações de Bowen – Seqüência de gênese cristalina	2
02 – Superfície de óxidos de cromo em diferentes suportes hidratados	16
03 – Dados do planejamento estatístico Simplex	28
04 – Programação de reações no Método Simplex.....	29
05 – Intensidade relativa dos sinais de DRX (padrão X amostras).....	48
06 – Análise elementar de metais cromo e zircônio nos metalossilicatos	53
07 – Dados da análise de área superficial BET	67
08 – Dados para construção de curva padrão de CO	68
09 – Dados para construção de curva padrão de CO ₂	69
10 – Testes de conversão de CO com Cr-ZSM-5 (ZS-1)	75
11 – Ensaio de conversão de CO a CO ₂ com SF-2	76
12 – Conversão da mistura (CO + NO) com SF-2	78

Lista de Figuras

01 – Cadeias da silicalite / ZSM-5 - MFI	5
02 – Diagrama de crômio – especiação em função do pH e potencial a 298 K.....	13
03 – Espécie cromato ancorada em alumina.....	17
04 – Vibrações identificadas no espectro IR dos aluminossilicatos zeolíticos	34
05 – Sistema de reação.....	41
06 – Reator de vidro pirex microcatalíticos.....	42
07 – Difrátogramas de metalossilicatos	46
08 – Difrátograma de raios-X de ZS-1	47
09 – Difrátograma de raios-X de ZF-2	47
10 – Difrátograma de raios-X de ZP-3.....	48
11 – Espectros IR de a) Fe-ZSM-5 e b) Cr-ZSM-5 recém sintetizados	49
12 – a) ZS-1 recém sintetizado; b) ZF-2 após reação	51
13 – a) ZP-3 recém sintetizado; b) ZP-3 após reação	52
14 – Análise elementar do espelhamento do reator microcatalítico	54
15 – Espectro de EPR em banda X, à temperatura ambiente, de uma amostra de cromiossilicato recém preparada.....	57
16 – Espectro de EPR de cromiossilicato: original; lavado e calcinado; e recalcinado .	58
17 – Espectro de EPR, à temperatura ambiente, de cromiossilicatos recém preparados e calcinados.....	60
18 – Espectro de EPR do cromiossilicato calcinado após a reação de conversão de CO a CO ₂	60
19 – Espectro fotoacústico das espécies Cr(III) e Cr(VI) em cromiossilicatos recém preparados e calcinados	62
20 – Espectro PAS de amostra de cromiossilicato: recém preparada; calcinada; e após a reação CO a CO ₂	63
21 – Espectros de PAS para uma amostra de cromiossilicato recém preparada e lavada	64
22 – Espectro de PAS de cromiossilicato após oxidação enérgica	65
23 – Espectro PAS para cromiossilicato recém preparado (ZF-2).....	66

24 – Espectro PAS para cromiossilicato recém preparado (ZP-3)	66
25 – Reta que expressa $P_{CO} \times A_{2170}$	69
26 – Reta que expressa $P_{CO2} \times A_{2358,8}$	70
27 – Espectros de FTIR dos gases efluentes / Cr-ZSM5 (ZS-1)	72
28 – Espectros de FTIR dos gases efluentes / Cr-SSM (SF-1)	73
29 – Cromatograma de gases efluentes / Cr-ZSM5 (ZS-1)	74
30 – Conversão de CO por Cr-SSM (SF-2) de 401-587 K	77
31 – Conversão de CO por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 373 K	77
32 – Conversão de CO por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 398 K	78
33 – Conversão de CO + NO, sem ar, por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 573 K	79
34 – Conversão de CO + NO, sem ar, por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 673 K	79
35 – Conversão de CO + NO, sem ar, por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 773 K	80
36 – Reação de conversão de CO com Cr-SSM (SF-2) com três variáveis	80

1. Introdução

1.1 Metalossilicatos

Aproximadamente 95% da superfície de nosso planeta denominada crosta terrestre é constituída por minerais do grupo dos silicatos, aluminossilicatos ou sílica. Estes materiais são constituintes das rochas, areias e seus subprodutos, as argilas e solos¹.

O elemento silício só perde em abundância para o oxigênio; mas se considerarmos o conjunto destes dois citados, acrescidos de alumínio teremos reunido 81% de nossa crosta planetária.

Na formação da Terra, quando houve o seu resfriamento, os silicatos cristalizaram e flutuaram na região superficial devido a sua baixa densidade relativa.

N.L. Bowen, apud¹, resumiu a seqüência da gênese cristalina durante o resfriamento terrestre:

- a) Silicatos mais simples cristalizaram primeiro.
- b) Grupos hidroxila apareceram nos últimos minerais e o elemento flúor poderia tê-los substituído.
- c) Substituições isomórficas ocorreram por último, como a do alumínio trocando com o silício.
- d) Granito foi formado e constituído por ortoclásio, muscovita e quartzo, cujo último componente destes três, seria o mais recente, nesta ordem.
- e) Silicatos reduziram de tamanho (“encolhimento”) e se romperam com a queda de temperatura do magma; a solução ainda quente o suficiente fluiu através de fendas e falhas até sítios mais frios e de menor pressão, onde houve a precipitação com posterior combinação com enxofre, que gerou veios de sulfetos.

Na visão de Bowen formaram-se os seguintes minerais, em ordem do mais antigo para o mais recente conforme tabela 01, a seguir.

Tabela 1 – Série de reações de Bowen – Sequência de gênese cristalina.

Olivina	$M^{II}_2SiO_4$
Piroxênios	$M^{II}_2(SiO_3)_2$
Anfibólios	$M^{II}_7(Al, Si)_4O_{11} \cdot (OH)_2$
Micas (tipo Biotita)	$(K, H)_2(Mg, Fe^{II})_2(Al, Fe^{III})_2(SiO_4)_3$
Feldspatos (tipo ortoclásio)	$KAlSi_3O_8$
Micas (tipo Muscovita)	$KAl_2(AlSi_3O_{10}) \cdot (OH)_2$
Quartzo	SiO_2
Zeólitos	$Na_2(Al_2Si_3O_{10})2H_2O$

Os silicatos tiveram grande parte de suas propriedades desvendadas após os estudos estruturais por cristalografia de raios X.

Com a diferença de eletronegatividades (de Pauling) entre o oxigênio e o silício na ordem de 1,7, isto significa que as ligações seriam próximas de 50% para interação iônica e 50% covalentes.

A relação de raios de 0,29 entre Si^{4+} e O^{2-} sugere que o silício possui quatro átomos de oxigênio como vizinhos, localizados nos vértices de um tetraedro. Isto também poderia ser previsto utilizando-se os subníveis 3s e 3p do silício para formação das ligações.

Portanto os silicatos são constituídos por unidades tetraédricas de $(SiO_4)^{4-}$.

O tetraedro de $(SiO_4)^{4-}$ pode existir como unidade discreta ou sofreria polimerização compartilhando os vértices, que são átomos de oxigênio.

Os átomos de oxigênio se encontram empacotados numa proporção de média a densa. O retículo cristalino de empacotamento compacto possui interstícios tetraédricos e octaédricos. Assim dependendo de seu tamanho, íons metálicos podem ocupar um ou ambos ambientes intersticiais. O íon Alumínio que junto com o silício e o oxigênio são os mais abundantes em nosso planeta, podem ocupar os dois ambientes cristalinos¹.

Deste modo o íon alumínio poderia tanto substituir um metal no silicato, como o próprio silício da estrutura. Isto vem a se tornar particularmente importante na formação dos aluminossilicatos¹.

A afinidade entre o alumínio e o silício na formação de silicatos é notável. As combinações seriam desde silicatos mais simples, como granadas, aos silicatos cíclicos, como berilo, ou encadeados, como espodumênio, lamelares, como caolinita e pirofilita; várias micas, como flogopita e mica negra (biotita), e ainda os silicatos tridimensionais como: feldspatos, zeólitos e ultramares¹.

Os primeiros metalossilicatos estudados tiveram como pesquisadores Weigel e Steinhoff² nos anos 20.

R.M. Barrer e seu colaboradores³ estudaram a desorção e síntese destes materiais a partir dos anos 30.

Breck e associados, apud³, atuaram na área de sínteses destes minerais desde os anos finais da década de 40 e até início dos anos 50 nos laboratórios da Corporação Union Carbide³.

R.M. Milton da Linde Division da Union Carbide, pesquisou novos materiais para atuar de forma catalítica na purificação do ar, registrando em 1959 a patente norte-americana nº 2.882.243, que culminou com a comercialização dos aluminossilicatos de estrutura zeolítica sintéticos denominados A e X. Esses novos zeólitos, possuíam como característica principal o alto teor de alumínio. A presença do alumínio gerava os sítios ácidos, fundamentais para a atividade catalítica, devido à presença dos sítios $(\text{AlO}_4)^{-5}$. A acidez tanto pode ser gerada por troca iônica seguida de tratamento térmico podendo ser de Brønsted e/ou Lewis. Uma grande quantidade de alumínio na estrutura provoca a hidrofiliabilidade do material e os sítios negativos desta forma necessitavam de contra-íons, para neutralização da estrutura, que seria a situação do aluminossilicato recém sintetizado^{3,4,8}.

Durante as duas décadas seguintes foram preparadas várias dezenas de zeólitos sintéticos, tais como o aluminossilicato zeolítico denominado Y, que possuía alto teor de silício (alta razão silício-alumínio). A mordenita que foi comercializada sob o nome de *Zeolon*, e o zeólito X da Mobil que tinha finalidade de craqueamento de petróleo entre outros processos. Com um maior destaque para a área de pesquisa catalítica, foram registradas as patentes estado-unidenses de R.J. Argauer e G.R. Landolt de 1972 e a de P. Chu de 1973, que apresentavam respectivamente os novos materiais sintéticos

denominados ZSM-5 e ZSM-11, preparados também nos laboratórios da Mobil. Esses novos materiais possuíam poros médios, da ordem de 5,5Å¹⁶.

Este foi um grande acontecimento no meio científico, pois se tratava da síntese de um material de notável estrutura, sem a correspondência com qualquer material natural conhecido.

Esta nova concepção de síntese utilizava os direcionadores orgânicos ou *templates* que consistiam em amins ou sais e hidróxidos quaternários de amônio, cujas dimensões moleculares se prestavam como um molde para “esculpir” a dimensão de poros do arcabouço estrutural zeolítico. A idéia original do uso destes direcionadores orgânicos surgiu com o trabalho de R.M. Barrer e P.J. Denny¹⁴. Também foram Barrer e Milton que inovaram criando uma nova concepção de síntese que utilizava géis de aluminossilicatos alcalinos muito reativos e uma cristalização meta-estável, sob condições de pressão e temperatura pouco enérgicas.

A possibilidade de arquitetar os diâmetros de poros permitiu o planejamento de síntese com vistas à admissão de moléculas aos poros e canais da estrutura de forma controlada, e o seu acesso aos sítios ativos do catalisador pelos reagentes.

Em 1978 surgiram descobertas de impacto, sendo a primeira o artigo de E.M. Flanigen e colaboradores¹⁵, com um material totalmente desaluminado, que recebeu a denominação de *Silicalite*, cuja fórmula estrutural seria: $(\text{TPA})_2\text{O} \cdot 48\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $4\text{TPAOH} \cdot 96\text{SiO}_4$. Nesta preparação foram utilizados os mesmos direcionadores orgânicos que antes haviam sido utilizados nos trabalhos de Barrer e Denny, Argauer, Landolt e Chu, anteriormente citados¹⁴⁻¹⁶.

Devido ao material ser altamente silícico, foram constatadas as seguintes propriedades: hidrofobicidade, organofilicidade, a presença de sistema estrutural ortorrômbico com grupo espacial Pnma e poros de diâmetro médio de 5,5Å; existia ainda um sistema de canais duplos interceptados. O material apresentava neutralidade elétrica, o que dispensava a necessidade de cátions de compensação, e poderia ter boa aplicação para a descontaminação de água de substâncias orgânicas. O mecanismo de formação de seus cristalitos era o da clatração de Sílica com o cátion tetrapropilamônio, descrito por R.M. Barrer^{3,14}.

G.T. Kokotailo et al⁹ relataram a descrição estrutural do zeólito sintético denominado ZSM-5, verificando que o material seria isoestrutural com a *Silicalite* descrita por Edith M. Flanigen e seus associados. Confirmou o sistema duplo de canais sendo um sinusoidal (em zig-zag) e outro simples. A cela unitária foi descrita, $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{(96-n)}\cdot\sim 16\text{H}_2\text{O}$ (típico $n = 3$ e $n < 27$).

As unidades estruturais primárias básicas da ZSM-5 e *Silicalite* eram as mesmas: configuração do tipo pentasil, conforme figura 01.

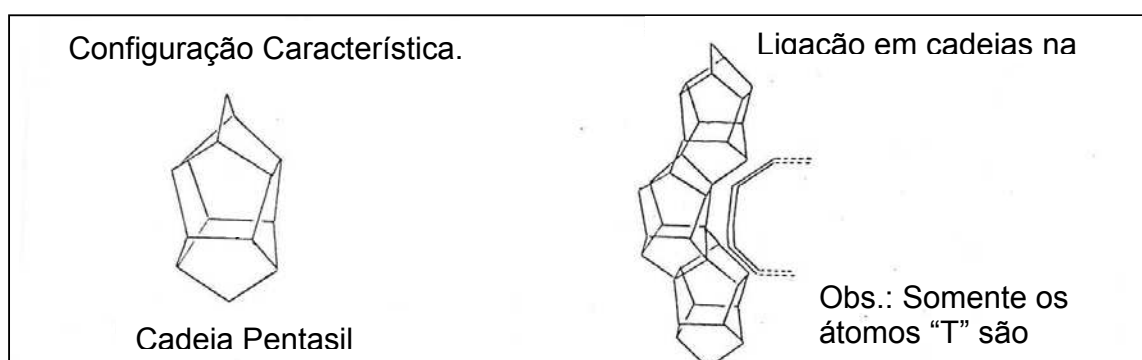


Figura 01 – Cadeias da Silicalite / ZSM-5 / MFI

Os autores Kokotailo, Lawton e Meier⁹, também vieram a descrever a estrutura do ZSM-11, muito semelhante ao ZSM-5 com o sistema de anel de 10 membros com poros médios de $5,5\text{\AA}$, mas com o grupo espacial diferente, $I4m2$, além do sistema tetragonal (contra o ortorrômbico do ZSM-5) que davam ao ZSM-11 um sistema de canais de formato simples (sem o zig-zag do outro aluminossilicato).

Com o grande número de variáveis envolvendo as sínteses dos aluminossilicatos sendo dominadas e operacionalizadas pelos pesquisadores, nos efeitos causados à arquitetura do arcabouço estrutural, os anos finais da década de 70 até o presente, vieram produzir a eclosão de milhares de patentes, no campo dos novos materiais.

Só a mudança de relações Si/Al nestes materiais propiciou algumas centenas de novidades, como os zeólitos L e T^{4,9}.

Surgiram zeólitos com poros grandes ($6,0$ a $9,0\text{\AA}$) e sistema de anéis de 12 membros, como β e Ω ; também outros com anéis de 18 membros e poros extragrandes ($9,0$ a $12,0\text{\AA}$), como MCM-9 e VPI-5.

A substituição de Si ou Al nos tetraedros TO_4 , por outros elementos tetravalentes ou trivalentes, como Si por germânio e/ou Al por gálio, boro e outros, mesmo ao se tratar de material já descrito e conhecido conduziria a um material de propriedades totalmente diferenciadas, dada a síntese em um ambiente químico diverso do relatado^{4,9}.

A associação de um zeólito com átomos de fósforo, por exemplo, levou a preparação dos aluminofosfatos, denominados ALPO, em trabalho relatado por S.T. Wilson et al^{4,9}. Com razão Al/P igual a unidade, gerou uma estrutura neutra que dispensava a existência de cátions de compensação.

A incorporação de silício e uma razão ligeiramente maior que um, para Al/P, gerou os silicoaluminofosfatos, chamados SAPO, registrado por B.M. Lok e outros^{4,9}.

E.M. Flanigen e seus colaboradores buscaram a incorporação de metais àquelas estruturas de nome ALPO e SAPO, resultando respectivamente nas denominações: metaloaluminofosfatos, MAPO e metalossilicoaluminofosfatos, MAPSO^{3,4,9}.

Os rumos que se tem tomado para este vasto campo de pesquisa, têm sido variados, mas recentemente os artigos e patentes tem se ocupado com substituições do alumínio nos aluminossilicatos por Fe, Cr, V, Ti, Zr, Co entre outros⁴. Os esforços em caracterização destes materiais vêm consumindo quase uma década. Estas sínteses de extrema complexidade trazem o problema da difícil reprodutibilidade, porisso alguns processos têm explorado o uso de sementes (nucleação) na geração de novos cristalitos.

O uso destes aluminossilicatos como catalisadores foi aplicado principalmente na indústria do petróleo desde 1962, em craqueamento, hidrocraqueamento (transformação de frações mais leves em combustível de aviação e óleo diesel), hidrogenação e desidrogenação, selectoforming (transformação de n-alcanos em gasolina aromática de qualidade e GLP), dewaxing (que permite a melhoria de propriedades lubrificantes de óleos, sob baixas temperaturas a custo reduzido), produção de p-xileno (indústria têxtil), produção de etilbenzeno, desproporcionamento de tolueno, e conversão de álcoois em hidrocarbonetos. E não é só, pois a cada dia uma nova aplicação é descrita, tais como: desalcoolização de cervejas, descafeinação de café, tratamento de ar, água, esgotos, rejeitos radioativos e outras^{4,5,9}.

1.2 Zeólitos

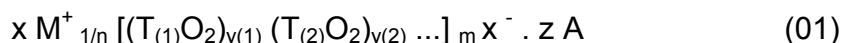
No meio do século XVIII, A.F. Cronstedt descobriu a estilbita, primeiro zeólito natural, apud³.

O termo *zeólito* foi utilizado inicialmente para nomear uma família de minerais naturais, com capacidade de realizar trocas iônicas e a desorção reversível de água. Esta última propriedade originou o nome genérico zeólito, cuja etimologia derivada do grego significa pedra que ferve⁴. A entrada de água na estrutura porosa de grande superfície disponível e altamente higroscópica vem obrigar a saída abrupta do ar, e o ruído provocado pelo fenômeno foi associado com a “fervura”. Também a intumescência destes minerais quando submetidos ao aquecimento, foi apontado como a “fervura”, que deu origem ao seu nome.

Atualmente tal termo compreende um grande número de minerais naturais e sintéticos, contendo um arcabouço estrutural comum.

Estes minerais apresentam um esqueleto cristalino e tridimensional de tetraedros TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co}$ e outros) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. Esta estrutura exhibe canais e cavidades de dimensões moleculares, onde podem existir contra-íons, água e outros adsorbatos⁶. A microporosidade dos zeólitos permite uma grande superfície interna, comparada à externa e os seus poros abertos transferem matéria com o meio em que se encontram. Estas trocas de matéria são limitadas pelo diâmetro de poro dos zeólitos, que vão restringir o ingresso, o trânsito⁷ e a saída destas moléculas^{8,9}.

A célula unitária do zeólito pode ser descrita pela expressão 01:



sendo: M: um cátion de valência n ($x > 0$).

T: $\text{T}_{(1)}, \text{T}_{(2)}, \dots$ elementos do esqueleto (Si, Al).

A: água, pares iônicos ($z > 0$).

Com relação ao tamanho dos poros (Å), os zeólitos podem ser classificados em: extras grandes, grandes, medianos e pequenos, respectivamente aos diâmetros de poros, a.) > 9,0; b.) 6,0 a 9,0; c.) 5,0 a 6,0; d.) 3,0 a 5,0.

Os grupos “TO₄” são constituídos de [SiO₄]⁻⁴ ou de [AlO₄]⁻⁵ e o alumínio por ser trivalente, induz uma carga negativa na estrutura, que por sua vez são neutralizadas pelos contra-íons. Estes cátions juntamente com moléculas de água, ocupam o espaço dos poros e canais zeolíticos intracristalinos¹⁰.

A célula unitária, então poderia ser escrita conforme a expressão 02:



Onde a soma (x + y), indica o número de tetraedros por cela unitária¹¹.

Uma importante regra foi determinada por W. Loewenstein¹², estabelecendo que não deve existir grande quantidade de alumínio diante do silício num zeólito, ou seja, não haveriam ligações [O - Al - O], utilizando oxigênios de dois átomos “T”. Isto ficou proposto como: devemos ter em uma estrutura zeolítica, a quantidade de átomos de silício, maior ou igual a duas vezes a quantidade de alumínio¹².

Até os anos 50 os pesquisadores destes minerais buscavam quase que só reproduzir estruturas zeolíticas naturais, que naquela época mal chegavam a trinta variedades¹³. Com o início da utilização dos direcionadores orgânicos¹⁴ uma arquitetura de estruturas zeolíticas se tornou possível, inclusive com a preparação de materiais que não tinham uma correspondência na natureza.

A descoberta da *Silicalite*¹⁵ praticamente desaluminada e isoestrutural com a ZSM-5¹⁶, mudaram drasticamente o rumo das sínteses, com forte incremento no número de publicações e patentes.

Podemos enumerar as vantagens deste material¹⁷, como; a) sua alta densidade de sítios catalíticos; da ordem de dez elevado a décima oitava potência (10¹⁸) por cm³. b) A homogeneidade da presença dos sítios ativos por toda a superfície zeolítica (provado por raios X). c) Propriedades de peneira molecular, sendo um catalisador seletivo de: reagentes, substâncias no estado de transição e produtos¹⁷. d) Campo elétrico regulável, como por exemplo, no caso Ce(III)-Z, com alta razão Si/Al, cria um

alto gradiente de campo elétrico que pode até ionizar, ou ativar a molécula adsorvida, contribuindo com o processo catalítico¹⁸. (calculado pelo método CNDO/2 modificado). e) Presença de sítios para espécies ocluídas e/ou enxertadas, que permite a suportação de metais no denominado processo de heterogeneizar catalisadores homogêneos ou então estabilizar os complexos ocluídos⁵.

O final dos anos 70 proporcionou artigos com discussões de mecanismos de reação envolvendo ZSM-5, na conversão de metanol, etanol, vários aldeídos e ésteres, produzindo hidrocarbonetos notadamente na faixa de C₃ a C₉, com grande variedade: lineares, ramificados e aromáticos. Os mecanismos propostos ligavam íons carb nios com o zeólito para efetuar a homologação das cadeias; e também foi sugerida a formação de um composto intermediário do tipo il dio para formação de éteres superiores¹⁹.

1.3 Oxidações Catalíticas com Crômio e Cromioossilicatos²⁰

Alterar a velocidade de reações utilizando pequenas quantidades de determinadas substâncias é um conhecimento intuitivo adquirido há muitos séculos. Exemplo disto é a fermentação alcoólica e acética.

Durante a Idade Média, foi possível relacionar o conceito operacional de pedra filosofal com o de catalisador. Os alquimistas preparavam éter sulfúrico, tratando álcool com ácido sulfúrico.

Em meados do século XVII, Roebuck et al prepararam o ácido sulfúrico pelo método das câmaras de chumbo, que consistia na oxidação de SO₂  mido com ar e N_xO_y.

Em 1834 foi registrada a primeira patente de catalisadores, no processo de produção de SO₂ pela oxidação de enxofre catalisada por platina. Neste mesmo ano Mitscherlich produziu continuamente o éter sulfúrico, via álcool e H₂SO₄, sendo o primeiro a tentar sistematizar e definir os fen menos de contato.

J.J. Berzelius em 1836 em um relatório sobre o trabalho de Mitscherlich escreveu sobre a essência do que ele denominou de força catalítica e catálise, palavras até então inéditas na literatura científica.

Williamson concentrou-se em esterificações em 1850. Pasteur dez anos depois estudou reações envolvendo microorganismos.

O primeiro processo catalítico aplicado industrialmente, foi estabelecido por Deacon e Hunter em 1868 e consistia na produção de cloro via cloridreto e ar, utilizando o CuCl_2 como catalisador.

W. Ostwald em 1895 observou diversos processos e concluiu que o catalisador alterava a velocidade das reações, sem mudar a composição do equilíbrio. Existia uma crença que apenas metais nobres eram funcionais para a catálise. Sabatier em 1895 conseguiu hidrogenar hidrocarbonetos utilizando o Níquel.

Em 1900 Ipatieff, introduziu a pressão em catálises, com a hidrogenação de óleos vegetais. Um ano depois W. Ostwald tentou definir o catalisador como uma substância que alterava a velocidade das reações sem aparecer nos produtos finais.

Fritz Haber em 1909 preparou a amônia em laboratório e depois Carl Bosch da empresa BASF, produziu o amoníaco em escala industrial a partir de 1914.

Langmuir (1916), Freundlich (1923) e Taylor (1934), estudaram os fenômenos de adsorção ligados aos processos catalíticos.

Uma revolução industrial ocorreu em 1930 no campo da catálise, quando o carvão foi substituído como matéria prima da indústria e surgiram os trabalhos de Ipatieff e Pines, com os primeiros processos baseados no petróleo.

Em 1938 surgiu o ensaio de adsorção do nitrogênio líquido sobre materiais catalíticos por Brunauer, Emmett e Teller, que determinava com precisão e reprodutibilidade, a área superficial daqueles materiais. Não existiam até então ferramentas reprodutíveis para caracterizar fisicamente os catalisadores; hoje conhecemos estes dados como: isotermas de adsorção B.E.T.

Somente em 1964 surgiram os processos de craqueamento do petróleo com a utilização de peneiras moleculares.

1.3.1 Oxidações com Crômio Suportado

Utilizado amplamente nos últimos 60 anos, o metal crômio (principalmente no estado de oxidação III) em meio homogêneo, foi investigado em processos que aceleravam reações de oxidação de metilenos benzílicos e grupos metil, produzindo as cetonas e ácidos correspondentes em altas temperaturas sob fluxo de oxigênio²¹.

Comunicações dos anos 40 mostraram que óxidos de diversos metais poderiam ser utilizados em conjunto, sendo que alguns tinham comportamento de coadjuvante nas oxidações. Aditivos inertes em pó como o carbonato de cálcio, também promovia aumento de atividade, apud²¹.

A aplicação de crômio hexavalente, na forma salina combinado com um doador de oxigênio, vai levar a publicação de C.R. Barreswil, apud²¹, relatando o desenvolvimento de uma cor azul quando o peróxido de hidrogênio era adicionado a uma solução ácida de dicromato de potássio. Anos mais tarde esta coloração recebeu a denominação de “azul do ácido percrômico”. A controvérsia criada para explicar a estrutura responsável pela cor durou mais de um século, e foi resolvida por Evans, apud²¹, com $(O_2)_2Cr=O$ que continha dois grupos peróxidos, e foi isolado com o uso de uma base de Lewis.

Desde esta descoberta até o presente, a mistura $Cr(VI)/H_2O_2$, têm sido utilizada em oxidações estequiométricas e também sob condições catalíticas, apud²¹.

A quimissorção do oxigênio aos centros metálicos dos catalisadores heterogêneos, foi ampliada com a utilização de aditivos inertes em pó no papel de suportes que aperfeiçoavam o processo na conversão, seletividade ou turnover²².

Projetos atuais têm se pautado em suportar metais de transição em materiais inertes, como alternativas aos problemas relativos às reações homogêneas.

As vantagens da catálise heterogênea seriam²²: a) Facilidade em isolar o produto de reação, por processos simples; b) Rendimentos elevados nas conversões; c) Seletividade mais alta do que os processos equivalentes homogêneos; d) Prevenção da reoxidação, pelo catalisador atenuado; e) Maior vida útil do catalisador; f) Recuperação mais simples do material ativo com menores custos de processo.

Entre os metais de transição da série 3d o crômio possui particular importância, devido a variedade de seus estados de oxidação, números de coordenação e estrutura²³.

Elucidar as espécies de crômio em superfícies de óxidos inorgânicos é uma tarefa complexa que depende do seu comportamento no meio ambiente. Estas espécies podem ser originadas de fontes naturais ou colocadas no ambiente pelo homem (fontes antropogênicas, como águas residuais de curtumes de couro e eletrodeposição de metais); daí o material vai ficar susceptível a processos de óxido-redução, ou reações homogêneas e/ou heterogêneas²³.

O íon solúvel em água e de alta mobilidade, Cr(VI) altamente tóxico, contrasta com o Cr(III), bem menos móvel e assim de risco menor.

Catalisadores contendo crômio podem ser preparados por Cr_xO_y suportados em outros óxidos inorgânicos tais como: sílica, alumina e peneiras moleculares. Crômio em sílica, por exemplo, é o clássico Catalisador de Phillips para polimerização de etileno a pressões não muito elevadas. Outras importantes aplicações podem ser enumeradas, como: hidrogenações-desidrogenações, oxidações, isomerizações, aromatizações e conversão de NO_x ²⁴.

O conhecimento dos princípios básicos de soluções e do estado sólido na química do crômio vem representar o ponto inicial dos estudos, que irá compreender²³:

- a) Como o suporte vai influenciar na especiação do metal;
- b) Um conjunto de técnicas analíticas complementares tais como: DRS, RS, IR, XPS, TPR, EPR, EXAFS, DRX e AAS se tornam cada vez mais necessárias para esclarecer a química de superfície do Crômio;
- c) Os estados de oxidação do Cr podem ser quantificados por espectroscopia e
- d) Nas superfícies os íons de crômio tem mobilidade associada com atividade catalítica.

Os números de coordenação mais comuns para o Cr vão de 2 a 6; os estados de oxidação também exibem números de +2 a +6, além de estruturas variadas como cromatos, dicromatos, tricromatos e outras.

O Cr(VI) (d^0) exibe na maior parte dos compostos uma coordenação tetraédrica o que vai gerar polioxoânions. O Cr(III) (d^3) vai exibir o mais estável estado de oxidação e tem sido o mais pesquisado.

Os estados Cr(V) (d^1) e Cr(IV) (d^2) apresentam menor estabilidade, e o Cr(V) facilmente se desproporciona para Cr(III) e Cr(VI). O íon Cr(II) (d^4) é um forte redutor e sua estabilidade só irá prevalecer na ausência de oxigênio²³.

As espécies mais importantes em solução são VI, III e II; a espécie específica de Cr_xO_y pode existir dependendo do pH da solução, da concentração da espécie e do potencial de redução. Podem existir, por exemplo, em solução como: íon cromato (CrO_4^{2-}), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), hidrogenocromato (HCrO_4^-), dihidrogenocromato (H_2CrO_4), hidrogenodicromato (HCr_2O_7^-), tricromato ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) e tetracromato ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$). Sendo que as três últimas espécies, só podem ser detectadas em $\text{pH} < 0$ ou onde as concentrações de Cr(VI) venham exceder $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Poliânions acima de quatro átomos de Cr não foram detectados em solução²³.

Estas afirmações podem ser corroboradas num diagrama de potencial de redução versus pH de acordo com a figura 02.

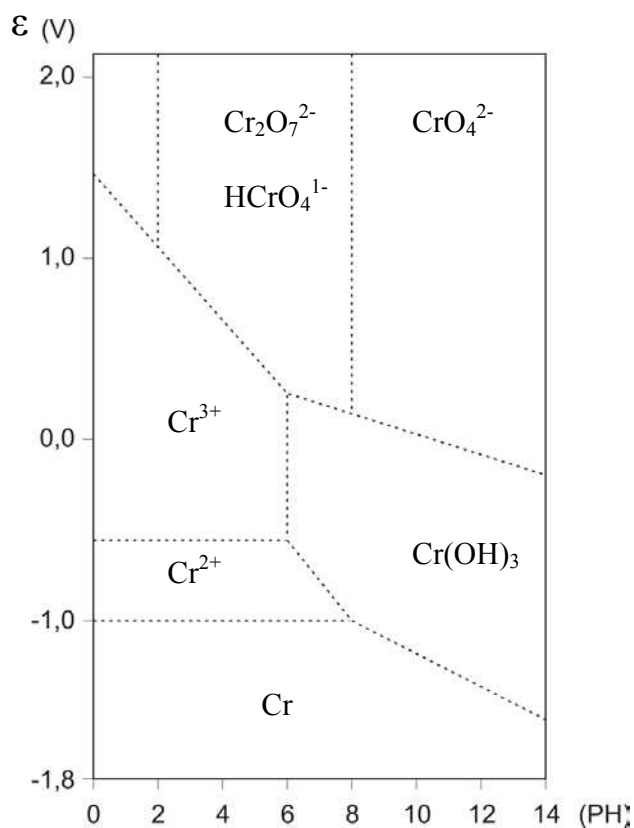
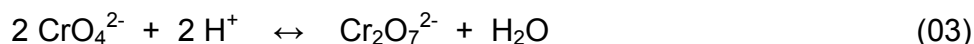


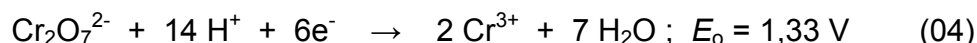
Figura 02 – Diagrama de crômio/ especiação em função do pH e potencial/298 K²³

Por exemplo, acima do pH = 8,0 somente o íon cromato exibe estabilidade; quando o pH decresce para uma região de pH = 2,0 a 6,0 o equilíbrio desloca-se para o dicromato, conforme reação 03:

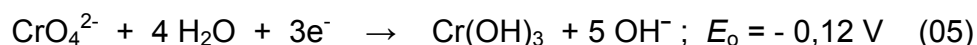


Em valores de pH mais baixos que isto, e meio mais concentrado íons tricromatos e tetracromatos vão ser formados. Resumindo, para valores bem pequenos de pH ou aumento de concentração no meio, irá aumentar as espécies de Cr_xO_y polimerizadas.

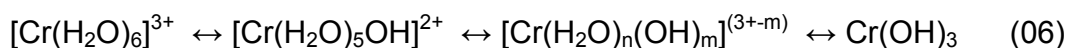
Espécies Cr(VI) apresentam-se como fortes oxidantes, mas o potencial de redução depende do pH. Em meio ácido, a reação envolvida seria a 04:



Em meio básico, o panorama seria outro:



Em solução ácida o Cr(III) sempre irá aparecer como íon octaédrico $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Com o aumento de pH a tendência seria a hidrólise com produção de complexo polinuclear contendo pontes de OH^- , que podemos observar na reação:



A instabilidade do cátion Cr(II) em solução dificultou seu estudo. Esta espécie vai aparecer em água como íon hexaquo octaédrico de alto spin²³.

No estado sólido os principais óxidos são: CrO_3 , CrO_2 e Cr_2O_3 , juntamente com, Cr_3O_8 , Cr_2O_5 e Cr_5O_{12} , de papel secundário.

O óxido vermelho ortorrômico CrO_3 é formado por cadeias de cantos compartilhados por tetraedros CrO_4 . Sob aquecimento irá ocorrer a perda de Oxigênios para gerar óxidos inferiores como o Cr_2O_3 de coloração verde.

O crômio é comumente encontrado em minerais, na forma de íons +6, +3 e +2 e os mais comuns contêm íons octaédricos distorcidos Cr(III) , como na cromita, rubi, muscovita e turmalina, que na maioria exibem cor verde²³.

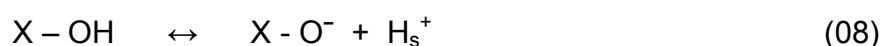
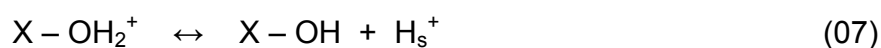
As caracterizações estruturais de íons de crômio suportados envolvem: a) Íons Cr isolados; b) Sobre-camadas bidimensionais de Cr_xO_y ; ou c) Cristalitos tridimensionais dos óxidos. Cada fase pode exibir simultaneamente diversas estruturas, e aí técnicas de caracterização investigam as quantidades de estados de oxidação.

Técnicas espectroscópicas mais utilizadas são: EPR, DRS, RS, IR e XPS²³.

1.3.2 Estrutura do Crômio nas Superfícies dos Suportes

A estrutura do crômio depositado sobre superfícies de óxidos inorgânicos amorfos depende fortemente das condições em que se encontram, quais sejam: hidratados, desidratados, oxidados e reduzidos; o tipo de composição do suporte também é importante. Entre vários suportes os mais relacionados com este trabalho são: SiO_2 , Al_2O_3 , $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, e ZrO_2 .

No caso de ambiente reacional hidratado, a superfície do óxido amorfo exibe uma capa de um fino filme de água, e a população de hidroxilas fica dependente do pH das reações de equilíbrio, como visto a seguir:



Onde $X = \text{Si, Al, ou Zr}$ (ou também, Ti, Mg, Nb, ou Sn); H_s^+ = próton na superfície; H^+ = próton da solução, respectivamente; $K_1 = ([\text{X-OH}].[\text{H}_s^+]) / [\text{X-OH}_2^+]$; $K_2 = ([\text{X-O}^-].[\text{H}_s^+]) / [\text{X-OH}]$ e o ponto isoelétrico, PIE, igual a $(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) / 2$, que representa o pH em que a superfície do óxido vai apresentar carga zero^{23,26}. Este valor de PIE pode ser determinado por titulação potenciométrica²⁶. Quanto menor o valor do PIE do óxido, mais as reações estão deslocadas para policromatos. Um valor elevado de $[\text{H}^+]$ favorece os equilíbrios, formando mais Cr_2O_7 e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ referentes às reações 05 e 06 citadas.

PIE depende da concentração e tipo de óxido, como mostrado na tabela 02.

Tabela 2 - Superfície de Óxidos de Crômio em diferentes suportes hidratados²⁵.

ÓXIDO	PIE	Cr_xO_y com baixa carga de Cr	Cr_xO_y com alta carga de Cr
Al_2O_3	8,9	cromato	cromato
ZrO_2	5,9	cromato	cromato e dicromato
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$	4,5	cromato e algum dicromato	dicromato e cromato
SiO_2	3,9	cromato e algum dicromato	tri-, dicromato, cromato
SiO_2	2,0	dicromato e algum cromato	tetra-, tri-, e dicromato

Medidas espectroscópicas nos suportes com baixo teor de Cr(VI) , confirmam os dados da tabela 02. Dados obtidos por DRS mostraram que a razão $\text{CrO}_4^{2-} / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ decresce com o aumento da razão Si / Al em sílica-aluminas. Experimentos de Raman mostraram cromatos em quase todos os suportes citados e policromatos em sílica.

Espécies de Cr(III) são de difícil discriminação por espectroscopia em superfícies hidratadas, mas o largo sinal isotrópico de ESR próximo de $g = 2,0$ e típicas absorções de DRS em 17.000 e 23.000 cm^{-1} , são indicativas da presença do complexo hidratado octaédrico de Cr(III) ²³.

Através de aquecimento ao ar moléculas de água adsorvidas no suporte, nas vizinhanças do crômio são removidas e os íons Cr(III) oxidados a Cr(VI) . As espécies

de óxido de cromo formadas então, não se decompõe em O_2 e Cr_2O_3 , como no caso dos compostos puros, ao menos para baixo teor de cromo. Mas o metal é ancorado na superfície por um processo de esterificação com os grupos hidroxila do óxido inorgânico, resultando na formação de espécies de Cr de superfície, conforme mostra a figura 03.

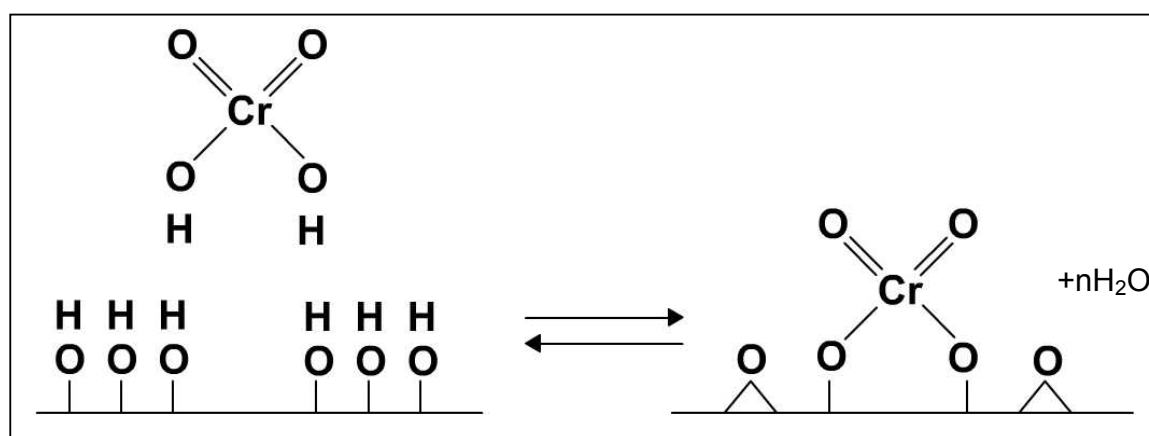


Figura 03 – Espécie Cromato Ancorada em Alumina²³.

Evidências deste ancoramento vêm da diversidade de técnicas como, IR, DRS, além de reações envolvendo CrO_2Cl_2 e sílica que produz HCl em sua reação reversa²³. As curvas exotérmicas de DTA ao redor de 523 K são atribuídas a esta reação de esterificação.

A estrutura do Cr(VI) ancorado é motivo de fortes discussões na literatura e diversas estruturas moleculares, desde o cromato até os policromatos são propostas. O modo de análise é a medição das variações da população dos grupos hidroxila, pois um cromato se ligaria a dois OH^- enquanto o dicromato utilizaria apenas um. Contudo estes estudos se revelaram muito contraditórios.

Técnicas que podem proporcionar uma informação direta sobre esta estrutura molecular são: DRS, RS, IR e EXAFS. Isto se verificou em catalisadores suportados em sílica, alumina, óxido de titânio, zircônia, óxido de nióbio e óxido de magnésio.

Para o sistema Cr/SiO₂ a superfície dominante das espécies de óxido de cromo detectada por RS e DRS é o cromato; pequenas quantidades de policromatos foram detectadas por DRS para alta concentração de cromo.

Na superfície de Cr_xO_y em alumina a espécie policromato é majoritária, indicada por RS e DRS, especialmente com alto teor de cromo.

Para o suporte zircônia, predominantemente teríamos policromato determinado por RS e IR (resultado similar para Ti_xO_y , e Nb_xO_y).

Existe o consenso de que em sílica a espécie cromato possui a estrutura dioxo, mas existe grande incerteza quanto à natureza das espécies policromato na superfície dos outros suportes²⁷.

Assim, a estrutura molecular dos óxidos de cromo são fortemente dependentes de propriedades da superfície do suporte, como a química da superfície das hidroxilas e a área superficial disponível.

A razão entre as superfícies cromato e policromato pode ser modulada, alterando, por exemplo, as propriedades da superfície ao combinar camadas de sílica com óxido de titânio. Estas variações podem ser bem sucedidas, com a variação da taxa Si/Al, e/ou com mudança no teor de cromo na superfície.

A formação de Cr_2O_3 pode ser estudada por DRS, ESR, RS e XRD numa superfície de sílica com alto teor de Cr, após calcinação. Técnicas de adsorção de N_2 e XPS são utilizadas para medir a dispersão do metal no suporte. Foi mostrado que a dispersão em sílica é mais baixa do que em alumina, através de medidas de adsorção de N_2 ²⁸.

Em resumo, clusters Cr(VI) , Cr(V) e Cr_2O_3 são formados em superfícies calcinadas, e suas quantidades relativas e geometria de coordenação dependem do tipo de suporte, composição, concentração de Cr e do tratamento térmico²³.

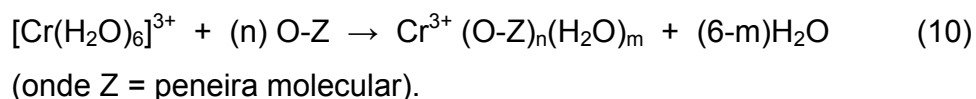
1.3.3 Estrutura do Cromo Suportado em Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares contendo cromo podem ser preparadas de três formas diferentes: a.) Por troca iônica, via solução aquosa contendo cromo ou no estado sólido pela utilização de um sal apropriado de cromo; b,) Por impregnação com solução de cromo; c.) Pela síntese hidrotérmica de uma peneira molecular na presença de diferentes sais de cromo.

A superfície química do cromo (II, III, V e VI) nas peneiras moleculares seria mais ou menos similar, sem a influência do teor do Cr, do tipo de imobilização, do tipo estrutural de peneira e composição química²³. Trabalho de Kuchеров et al²⁹ mostrou uma revisão de suas pesquisas sobre cromo incorporado a zeólitos com alto teor de silício.

Após a troca iônica e impregnação, os íons Cr(III) ou o Cr(II) se apresentam como complexos hexaquo nas cavidades e canais das peneiras moleculares. A técnica utilizada para esta informação é a DRS do material Cr(III)-Z recém preparado. A secagem deste material resultaria no decréscimo de força do campo ligante do íon complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, evidenciado pela região $>35.000\text{cm}^{-1}$ do espectro de DRS (deslocamento de bandas d-d). Esta queda ocorre devido a dois fenômenos: 1.) Remoção de água da segunda esfera de coordenação do íon Cr(III); e 2.) A substituição de uma (ou mais) molécula(s) de água da primeira esfera do íon Cr(III) por um ligante fraco, como por exemplo, o oxigênio da estrutura zeolítica.

Este processo pode ser esquematizado na seguinte equação:



A natureza e a localização do Cr(III) quando utilizada a via de troca iônica no estado sólido, não são bem conhecidas, contudo sabe-se que apreciável quantidade do metal se localiza na superfície externa da peneira molecular²³.

Através de calcinação os complexos hidratados: Cr(III) e Cr(II) são oxidados a cromato, dicromato ou policromato, Cr(VI), cátions cromila, Cr(V) e alguns clusters Cr_2O_3 . O cromato como espécie aniônica, pode ter o seu ancoramento somente explicado pela utilização de dois oxigênios da peneira molecular. Esta reação também poderia originar dois oxigênios extra estruturais^{23,44,47}, com grande similaridade com o mecanismo proposto para os suportes amorfo.

Trabalhos de Zecchina e colaboradores^{30,31} mostraram que os sítios com grupos hidroxilas dentro da peneira do tipo silicalite, poderiam reagir com ácido crômico para

dar cromato e/ou dicromato ancorados e isto ocorreria após processo de calcinação do Cr(III)-Z (preparado por troca iônica ou impregnação).

Podemos concluir que a química de superfície do crômio suportado em estruturas zeolíticas guarda grande similaridade com os fenômenos observados para os suportes amorfos, e os ambientes de coordenação e estados de oxidação revelados por análises espectroscópicas como ESR e IR.

O final dos anos 80 marcou o interesse pelas sínteses e caracterizações de peneiras moleculares contendo crômio incorporado e a maioria dos trabalhos iniciais enfocava a silicalite e o Cr-AlPO, depois denominado CrAPO_n.

As técnicas aplicadas para caracterização foram: XRD, SEM, DRS, EPR, NMR e IR.

O cerne da questão da incorporação do Cr seria se o Cr(III) realmente substituíra átomos no interior do arcabouço estrutural zeolítico e em qual extensão.

Substituições isomórficas requerem Cr(III) tetraédrico, o que é difícil, devido a alta energia de estabilização do campo cristalino dos complexos octaédricos Cr(III)²³.

No caso dos géis de Cr em silicalites, com pH básico de síntese os íons Cr(III) presentes aparecem polimerizados e coordenados octaédricamente como cromato, Cr(VI). Deste modo uma mesma química de soluções é aplicada à síntese de géis^{23,48}.

Durante e depois da síntese hidrotérmica o crômio estaria presente como Cr(III) de coordenação pseudo-octaédrica com o oxigênio. Isto foi mostrado com dados de DRS com duas bandas de absorção a 15.900 e 21800 cm⁻¹ e com EPR com $g = 2,0$ que são correspondentes ao íon coordenado octaédricamente e rodeado por seis oxigênios (para amostra de CrAPO-5 recém sintetizada); Apesar disto, um largo sinal positivo ao redor de $g = 4,0$ foi observado via EPR.

Então não se pode desconsiderar no trabalho de Cr-silicalite a possibilidade de substituição isomórfica⁴⁶. Neste mesmo sentido o dado $g = 4,0$ (EPR) para Cr(III) foi atribuído para coordenação pseudo-octaédrica, em materiais do tipo caolinita^{32,33}.

No caso da Cr-silicalite o Cr pode ser facilmente lavado do material cristalino, o que sugere fracas interações entre os íons e o suporte e alta solubilidade do Cr em fase aquosa^{44,47}. Contudo vários autores indicam a substituição isomórfica do Cr em peneiras moleculares^{34,35,44,46,47}.

Íons de crômio suportados mostraram reatividade com várias substâncias, com três principais tipos de interações: a.) Reações de óxido-redução; b.) Adsorção coordenativa; e c.) Hidrólises / Reações de condensação.

O primeiro e último tipos de interação acontecem com íons Cr(VI) e medidas de DRS em Cr/SiO₂ e Cr/Al₂O₃ mostram interações fracas com ácidos fracos, como: etanol e propanol e resultados como hidrólises e redução; bases fracas dão apenas redução²³. As reações de adsorção (quimissorção) ocorrem com Cr(V), Cr(III) e Cr(II), com moléculas de NH₃, éter, álcoois, CO e NO; estas reações foram intensamente investigadas por ESR, DRS e IR.

A conclusão seria que íons de Cr(III) suportados apresentam alta reatividade e facilidade para interagir com diferentes moléculas orgânicas ou inorgânicas sendo que estas propriedades tornam tais materiais excelentes catalisadores de oxidação, hidrogenação-desidrogenação, e reações de polimerização²³.

A oxidação de compostos orgânicos são pontos estratégicos tanto para sínteses inorgânicas como para as reações mais clássicas, que ocorrem em quantidades estequiométricas com sais de crômio hexavalente. Como estamos tratando de processo catalítico homogêneo, o uso do Cr(VI) que não pode ser regenerado traria inconvenientes, notadamente em escala industrial. Assim, o uso de um catalisador heterogêneo, no caso os íons de crômio suportados mudariam o panorama pela sua fácil regeneração e reciclagem, o que tem justificado o grande interesse dos pesquisadores.

Além disto, estes materiais têm sido investigados na remoção catalítica de NO, CO, e hidrocarbonetos halogenados, provenientes da queima de combustíveis fósseis.

Catalisadores contendo crômio suportado têm sido utilizados na oxidação de benzofenona e difenilmetano por Cr/Al₂O₃ ; etanol e metanol por Cr/SiO₂²³ . A oxidação de metanol a formaldeído tem sido muito investigada, e foi constatado que o Cr₂O₃ é inativo para catalisar esta reação, enquanto o Cr suportado apresenta atividade.

A reatividade da superfície do óxido de crômio por sítios de Cr por segundo, denominada frequência de turnover (TOF), em diferentes suportes, pode variar por um fator de mil vezes. As caracterizações mostraram que a superfície do Cr_xO_y em cada suporte seria a mesma. Deste modo, a variação da TOF não teria relação com

mudanças estruturais da superfície do óxido de cromo. Incorporando uma subcamada heterogênea no suporte como, por exemplo, adicionando uma camada de Ti_xO_y em SiO_2 , que provoca uma mudança na razão cromato/ policromato, isto não altera a TOF^{23,36}.

A enorme variação da TOF na reação de oxidação de metanol é devida a influência do suporte, que regula as propriedades redox das espécies superficiais de óxido de cromo. Foi proposta que tal diferença de reatividade está associada com a ligação ponte [Cr-O-] que geralmente reflete a redutibilidade do suporte. Existe uma relação com sítios ácidos de Lewis (alumina > óxido de nióbio) que produzem quantidade apreciável de produtos secundários como éter dimetílico. Quando estes sítios ácidos apresentam-se muito fracos, o subproduto é formiato de metila²³.

O catalisador CrAPO-5 demonstrou-se ativo para oxidações seletivas de alguns álcoois secundários, e utilizou-se como oxidante o oxigênio molecular ou hidroperóxido de terc-butila. A auto-oxidação de ciclohexano a ciclohexanona, utilizando o CrAPO-5 como catalisador heterogêneo para fase líquida foi relatada³⁴. De modo similar tetralina e indano foram seletivamente oxidados a 1-tetralona e 1-indanona respectivamente; nestas reações o Cr(VI) ancorado, como cromato, é apontado como o estado de oxidação ativo.

A redução catalítica seletiva tem sido usada para limpeza de emissões de NO_x de instalações de centrais elétricas, utilizando diversos materiais como V/TiO₂, Cr/Al₂O₃, cromo amorfo, Cr/TiO₂; levando-se em conta que os materiais com Cr suportado tem sido bem menos investigados, embora os resultados publicados revelaram uso de menores temperaturas e uma TOF mais elevada se comparada com V/TiO₂.

Catalisadores heterogêneos de Cromo também têm sido empregados na oxidação de hidrocarbonetos. Estudos comparativos dos sistemas V/SiO₂, Mo/SiO₂ e Cr/SiO₂ na oxidação do metano, revelaram a seguinte ordem de atividade: Cr > V > Mo. Neste caso o material com Cr, levou à total combustão do metano ao passo que os demais produziram grande quantidade de formaldeído. O material Cr/SiO₂ revelou-se ativo para oxidação de cloreto de metileno.

Devido ao enfoque do presente trabalho não se comentará as reações de hidrogenação-desidrogenação e polimerização, embora temas preciosos pelas aplicações industriais, tais como os catalisadores clássicos de Phillips para a polimerização do etileno (produção de HDPE) e de Houdry (para desidrogenação de alcanos), respectivamente Cr/SiO_2 e $\text{Cr/Al}_2\text{O}_3$.

O campo de aplicações técnicas destes materiais transcende atualmente a catálise heterogênea e avança sobre a área vital do controle da poluição ambiental³⁷.

2. Objetivos

Zeólitos que contêm metais de transição incorporados em sua estrutura e sílica com superfície modificada com óxidos de metais de transição têm potencial aplicação como catalisadores do tipo óxido-redução.

Numerosos estudos mostraram que materiais contendo ferro ou cobre atuam de modo efetivo em reações de oxidação e hidrogenação de uma variedade de substratos³⁸⁻⁴³. Um exemplo singular é a oxidação de CO por O₂, NO e NO₂, utilizando zeólitos FeY e Fe-mordenita como catalisadores^{42,43}.

Foram preparados no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (LOM), zeólitos inéditos do tipo ZSM5 contendo crômio incorporado em sua estrutura^{44,45}. Os íons Cr(III) se distribuem pelo zeólito ocupando pelo menos três diferentes sítios estruturais⁴⁶. A calcinação destes zeólitos em presença de oxigênio, provoca a oxidação dos íons localizados fora do esqueleto zeolítico de Cr(III) a Cr(VI)⁴⁷. A caracterização completa destes cromiossilicatos zeolíticos, foi publicada envolvendo técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Ressonância Magnética Nuclear com Ângulo Mágico (MAS-NMR) de ²⁹Si e ²⁷Al, Difração de Raios-X de Pó (PXRD), Espectroscopia no Infravermelho do Estado Sólido (MID-IR), Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Espectroscopia Fotoacústica (PAS)⁴⁸.

A sílica com superfície modificada por óxidos de metais de transição^{49,50}, é também um material promissor para reações de oxidação catalítica.

Catalisadores para converter gases poluentes são fundamentais no controle do meio ambiente. Embora motores automotivos disponham de gerenciamento eletrônico de injeção e queima de combustíveis, os veículos pesados ainda não possuem tais sistemas. As queimadas nas florestas e as chaminés industriais, sem controle, completam um quadro desolador para a atmosfera terrestre⁵¹.

Com abordagem na conversão de monóxido de carbono que é importante poluente gerado pela atividade humana, nas áreas comerciais e industriais pretendemos contribuir para o equilíbrio do ciclo do carbono em nosso planeta⁵².

Existe legislação específica para controle e planejamento para o gradual decréscimo nas emissões de poluentes⁵³. Leis e resoluções emanadas do Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Conama, devem ser operacionalizadas por órgãos estaduais como a Fundação Estadual de Meio Ambiente, FEAM, e a Cetesb. Esta última implantou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores, Proconve, e gradativamente pretendem implantar fiscalização pelos Centros de Inspeção Veiculares⁵⁴.

Deste modo, os objetivos principais deste trabalho consistem em a) Síntese dos materiais com potencial catalítico; b) Caracterização do material recém preparado por IR, DRX, FRX, EPR e PAS; c) Realização de reações de conversão de CO a CO₂ e de NO; d) Monitoramento de sítios estruturais por EPR e PAS após as reações; e) Regeneração de materiais já utilizados e análises por EPR e PAS; f) Teste de durabilidade com outro ciclo de reação. À medida que o material permanece ativo na conversão, continuam as análises de EPR e PAS após os novos ciclos de reação; e as regenerações se sucedem até que ocorra a perda de atividade catalítica.

As reações serão realizadas utilizando micro-reatores de vidro Pirex de contato variável⁵⁵, em leito fixo, sob fluxo, alimentação e temperatura variáveis⁵⁶.

Os gases efluentes, produtos das reações serão analisados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia Gasosa (GC) e Analisador de Gases com Célula Eletroquímica.

3. Parte Experimental

3.1 Reagentes Utilizados

- 3.1.1 Sílica gel – Kieselgel 60 (35-70 mesh) – Merck.
- 3.1.2 Dicromato de potássio – Vetec.
- 3.1.3 Brometo de tetrapropilamônio – Lancaster Synthesis.
- 3.1.4 Oxicloreto de zircônio octa-hidratado - Riedel-deHaen.
- 3.1.5 Ortossilicato de sódio – Reagen.
- 3.1.6 Fluoreto de amônio – Fluka.
- 3.1.7 Nitrato de crômio nona-hidratado - Vetec.
- 3.1.8 Ácido bórico - Malinkrodt.
- 3.1.9 Ácido nítrico - Reagen
- 3.1.10 Gases: monóxido de carbono, monóxido de nitrogênio e oxigênio puros, com padrão certificado do fabricante – White Martins.

3.2 Materiais Instrumentais Utilizados

- 3.2.1 Autoclaves de Aço com Camisa de Teflon – $V \approx 105$ mL.
- 3.2.2 Espectrofotômetro de Infra-vermelho (MID-IR) Varian.
- 3.2.3 Espectrofotômetro Bomem (FT-IR) MB100.
- 3.2.4 Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva) – EDX700 – Shimadzu.
- 3.2.5 Espectrômetro de Ressonância Paramagnética de Elétrons – Varian E-12 – 9,5 Ghz.
- 3.2.6 Espectrômetro Fotoacústico – montagem experimental constituída de Lâmpada de arco de xenônio (1000W) – Oriel Co., Modulador Mecânico - Princeton Applied Research; Monocromador de Varredura com grade de difração intercambiável – Jarrel Ash, Espelho, Lente de Quartzo, Cella fotoacústica / Microfone – Brüel & Kjaer e Amplificador Lock-in – Princeton Applied Research.

- 3.2.7 Difratorômetro de Raios X de Pó – (CuK α) - XRD 6000 – Shimadzu.
- 3.2.8 Cromatógrafo Gasoso – 5890-II com TCD e FID – Hewlett Packard.
- 3.2.9 Forno Tubular – QE 320D, Quimis, com Controlador Eletrônico de Temperatura e Microprocessador N 1000 – Novus-ECI.
- 3.2.10 Rotâmetros de Acrílico com Esfera de Aço – Key Instruments.
- 3.2.11 Reatores de Vidro Pirex Microcatalíticos – projetados e desenvolvidos em nosso laboratório – LOM – Bloco I - IQ.
- 3.2.12 Analisador de Superfície Específica BET – Flowsorb II – 2300.
- 3.2.13 Analisador de Gás Teste para CO (low) – 325-I, com limite de 2000 ppm e detetor tipo Célula Eletroquímica (ver anexo VIII, pág.105) (*).
- 3.2.14 Analisador de Gás Teste para CO – 325-M, limite: 4000 ppm (*).
- 3.2.15 Analisador de Gás Teste para NO – 325-I, limite 1000 ppm (*).

(*) = Estes equipamentos são todos certificados e qualificados pela TÜV Rheinland Brasil (empresa criada em 1872 na Alemanha e que certifica a EPA nos EUA) - Fontes: <http://www.tuvbrasil.com.br>. e Teste do Brasil.

3.3 Sínteses dos Catalisadores

3.3.1 Cromiossilicato Zeolítico – (Cr-Silicalite ou Cr-ZSM5)

Foi utilizado o procedimento estatístico (quimiométrico) denominado Simplex que é um planejamento e otimização de experimentos conforme Barros Neto et al⁵⁷. A aferição de um ponto ótimo de síntese viria em uma segunda etapa com o Método do Fatorial Fracionário.

Alguns parâmetros foram mantidos constantes, para que se pudessem explorar os efeitos de outros. Neste processo os parâmetros constantes foram: a) Natureza dos reagentes iniciais; b) Ordem de adição dos reagentes; c) Reatores de síntese (autoclaves); d) Quantidade de água na reação (3,2 mols); e) Quantidade de sílica (10,0 milimols / 18,0g de água) e f) Direcionador orgânico: brometo de tetrapropilamônio.

O Alumínio que irá aparecer em várias técnicas de caracterização tem o papel de impureza, daí a denominação de Cr-silicalite para os materiais que foram preparados. Como os catalisadores não são totalmente desaluminados, continuam sendo aluminossilicatos, de onde provém a denominação Cr-ZSM-5.

O planejamento Simplex foi desdobrado em dois níveis, o inferior denominado de zero (0) e o superior denominado um (1) conforme explicitado na tabela 03.

Tabela 3 – Dados do Planejamento Estatístico Simplex.

Variável	Tipo	Nível Inferior (0)	Nível Superior (1)
1	Temperatura de Reação	120°C	170°C
2	Tempo de Síntese	6 dias	13 dias
3	[H ₃ BO ₃] (átomos B/cela unitária)	2	4
4	[Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O] (átomosCr/c.u.)	4	6
5	[TPA-Br] (átomos / cela unitária)	4	5
6	[NH ₄ F] (átomos / cela unitária)	0,5	1
7	pH do meio	6	10

Estabelecidos estes dados, o gerenciamento das reações do Método Simplex, se colocou numa segunda tabela:

Tabela 4 – Programação de Reações no Método Simplex⁵⁷.

		Variáveis						
		1	2	3	4	5	6	7
Reações	1	0	0	0	0	0	0	0
	2	1	0	0	0	0	0	0
	3	0	1	0	0	0	0	0
	4	0	0	1	0	0	0	0
	5	0	0	0	1	0	0	0
	6	0	0	0	0	1	0	0
	7	0	0	0	0	0	1	0
	8	0	0	0	0	0	0	1

Cada cela unitária do Cr-ZSM5 que foi sintetizado tinha 96 tetraedros de Silício (átomos “T”), deste modo pudemos calcular as quantidades de massa de nosso interesse pela utilização da equação:

$$z \text{ B} + x \text{ Cr} + n \text{ Si} = 96 \text{ tetraedros} \quad (11)$$

Definidas as variáveis o procedimento seguido foi o de preparar uma mistura de ortossilicato de sódio, fluoreto de Amônio e brometo de tetrapropilamônio, respectivamente nesta sequência, observando-se o período de 30 minutos de envelhecimento entre cada adição. Após duas horas sob agitação, adicionou-se o sal de crômio e o ácido bórico em soluções aquosas de 4,0 mL. O sistema foi mantido a 343-353 K pelo período de 20 horas e a seguir inserido na autoclave de aço, para iniciar o tratamento hidrotérmico conforme o planejamento. O produto final foi então filtrado e lavado extensivamente com água destilada, até chegar ao pH neutro. Em seguida foi secado ao ar. Processos especiais de lavagem permitiram a separação do material cristalino do amorfo (no anexo I).

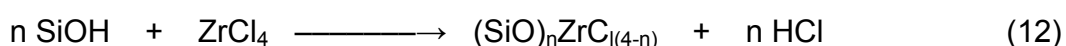
Na etapa subsequente do processo de otimização pelo método do Fatorial Fracionário⁵⁷, não houve um resultado favorável, pois o resultado obtido após os processos de lavagem para separação do material cristalino, foi pífio. Houve então a necessidade de aproveitamento de outras bateladas de cromiossilicatos, preparados com diferenças essenciais na metodologia de síntese. Não houve a utilização de amostras desta etapa, uma vez que os exemplares com rendimento apreciável não foram identificados positivamente por Espectrometria de Infravermelho⁵⁸ e Difração de Raios X de Pó^{59,60} como materiais com estrutura zeolítica.

3.3.2 Síntese de Silica com Superfície Modificada – (Cr-SSM ou SF)

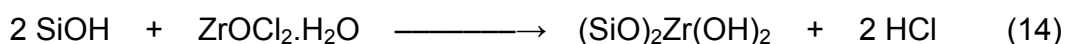
O material que foi ponto de partida para este processo foi a sílica hidratada e os sítios utilizados foram os grupos silanóis, pela formação dos siloxanos superficiais.

As grandes vantagens da utilização deste material são: a manutenção da rigidez estrutural da sílica, sua porosidade natural, o tamanho de partículas e poros definidos, a alta área de superfície, ausência de inchamento na presença de solventes e sua grande estabilidade térmica e química.

Nas reações onde a superfície da sílica gel foi modificada com polihaleto de zircônio, ocorreu primeiro o ataque químico do metal com grupos silanóis, com liberação de ácido clorídrico. Por hidrólise eliminaram-se os demais íons cloreto, conforme as reações a seguir:



As primeiras preparações deste material utilizando-se oxiclreto de zircônio para modificação superficial de sílica gel tiveram como finalidade o uso como suportes cromatográficos^{62,63}. Neste caso a presença de dois átomos de halogênio no sal, indica a ligação a um ou dois sítios silanóis superficiais, de acordo com a reação:



Através da técnica de funcionalização⁶⁴⁻⁶⁶ foi preparado o material denominado sílica com superfície modificada por óxido de zircônio. Quaisquer das amostras citadas apresentaram capacidade para adsorção da espécie crômio (VI) em soluções aquosas em meio ácido. Seu papel é o de suporte para adsorção de crômio que é utilizado em aplicações catalíticas.

Em resumo a técnica de funcionalização⁶⁴⁻⁶⁶ consiste na reação em fase líquida do suporte com o íon metálico na forma de haleto ou alcóxido; o produto obtido exibe o óxido altamente disperso e as propriedades do hospedeiro tais como a sua granulometria, área superficial e porosidade permanecem praticamente inalteradas, o que traduz a manutenção da morfologia inicial do material.

A natureza do ambiente químico entre suporte e a espécie adsorvida é predominantemente covalente pelo aumento da capacidade nucleofílica do oxigênio dos grupos hidroxila dos silanóis da superfície, na eventual troca do hidrogênio por metal do grupo dos metais alcalinos.

A funcionalização foi escolhida dentre outras técnicas como impregnação^{67,68}, ou de troca iônica^{69,70}.

A impregnação ocorre pela precipitação do íon metálico na superfície do suporte, o que forma aglomerados pouco dispersos. O tratamento térmico depois produz cristalitos do óxido do metal impregnado que provoca alteração na morfologia do material^{67,68}.

Troca iônica produz como resultado óxidos altamente dispersos na matriz de sílica; isto só ocorre desde que o suporte venha a apresentar propriedades de troca, que viabilizem tal procedimento^{69,70}.

O procedimento utilizado no presente trabalho foi o de funcionalização, que consiste em adicionar a sílica-gel ao oxicloreto de zircônio e água. Este material sofreu um tratamento térmico sob 353 K (banho maria) ou 388 K (banho de óleo), por quatro horas e a seguir foi lavado com água destilada. Foi secado em estufa e acondicionado em dessecador.

O material obtido foi atacado com solução aquosa de dicromato de potássio em meio ácido ($\text{pH} = 2,0$). Após envelhecimento a 298 K por 24 horas, filtrou-se o precipitado resultante lavando-o com diversas porções do mesmo ácido que foi previamente utilizado para definir o meio reacional e o material final é então seco em estufa regulada em 423 K.

3.3.3 Caracterização dos Materiais

3.3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

Materiais cristalinos exibem um difratograma característico, o que simplificado quer dizer o não aparecimento de picos diferentes do padrão testado. A ausência de alguns sinais no difratograma, também revela problemas, o que pode ser interpretado como um ambiente cristalino diferente para a amostra. Trabalha-se normalmente de forma comparativa, de posse de um difratograma do material que no caso dos aluminossilicatos poderia ser uma coleção de difratogramas simulados como o de Van Balmoos⁵⁹, ou mesmo dados de estruturas verificados experimentalmente como no trabalho de Meier et al⁶⁰.

A análise das intensidades dos picos indica ainda a sua cristalinidade, além da identificação. A incorporação de metais maiores que o silício na estrutura zeolítica produz ângulos de difração menores do que aqueles observados para o material original. As distâncias interplanares ficam maiores provocando a expansão-deformação da cela cristalina⁴⁸. Sabe-se que o alumínio provoca a expansão uma vez que a ligação Al–O em geometria tetraédrica é maior que a de Si–O (1,75 contra 1,61 Å). Utilizando os mesmos argumentos, a incorporação de Boro à estrutura, leva a uma redução de volume de cela (1,48 Å).

Os cálculos para se chegar ao volume de cela, são provenientes de dados retirados do difratograma como: parâmetros a , b , c , β e dos índices de ajuste de Miller, (h, k, l) , para se determinar a distância interplanar, d . Os aluminossilicatos de estrutura MFI, como o ZSM-5 exibem simetria ortorrômbica ou monoclinica, e as fórmulas para o cálculo de “ d ” são respectivamente:

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 \quad e \quad (15)$$

$$1/d^2 = [h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 + (2hl/ac) \cos \beta] / \sin^2 \beta \quad (16)$$

3.3.3.2 Análise Estrutural por Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A aplicação de espectroscopia MID-IR à análise estrutural dos zeólitos tem produzido informações abundantes de vários aspectos da estrutura zeolítica.

A área mais fundamental para análise é o tratamento das atribuições vibracionais, particularmente as frequências de estruturas específicas, que por tentativa, seriam correlacionadas a subunidades estruturais dos zeólitos. Num segundo momento determinações adicionais de FAR-IR, podem resultar em novas informações sobre interações de cátions estruturais e a organização estrutural da macroestrutura zeolítica^{58,71}.

O aparecimento e desaparecimento de bandas características dependem do crescimento ou não dos cristalitos do zeólito. Flanigen⁷¹ relatou as vibrações atribuídas pela análise estrutural dos zeólitos, como sendo a.) Vibrações internas dos tetraedros TO₄, em 450, 700 e 1100 cm⁻¹; b.) Abertura de poros em 300 e 420 cm⁻¹; c.) Presença de duplo anel na cela cristalina e ligação Si-O-Si em 550 e 650 cm⁻¹; d.) Estiramento simétrico Si-O-Si em 750 e 820 cm⁻¹; e.) Estiramento assimétrico externo Si-O-Si em 1050 e 1150 cm⁻¹; f.) Estiramento assimétrico Si-O-Si em 125 e 950 cm⁻¹; g.) Estiramento simétrico Si-O-Si em 650 e 720 cm⁻¹; h.) Ligação T-O em 420 e 500 cm⁻¹.

Para analisar a cristalinidade, Coudurier e seu grupo⁵⁸ sugeriram a razão de absorbâncias, A₅₅₀/A₄₅₀ ≥ 0,72 (denominada densidade ótica), como fator limite para classificação de um zeólito de estrutura MFI, como de alta cristalinidade.

A fraca banda em 690-695 cm⁻¹, relatada em estudos de metalossilicatos⁴⁸ recebeu de Szostak et al⁷⁶ a atribuição para um estiramento assimétrico correspondente a -(Si-O-Cr)_n -. Uma outra atribuição foi relatada pelo grupo de Wood⁷³ para o mesmo sinal, que seria devido a estiramentos simétricos e assimétricos de Si-F e Si-OH terminais.

O argumento defendido por Coudurier et al⁵⁸, é o aparecimento da banda em 550 cm^{-1} indicativo de estrutura zeolítica, em adição a de 450 cm^{-1} . Outras técnicas para confirmação de dados estruturais, cristalinidade e também de análise química são utilizadas, para revelação do complexo perfil do material preparado.

Observar na figura 04 as vibrações características de zeólitos e silicalitas.

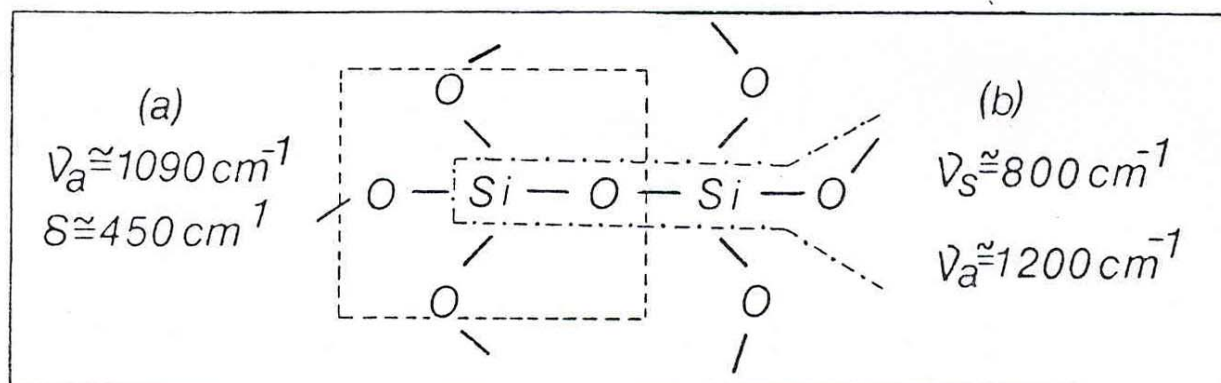


Figura 04 – Vibrações identificadas no espectro de IR dos aluminossilicatos zeolíticos.

a) Vibrações internas dos tetraedros TO_4 . b) Vibrações estruturais.

3.3.3.3 Análise Elementar por Fluorescência de Raios-X (XRF)

Para determinação das quantidades de Si, Al, Cr e Zr, utilizou-se o método de construção de uma curva padrão com as matrizes utilizadas na preparação dos materiais catalíticos.

Assim, foram construídas curvas com SiO_2 , ortossilicato de sódio, nitrato de cromo nona-hidratado, cloreto de alumínio e oxícloreto de zircônio octa-hidratado.

É interessante registrar que o alumínio foi analisado como impureza na cromossilicalita.

Foram preparadas pastilhas das matrizes em suporte com filme de PVC; e foram utilizadas cerca de 20 mg de material prensado manualmente.

3.3.3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR)

Metais que foram incorporados no suporte devem apresentar em seu estado de oxidação elétrons desemparelhados, que devem estar sujeitos à ressonância num

campo de energia apropriada, de acordo com a natureza de sua geometria e de sua vizinhança.

Um operador hamiltoniano pode descrever o evento, e vai apresentar as grandezas: D, E e g, cujo significado, respectivamente, seria: parâmetros de distorção axial, rômica e tensor do fator giroscópico. O parâmetro $D \neq \text{zero}$, indica uma estrutura alongada em relação ao eixo “z”. Uma distorção em E, sinaliza um alongamento na direção dos eixos “x” e “y”.

Efetuando-se alguns cálculos que relacionam as distorções D/E e o fator g, teremos analisadas as distorções sofridas por átomos metálicos, o número de sítios metálicos e interações entre os sítios no ambiente estrutural do suporte.

No caso do cromiossilicato utilizado neste trabalho, foi feito estudo comparativo de espectros de EPR de Cr-ZSM-5, que mostrou uma distribuição do metal em pelo menos três sítios estruturais⁴⁸. A análise das medidas de EPR mostraram duas espécies de Cr(III) distorcidas, denominadas de sítios A e B e nenhuma delas poderia ser oxidada, mesmo que submetida a um fluxo de O_2 por vinte e quatro horas.

A terceira espécie denominada sítio C exibiu simetria esférica, e sofreu forte oxidação a Cr(VI). Os autores⁴⁸ então propuseram: a.) O sítio A seria substitucional ao silício da estrutura; b.) O sítio B seria uma espécie de Cr(III) altamente distorcida, catiônica e provavelmente localizada nos canais; c.) O sítio C continha balanceadores de carga e seria semelhante ao óxido de crômio(III).

A fundamentação teórica mais completa sobre esta técnica, encontra-se nos anexos deste trabalho, à página 90, no Anexo II.

3.3.3.5 Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A natureza opaca dos metalossilicatos sólidos impede sua análise direta por Espectroscopia de Absorção UV/Visível convencional. Pela técnica da PAS indiretamente podemos chegar ao perfil de sua capacidade de radiação numa determinada faixa de onda. Suas vantagens relativas à outra técnica são: a.) O sinal obtido é proporcional à absorção de radiação de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada não interfira nas medidas, mesmo nos casos de baixa absorção; b.) É

possível obter os espectros de amostras opacas e altamente espalhadoras de radiação; c.) A técnica não destrói as amostras; d.) O sinal fotoacústico pode ser detectado em fase, assim intensidade e fase são parâmetros úteis; e.) A PAS permite analisar o espectro de absorção ótica, em função da profundidade da amostra; f.) Permite a determinação de propriedades térmicas.

A síntese e caracterização de cromiossilicatos^{44,47,48} mostram espectros de PAS obtidos de material recém sintetizado e também da mesma amostra calcinada a 693K. Na comparação dos espectros, foram encontradas bandas em 440 e 640 nm, atribuídas às transições: $^2A_4 \rightarrow ^4T_1$ e $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$, respectivamente, indicativas de espécies Cr(III), em ambiente octaédrico. Na amostra calcinada uma forte banda em 370 nm foi atribuída à absorção de transferência de carga da espécie Cr(VI); uma outra amostra também calcinada apresentou além da banda em 370 nm, um “ombro” que foi atribuído a traços de Cr(III), que provavelmente resistiram ao processo de oxidação (calcinação). O trabalho sugeriu que possivelmente tal “ombro” seria indicativo de um sítio substitucional ao Si(IV) da estrutura^{44,47,48}.

A base teórica mais completa desta técnica no anexo III, à página 97.

3.3.4 Análise de Resultados – Testes em Linha de Fluxo Contínuo

3.3.4.1 Análise de Gases por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A necessidade de análise de gases no presente trabalho, tais como CO, CO₂ e O₂, nos levou à utilização de um dispositivo relatado por Seasholtz et al⁷⁴ que permite a análise de gases de escape automotivos de forma quantitativa, pela utilização de uma cela de gases para IR.

Foi montado um dispositivo, no interior de uma capela que constava de reservatório de gás CO com manômetro, ligado a uma linha de vácuo e a uma cela de gases com janela de NaCl com 10,0 cm de caminho ótico.

Após evacuação total do sistema o CO era introduzido, feita a leitura no manômetro e os espectros IR obtidos num Espectrômetro Nicolett-5DX FTIR com banco

de dados. Utilizou-se 50 varreduras e subtraiu-se a absorbância de fundo da cela evacuada.

Para a construção da curva padrão de calibração de CO, utilizou-se o método de Harris et al⁷⁵.

Espectros de IR representativos (2275-1950) cm^{-1} para diferentes pressões de CO mostraram bandas características R ($> 2143 \text{ cm}^{-1}$) e o P ($< 2143 \text{ cm}^{-1}$) das transições vibracionais e rotacionais do CO. A banda em 2143 cm^{-1} corresponde à transição do CO na frequência vibracional fundamental $v = 0, J = 0 \rightarrow v = 1, J = 0$ onde v e J representam os números quânticos vibracionais e rotacionais respectivamente.

Foi construído um gráfico de A_{2170} que seria a absorbância máxima para a banda R do espectro de CO, contra o valor de pressão de CO/torr. A linearidade da curva padrão obtida foi excelente na faixa de pressão utilizada (10-120) torr, e gerou uma linearidade de $9,9 \cdot 10^{-2}$, e um intervalo de confiança de 95% para a absorbância (intersecção com y); a intersecção experimental não diferiu significativamente da esperada e portanto para: $A = 0 \leftrightarrow P_{\text{CO}} = 0$.

A absortividade para o CO (α_{CO}), pode ser calculada através da inclinação da curva padrão, utilizando a lei de Beer aplicada aos gases:

$$A_{2170} = \alpha_{\text{CO}} \cdot b \cdot P_{\text{CO}} \quad (17)$$

Na equação 17, o valor de P_{CO} pode ser tanto o valor da pressão do gás puro, como a pressão parcial numa mistura. O “b” é o caminho ótico da cela de gases para IR em centímetros.

O valor de α_{CO} foi calculado em $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, e a linearidade do gráfico foi contínua até 300 torr.

Como afirmado anteriormente o objetivo de Seasholtz et al⁷⁴ era o de determinar emissões automotivas de CO, para comparar com a legislação do EPA (USA) e do Departamento de Transportes da Pennsylvania.

Nas análises de emissões automotivas a absorção máxima a 2170 cm^{-1} , está localizada numa região espectral minimamente afetada por interferências.

O teor de CO (%) é expresso por:

$$\%CO = P_{CO} (100) / P_{AMOSTRA} \quad (18)$$

Na equação 18, $P_{AMOSTRA}$ é a pressão na mistura dos gases de escapamento de um automóvel e $P_{CO}(100)$ a pressão de CO puro calculada a partir de A_{2170} e α_{CO} . Para esta detecção o ruído da linha de base nas vizinhanças de 2170 cm^{-1} foi estimado com desvio padrão de 0,0008 unidades de absorbância. O limite de detecção está na faixa de 0,4%.

Um procedimento similar ao do CO, foi realizado no presente trabalho determinando a curva-padrão para o gás CO_2 , na banda em 2358 cm^{-1} e então determinando o valor de α_{CO_2} , para que se pudesse chegar ao teor (%) de CO_2 .

3.3.4.2 Cromatografia Gasosa (GC)

O equipamento do laboratório, não dispunha dos acessórios necessários para uma análise de gases como CO, CO_2 e O_2 . Além de colunas não específicas, o filamento de TCD não permitia a passagem de Oxigênio por muito tempo sem danificação. Não havia uma alça de aço inoxidável para injeção dos gases. Outros problemas operacionais, como mangueiras do sistema de reação que permitiam contaminação com o ar e bexigas de coletas de amostras não eram adequadas.

Na tentativa de solucionar a análise, procuramos o Laboratório de Hidrogênio (IFGW) onde foi sugerida a adoção de uma válvula de dez vias com utilização de combinação de colunas polares-apolares, mas a análise dos custos de importação inviabilizou a proposta.

Foi feita uma tentativa de ligação em série de colunas Porapak e Peneira Molecular, em série, com as seguintes condições de trabalho: a.) Utilização de seringa para gases de $150 \mu\text{L}$ com lavagem mínima de cinco vezes; b.) Fluxo de gás no sistema de colunas: $10,0 \text{ mL.s}^{-1}$ de Hélio.; c.) Razão de split.: 1 : 1; d.) Temperatura do forno: 40°C ; e.) Temperatura do injetor: 75°C ; f.) Temperatura do detector: 85°C ; g.) Detector: TCD – HP; h.) Colunas: empacotadas Porapak – 6 ft e peneira molecular 5A -

6 ft. O fluxo do gás de referência foi regulado na instalação do cromatógrafo e permaneceu fixo.

Nas medidas realizadas o grande problema foi a retenção do CO_2 nas colunas, além da dificuldade em se analisar o O_2 em sensibilidade alta, o que poderia danificar o filamento do TCD.

A solução surgiu com a aquisição de coluna específica denominada Hayesep Q, mas outro caminho já estava sendo planejado na época, que resultou no abandono desta técnica em favor da análise direta dos gases por meio de analisadores de gás por célula eletroquímica, fabricado pela Testo na Alemanha.

3.3.4.3 Analisadores de Gases por Cella Eletroquímica

Foram utilizados três equipamentos analisadores, dois para detecção de CO (limites: 2000 e 4000 ppm) e outro para NO (limite: 1000 ppm).

A operação é muito simples e a leitura direta. Decorridos menos de três meses todas as medições necessárias estavam realizadas.

De acordo com informações do fabricante, um processo químico gera os íons que atravessam um fluido eletrolítico; a movimentação destes íons gera uma corrente no circuito interno. Esta corrente aplicada sobre um resistor provoca uma diferença de potencial que é relacionada com a concentração do gás medido.

A foto da célula eletroquímica, que é o coração destes equipamentos analisadores, foi colocada no anexo VIII do presente trabalho página 105.

3.3.5 Sistema de Reação e Condições de Trabalho

3.3.5.1 Sistema de Reação

O sistema de reação utilizado descrito à página 41, figura 05, consiste de dois cilindros de gás, um de CO e outro de O₂, que mais tarde foi substituído, sem prejuízo para a reação, por outro cilindro de ar sintético. Utilizou-se válvulas de agulhas para regulação dos fluxos que poderiam operar em mínimo de 0,5 mL.min⁻¹; estes fluxos eram monitorados por fluxímetro de filme de sabão e também por rotâmetros. Os gases eram injetados no reator através de agulhas e mais tarde diretamente com mangueiras.

O reator de vidro Pirex micro-catalítico^{55,56} ficou acondicionado no interior de um forno tubular horizontal com controle eletrônico de temperatura com microprocessador.

Houve muitas evoluções nos projetos dos micro-reatores em função dos testes realizados e alguns desenhos de reatores utilizados encontram-se à página 42, figura 06.

Na saída dos gases do reator colocou-se um trap com gelo e sal, e torneiras que enviavam os gases para a linha de vácuo, com medidor eletrônico de pressão. Da linha de vácuo existem saídas para a cela de gases para medidas de FTIR, com janelas de KBr e caminho ótico de 10,0 cm. Outras saídas foram utilizadas para coletas em bexigas para injeção no cromatógrafo a gás HP-5890-II, ou para os analisadores de gases de leitura direta, para CO e NO.

Todo o sistema foi montado dentro de uma capela com eficiente exaustão, e com uma saída dos gases efluentes ligada diretamente para a chaminé da capela, devido a elevada toxidez do gás CO.

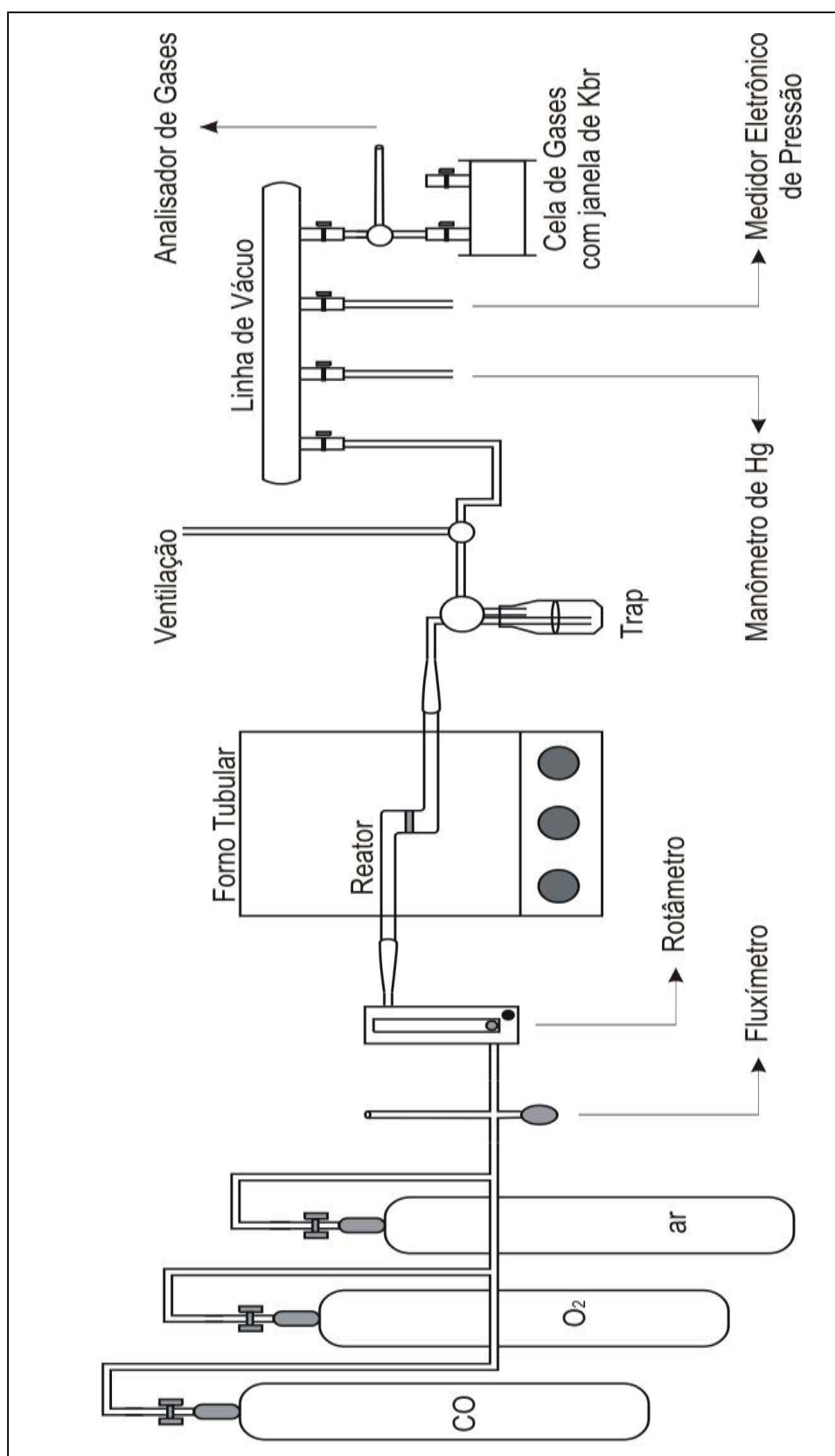


Figura 05 – Sistema de Reação.

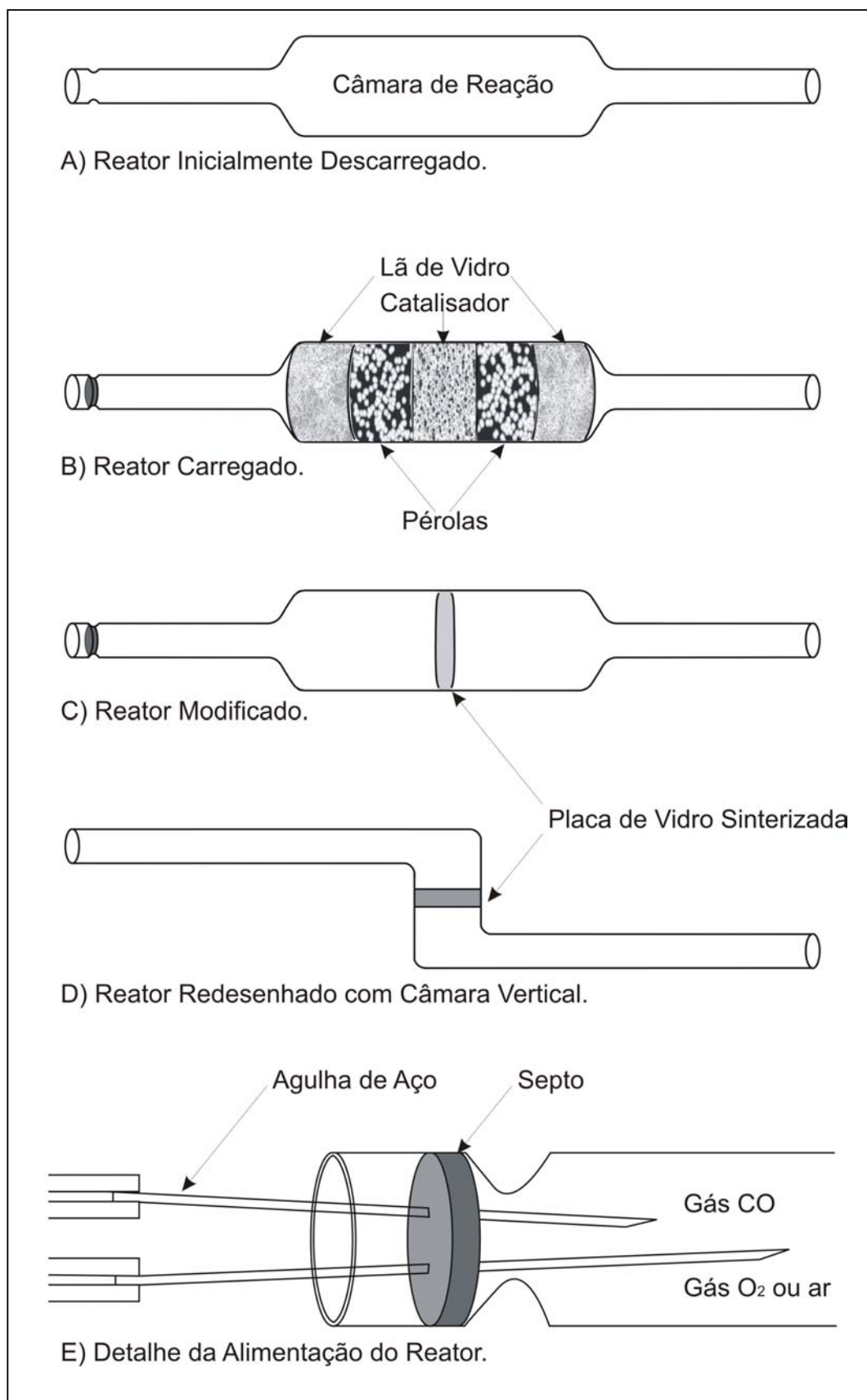


Figura 06 – Reator de Vidro Pirex Microcatalíticos.

3.3.5.2 Preparação dos Materiais Catalíticos Cr-ZSM5 e Cr-SSM

Das amostras estudadas denominamos a cromiossilicalita de Cr-ZSM-5 e a sílica com superfície modificada com Crômio suportado de Cr-SSM.

Do estoque preparado sempre uma parte foi reservada para as análises (denominação: recém-preparado), o restante no caso de Cr-ZSM-5 foi calcinado a uma temperatura de até 623K (com o cuidado de não atingir 693K, onde ocorreria mudança da fase cristalina, por colapso de estrutura para cristobalita). Após a calcinação sob fluxo de O₂, cerca de 300-400 mg do material foi granulado e foi seco em estufa à 393 K, após o que foi classificado em peneira em 48 mesh (0,297 mm), para utilização no processo de conversão. O material recém-preparado tinha aspecto de pó e apresentava a cor verde clara, e após o processo de calcinação passou a amarelo limão. Estas cores se mostraram reversíveis, à medida que ocorria a conversão e regeneração (por calcinação).

O outro material Cr-SSM não sofreu qualquer modificação, e foi utilizado como preparado; seu aspecto era de esferas de (0,5-1,0) mm, com tonalidade de um tom dourado escuro. A quantidade utilizada no reator variou de (0,5-1,0) g.

3.3.5.3 Condições de Reação e Planejamento de Análises

A temperatura foi planejada para três níveis no forno tubular, ou seja, processos isotérmicos a 523, 573 e 623 K. O fluxo de gases mínimo para o CO foi de 0,5 mL.min⁻¹ e de 1,0 mL.min⁻¹ para o O₂; isto corresponde a valores de 1400 a 2000 ppm de CO, medidos no final da linha do sistema.

Vários outros testes foram realizados com alimentação de CO em 4000 ppm e NO a 250 ppm, sem utilização de ar sintético.

Inicialmente o trabalho foi realizado com oxigênio nos valores relatados acima. Tentativas posteriores mostraram que a administração de ar sintético em valores de (1,0-3,0)L.min⁻¹ promoviam a conversão de CO do mesmo modo.

Antes de iniciar a conversão de CO, a linha foi purgada com argônio a 20,0 mL.min⁻¹ sob temperatura de operação.

A cela de gases para FTIR foi inicialmente evacuada, antes de receber os gases produtos de reação. O tempo de retirada de amostras padrão foi de 30 em 30 minutos, após verificação inicial de conversão positiva.

Resumindo as ações: a) Envio do material recém-preparado para análises; b) Conversão de CO a CO₂; c) Após a desativação do material (só ocorreu com Cr-ZSM-5), ele foi enviado para análises; d) Em seguida o material sofreu recalcinação a 623K sob fluxo de O₂ por 24 horas e analisado; e) Na sequência, o mesmo voltou a ser testado na de conversão de CO → CO₂ e analisado. As análises foram de IR, EPR e PAS nesta etapa.

Para o Cr-ZSM-5 foram feitos até quatro ciclos (vidas) de conversão.

O material de sílica modificada, Cr-SSM não sofreu desativação, porisso não foi regenerado.

Nas duas primeiras etapas, dos materiais recém-preparados e calcinados (calcinação somente para o Cr-ZSM-5), foram feitas análises elementares por Fluorescência de Raios-X.

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Difractometria de Raios-X de Pó

Podemos observar na figura 07 à página 46 um difratograma simulado nas simetrias ortorrômbica e monoclinica para estruturas do tipo MFI^{15,59,60}, equivalente ao zeólito ZSM-5.

Os aluminossilicatos do tipo pentasil (figura 01 – página 05) podem ser preparados com simetria ortorrômbica ou monoclinica. Aqueles com razão Si/Al > 460 apresentam simetria monoclinica na temperatura ambiente, e os de Si/Al < 110 se apresentam como ortorrômbicos^{59,60}.

As simetrias são sensíveis às variações de temperatura e algumas silicalitas sofrem transições sob condições de aquecimento pouco enérgicas. As calcinações destes materiais para remoção do direcionador orgânico de estrutura levam à simetria de monoclinica a ortorrômbica para Si/Al < 110; esta decomposição do direcionador leva a formação de sítios silanóis não ácidos (FTIR/ ca. 3740 cm⁻¹) no aluminossilicato⁶⁶.

As maneiras de identificação das duas simetrias envolvem vários picos do difratograma, mas muitos destas difrações apresentam-se fracas e então adotaremos como critério de diferenciação um pico mais evidente de $2\theta = 24,4^\circ$ que sendo dublete indica simetria monoclinica e um singlete indica ortorrômbica.

Outras transformações, além daquelas já mencionadas para estes materiais podem mudar a simetria, tais como: a.) Troca iônica com NH₄⁺; b.) Calcinação pós-troca iônica; e c.) Oclusão de moléculas orgânicas.

Nas figuras 08, 09 e 10 das páginas: 47 e 48, podemos analisar respectivamente os difratogramas de três amostras de Cr-ZSM-5: ZS-1, ZF-2 e ZP-3 após a calcinação e de acordo com o critério de $2\theta = 24,4^\circ$, temos uma simetria monoclinica para a primeira amostra e ortorrômbica para as demais.

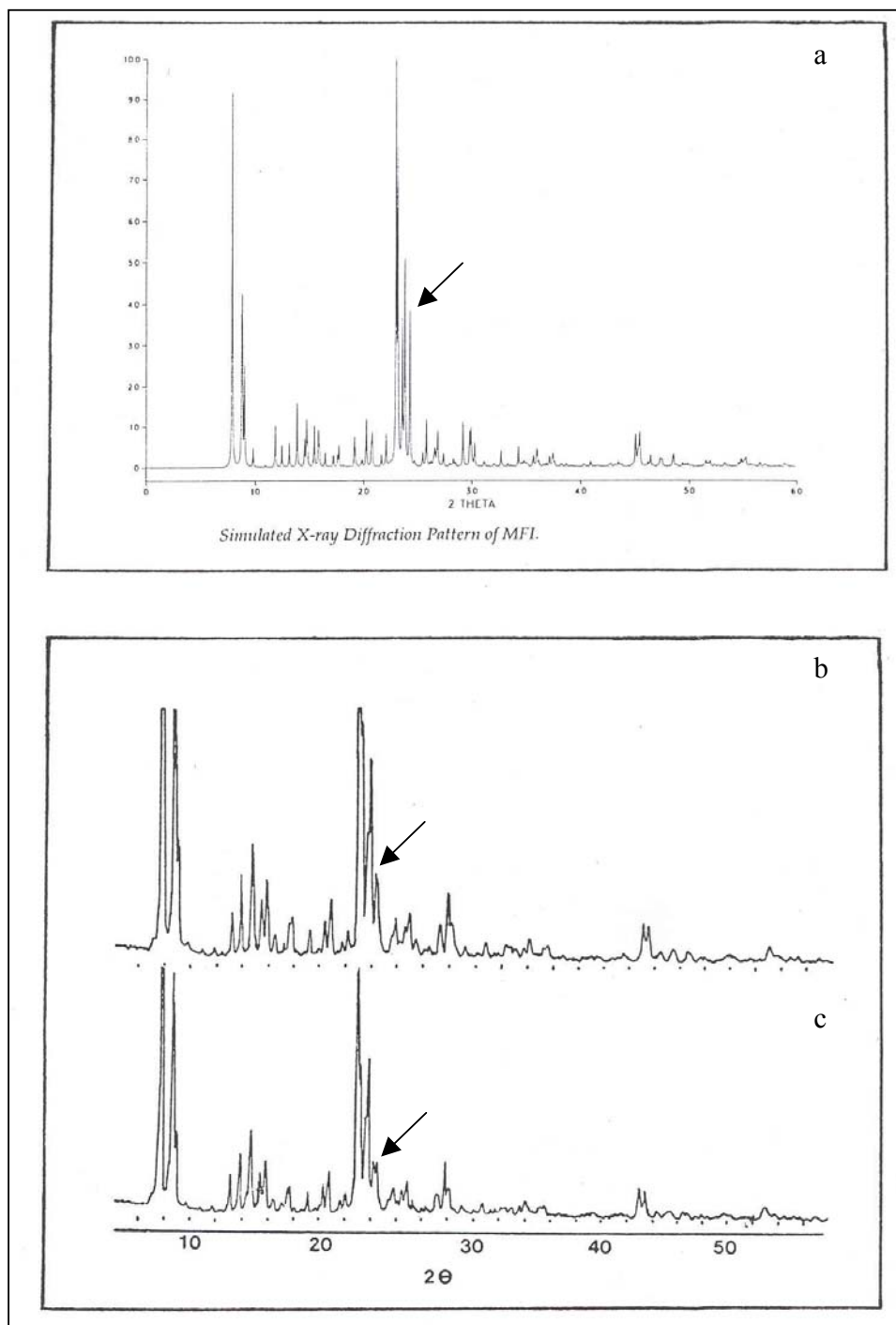


Figura 07 – Difractogramas de metalossilicatos. a) simulado. b) ortorrômbico. c) monoclinico^{59,60}.

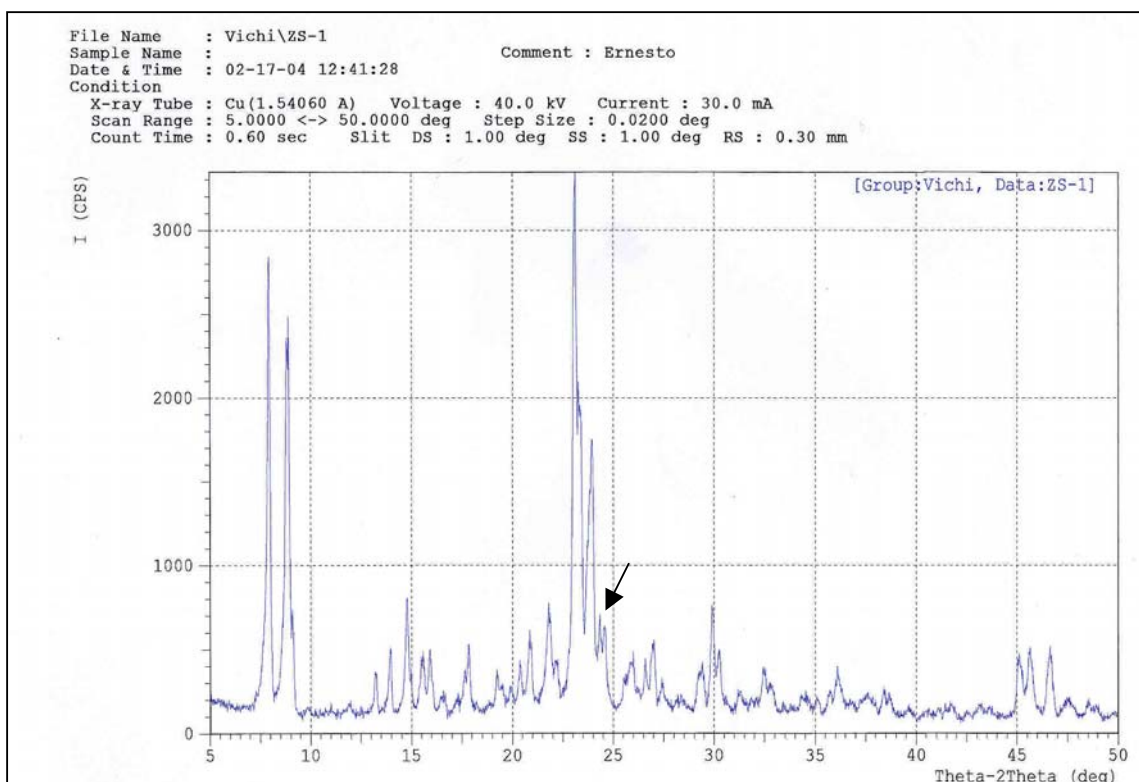


Figura 08 – Difratoograma de Raios-X de ZS-1.

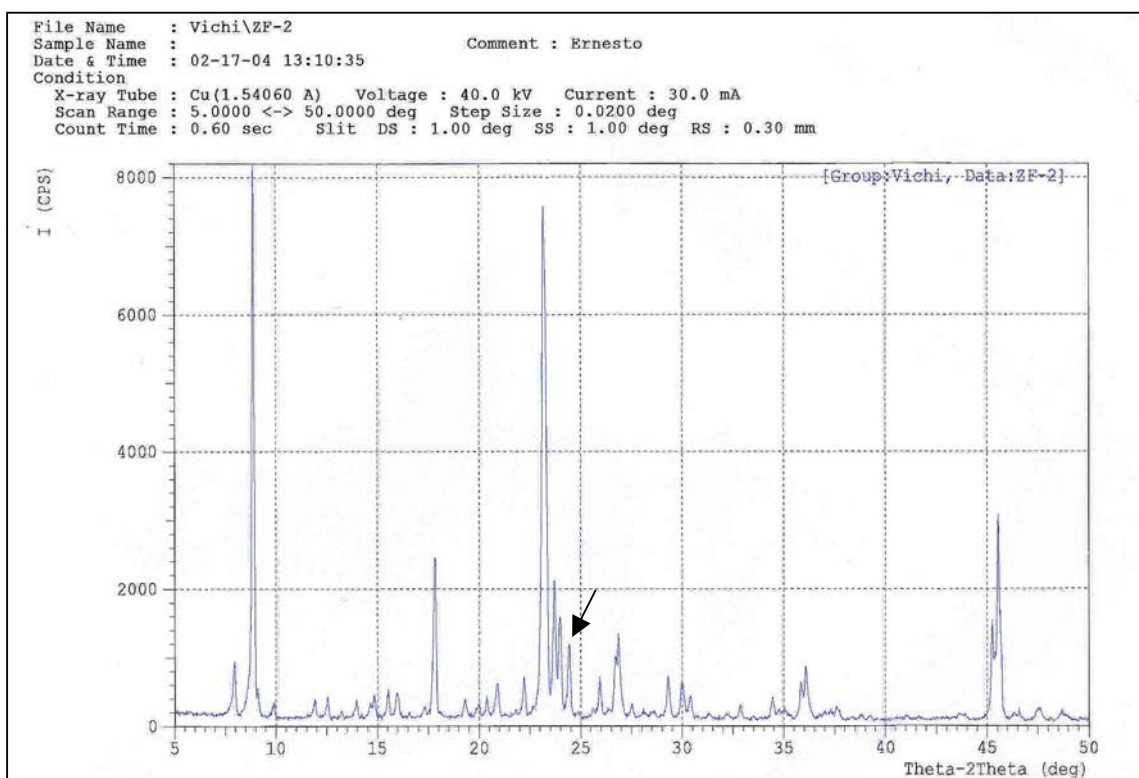


Figura 09 – Difratoograma de Raios-X de ZF-2.

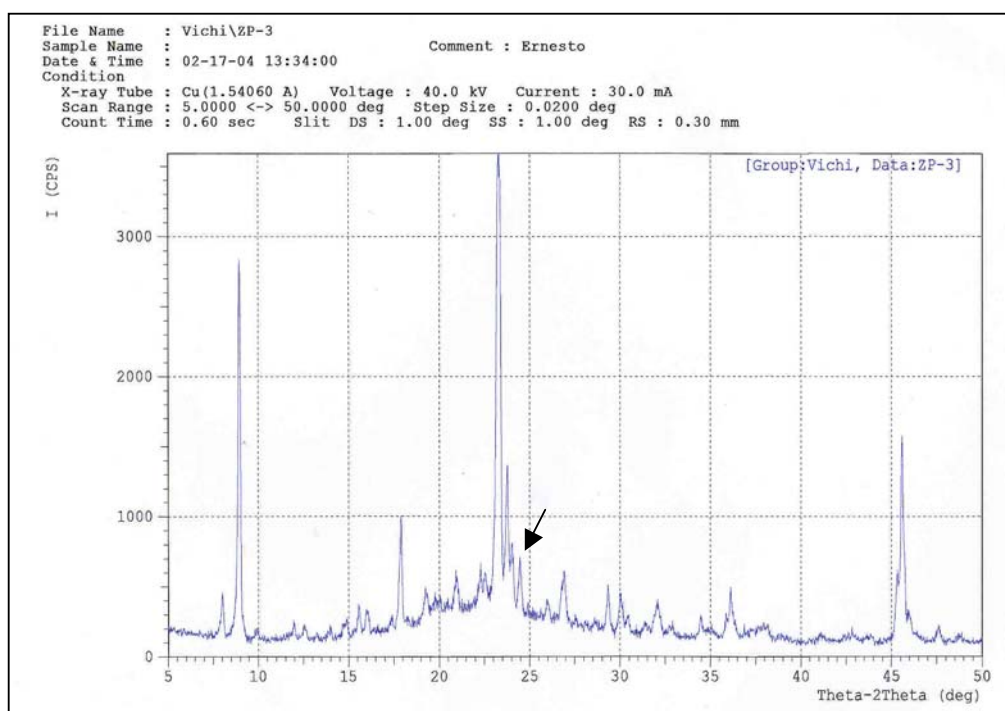


Figura 10 – Difratoograma de Raios-X de ZP-3.

Na análise da primeira amostra de simetria monoclinica, podemos constatar a grande semelhança de seu difratograma com os simulados para a estrutura MFI da página 46. Não existem dúvidas de sua identidade. Analisemos a Tabela 05:

Tabela 05 – Intensidade Relativa dos Sinais de DRX (Padrão X Amostras).

ÂNGULO	PADRÃO	ZS-1	ZS-1	ZF-2	ZF-2	ZP-3	ZP-3
2θ°	Intensidade	Intensidade	Análise	Intensidade	Análise	Intensidade	Análise
8	MFO	MFO	sim	MFO	sim	MFO	sim
9	MFO	MFO	sim	MFA	não	MFA	não
10	MFA	MFA	sim	MFA	sim	MFA	sim
12-18	FRA	FRA	sim	MFA	não	MFA	não
19-22	FRA	FRA	sim	MFA	não	FRA	sim
24	MED	FRA	não	FRA	não	MFA	não
30-36	MFA	MFA	sim	MFA	sim	FRA	não
45	FRA	FRA	sim	MED	não	MED	não

Legenda da tabela 05: MFO = muito forte; FO = forte; MED = médio; FRA = fraco e MFA = muito fraco.

A intensidade relativa dos sinais para a amostra ZS-1 concordou em 87,5% dos sinais do difratograma padrão⁵⁹. Para as amostras ZF-2 e ZP-3 esta concordância caiu pra 37,5% dos sinais.

Desta forma, não se identificou as amostras ortorrômicas (ZF-2 e ZP-3) com relação aos seus difratogramas de pó, como sendo estruturas MFI^{59,60}.

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IRS)

As absorções relativas às vibrações internas dos tetraedros TO_4 , somadas aquelas da estrutura dos materiais, foi objeto de estudo por Flanigen⁷¹.

Conforme mostrado na página 34, figura 04, o esquema das vibrações.

Na figura 11, identificamos através de setas as vibrações internas e estruturais com comprimentos de onda na região do Infravermelho.

Com esta técnica podemos ainda analisar a cristalinidade dos metalossilicatos. Algumas vezes a gênese dos cristalitos não foi muito bem sucedida e somente pequenos cristais foram formados, deste modo o DRX geralmente indicaria material amorfo, mas pelo IRS podemos identificar positivamente o material devido a maior sensibilidade desta técnica.

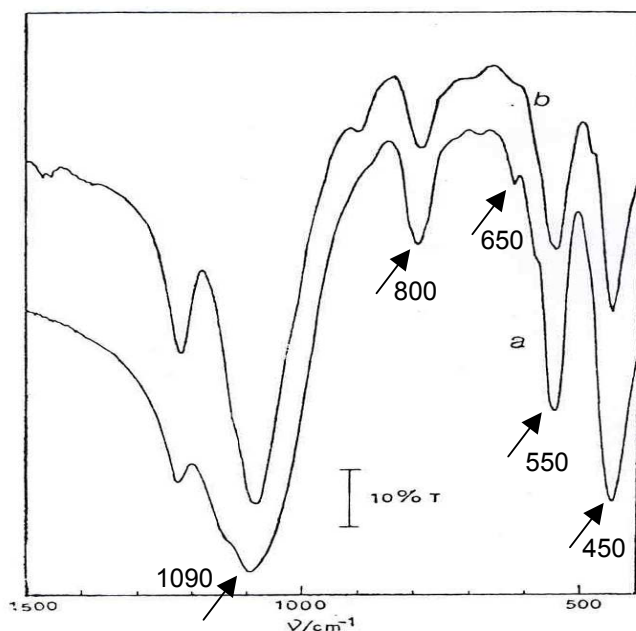


Figura 11 – Espectros de IR de a) Fé-ZSM5 e b) Cr-ZSM5 recém sintetizados.

Também Coudurier et al⁵⁸ propuseram a densidade ótica como sendo a razão das absorbâncias das bandas nas regiões próximas de 550 e 450 cm^{-1} , e que seria uma medida confiável de cristalinidade do metalossilicato. A banda em 550 cm^{-1} foi atribuída à presença de duplos anéis interconectados do tetraedro estrutural (unidades secundárias de construção), e a banda em 450 cm^{-1} (juntamente com aquelas em 1100 e 700 cm^{-1}) foram atribuídas a vibrações internas dos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , também observados em SiO_2 e quartzo; estas atribuições estão relacionadas com a correlação de Flanigen-Khatami-Szymanki^{71,76}.

A razão de absorbâncias, $A_{550}/A_{450} = 0,72$ foi indicada como o valor mínimo para os aluminossilicatos do tipo ZSM-5 receberam a classificação de material de alta cristalinidade⁵⁸.

A banda fraca em 690-695 cm^{-1} que apareceu nos espectros de metalossilicatos⁴⁸, foi comparada à apresentada no artigo de Szostak et al⁷², que atribuiu a banda às vibrações assimétricas de $-(\text{Si-O-Fe})_n^-$. O mesmo trabalho sugere que os ombros nas proximidades de 1100 cm^{-1} são relativos a estiramentos de grupos Si-OH e/ou Si-F.

Nas figuras 12 e 13 das páginas 51 e 52, podemos verificar os espectros das vibrações por IR para os Cr-ZSM-5; setas indicam as bandas mais características citadas neste capítulo, tais como: 450, 550, 650, 800 e 1090 / cm^{-1} .

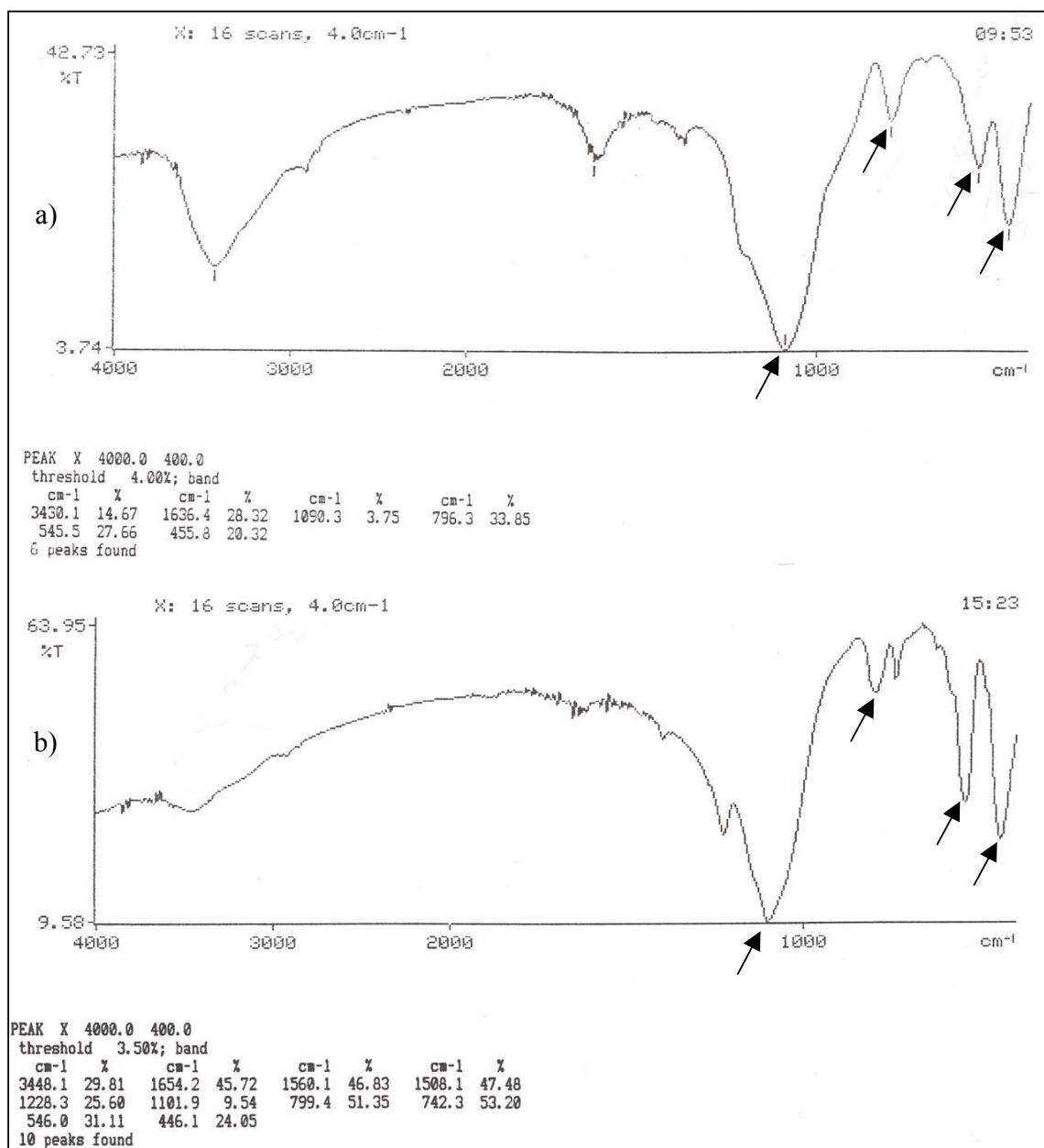


Figura 12 – Espectros de IR. a) ZS-1 recém sintetizado; b) ZF-2 após reação.

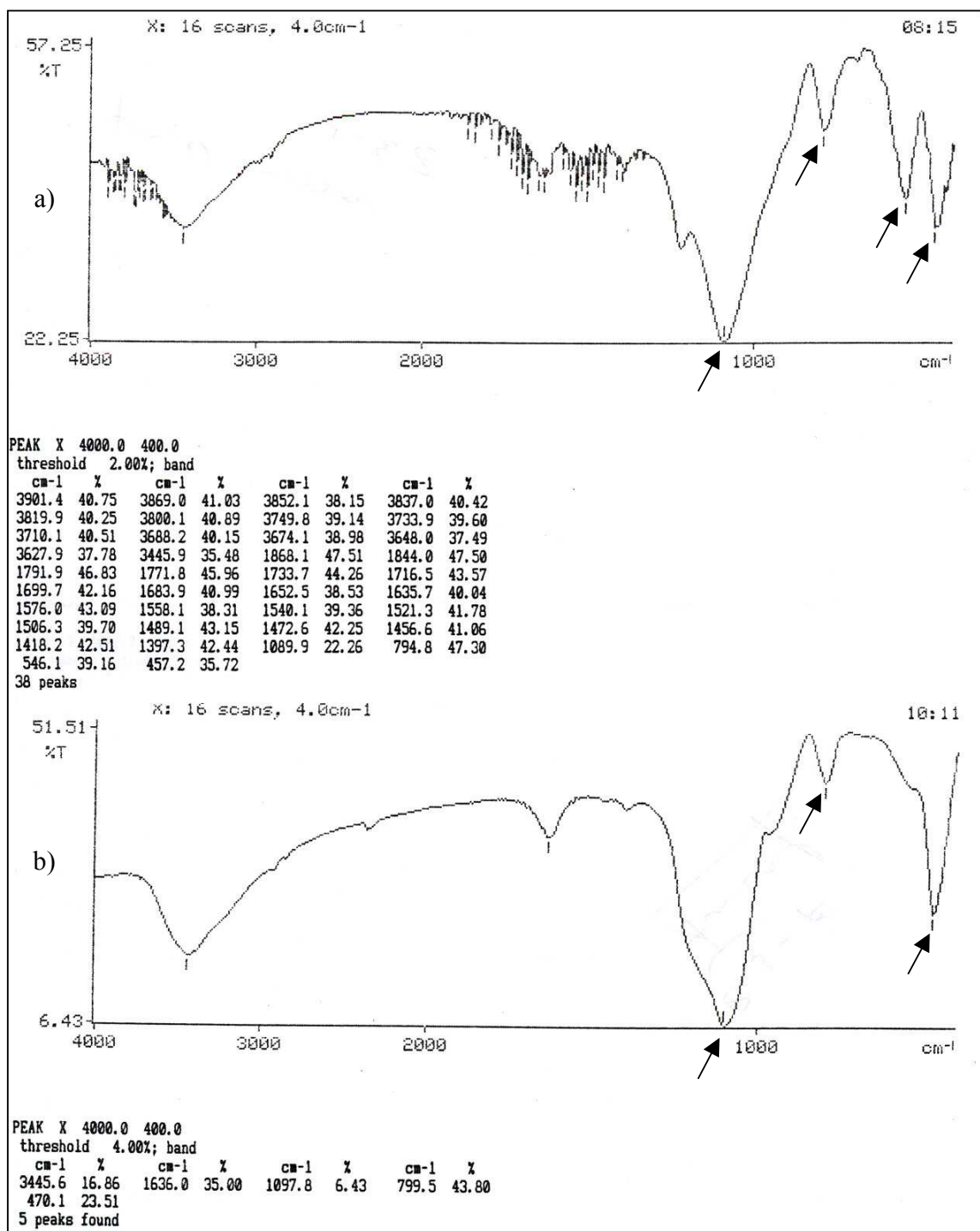


Figura 13 – Espectros de IR. a) ZP-3 recém sintetizado; b) ZP-3 após reação.

4.1.3 Análise Elementar por Fluorescência de Raios-X (FRX)

Quando surgiu um espelhamento de aspecto dourado na câmara de reação de alguns reatores as suspeitas em princípio eram de que estaria havendo perda de metal Crômio proveniente do material catalítico. Fizemos a moagem da câmara e enviamos para a FRX. Tivemos como resultado fortes sinais de ferro.

A justificativa mais plausível aquela da formação de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ no interior de cilindros de gás contendo CO, desde que o mesmo tivesse recebido a recarga há muito tempo. Esta seria a fonte de ferro que teria ocasionado a formação do espelho no interior do reator.

Podemos observar as medidas de FRX na figura 14, à página 54, onde os picos de Ferro têm uma maior presença.

A análise elementar por FRX para determinação do teor de crômio nos cromiossilicatos, e de crômio e zircônio na sílica com superfície modificada. Estes dados podem ser verificados na tabela 06 a seguir:

Tabela 06 – Análise Elementar de Metais Crômio e Zircônio nos Metalossilicatos.

AMOSTRAS	Crômio (%)	Zircônio (%)
Cr-ZSM5 – (ZS-1)	1,11	-----
Cr-ZSM5 – (ZF-2)	2,89	-----
Cr-ZSM5 – (ZP-3)	1,98	-----
Cr-SSM – (SF-1)	0,95	2,7
Cr-SSM – (SF-2)	0,86	2,9

Pelas preparações realizadas por Mambrim⁴⁸ estes materiais apresentam teor de crômio por volta de 1,0% assim podemos observar que as amostras ZF-2 e ZP-3 apresentaram valores muito acima.

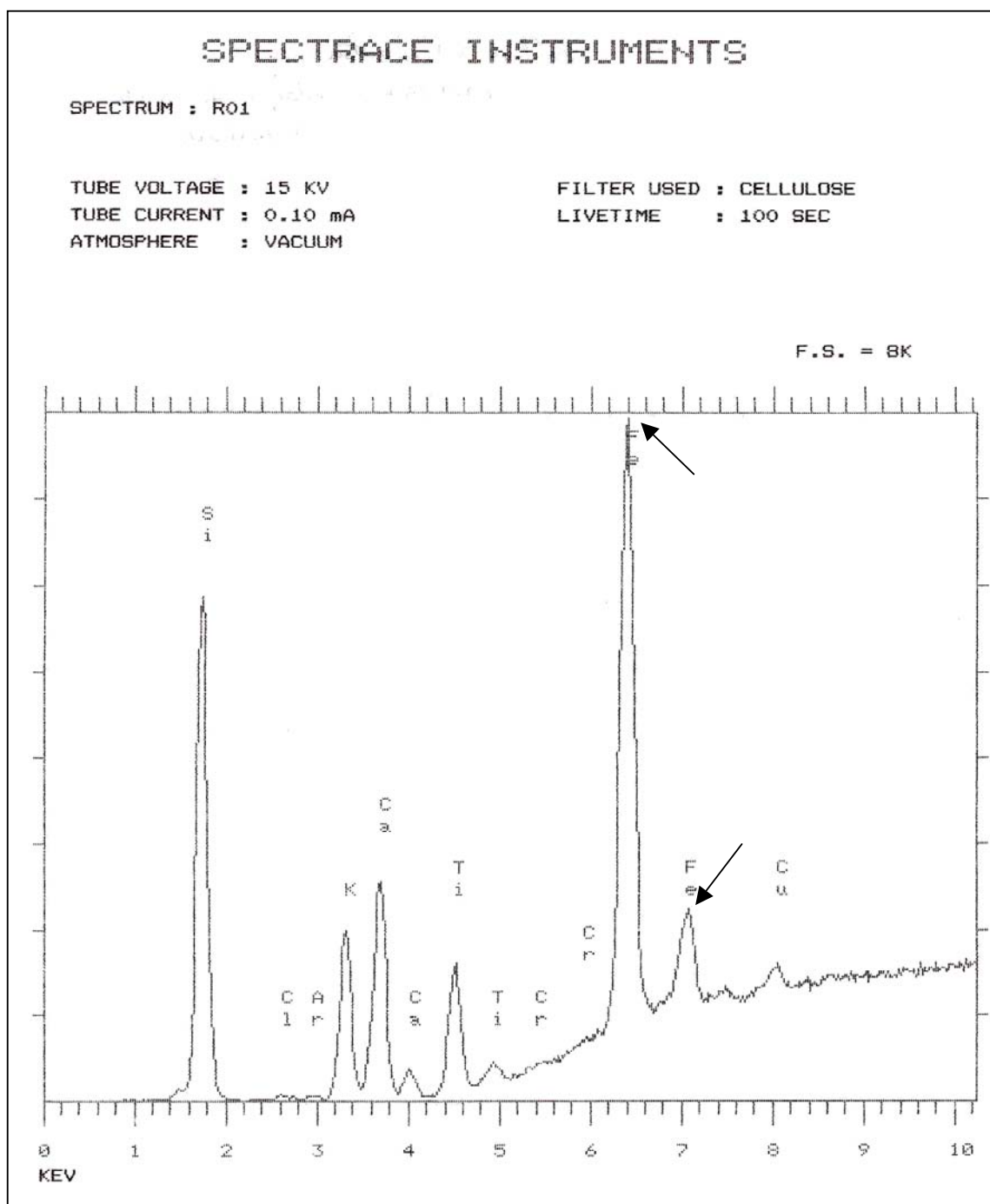


Figura 14 – Análise Elementar do Espelhamento do Reator Microcatalítico.

Os valores diferentes para os materiais analisados por FRX, não são inesperados uma vez que, cada amostra é proveniente de sínteses particulares e sabe-se que a questão de reprodutibilidade na preparação de zeólitos é difícil.

Quanto às amostras de SF-1 e SF-2 (SF = sílica funcionalizada), o trabalho de Peixoto²⁶ indicou um valor de cromo na superfície do material da ordem de (0,5-1,0)% analisados por XPS. O zircônio apresentou teor de (1,5-2,0)% por FRX então podemos afirmar que os dados obtidos estão próximos da literatura^{23,26}.

Para a amostra ZS-1 recém preparada os valores da análise elementar por FRX revelaram: Cr = 1,10%; Al = 0,98% e Si = 82,9%.

As amostras ZF-2 e ZP-3 apresentaram teor de cromo mais elevados, mas não mostraram comportamento catalítico superior a ZS-1 com Cr = 1,10%.

4.1.4 Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR ou ESR)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica tem sido uma importante técnica para elucidar o ambiente cristalino e a situação geométrica dos átomos de ferro e cromo (ferrissilicatos e cromiossilicatos). Os metais +3 incorporados, Fe ($3d^5$) e Cr ($3d^3$) possuem elétrons desemparelhados, estes elétrons apresentam ressonância num campo magnético de energia apropriada, conforme a natureza da geometria e sua vizinhança.

A identificação e atribuição de linhas observadas para os ferrissilicatos é relativamente simples, pois se trata de materiais suficientemente bem descritos na literatura^{44,45}. No caso dos cromiossilicatos que nunca haviam tido uma síntese bem sucedida e/ou caracterização eficiente, as atribuições das linhas de EPR, segue o mesmo procedimento usado para o material de ferro, já conhecido.

Somente a previsão dos valores de “g” (tensor do fator giroscópico) conforme variações de D/E, não permitiriam desvendar os sítios de Cr(III) no cromiossilicato. Alguns ajustes foram necessários para atribuição das linhas de EPR no material inédito.

A composição de cinco linhas indicou uma solução para o cromiossilicato através desta técnica, a.) Linha Base: espectro gerado pelo equipamento na ausência de amostra; b.) Branco: linha de silicato zeolítico MFI, preparado utilizando a receita do cromiossilicato sem adição de Cromo; c.) Registro de linha isotrópica em $g \approx 2,0$, relativa aos contraíons Cr(III) estruturais octaédricos quando hidratado; d.) Duas linhas

de sítios distorcidos, atribuídos a Cr(III) estruturais ou de cavidade; distorção à simetria cúbica em valores de $g < 2,0$. Quando existe referência à linha isotrópica, isto se refere a ausência de distorção em relação à simetria cúbica.

Este processo^{44,45,48} estabeleceu que a possível distribuição de Cr(III) se daria em pelo menos três sítios estruturais.

Combinando efeitos de temperatura e calcinação a análise das linhas espectrais procurou descobrir onde se localizavam as espécies de Crômio interagentes (sensíveis à temperatura) e as não interagentes.

Os espectros de material recém sintetizado, medidos nas temperaturas de 300 e 77K, mostraram um largo pico em $g \approx 2,0$, seguido de outro sinal a $g \approx 1,97$.

A calcinação a 843K proporcionou um drástico decréscimo na intensidade destes sinais. As propostas indicaram que o sinal a 1,97 seria atribuído a radicais formados na síntese; os dois picos (um forte e outro fraco) a 4,27 atribuídos a impurezas de Fe(III) (provavelmente da fonte de SiO₂), e não foram afetados pelo processo de calcinação.

Estas análises^{44,45,48} mostraram ainda que dois sítios, denominados A e B seriam atribuídas a espécies de Cr(III) distorcidas, sendo que ambas não apresentaram susceptibilidade à oxidação por 24 horas sob fluxo de O₂. Uma delas sofre troca iônica com solução aquosa de HCl.

A terceira espécie de Cr(III), denominada sítio C, apresentaria simetria esférica, e pode ser oxidada eficientemente a Cr(VI).

Com estes dados surgiu a proposta de que o sítio A seria substitucional na estrutura ao Si(IV). O sítio B, seria Cr(III) altamente distorcido, localizado nas cavidades e canais, e seria espécie catiônica e de natureza desconhecida. O sítio C, exibiria balanceadores de carga semelhante ao óxido de crômio(III).

Podemos observar na figura 15, da página 57, a linha espectral de EPR típica de uma amostra de um cromiossilicato, com a linha simétrica em $g \approx 2,0$.

Pesquisadores do IQ e do IFGW da Unicamp⁷⁸ mostraram linhas de EPR da fase cristalina do Cr-ZSM5.

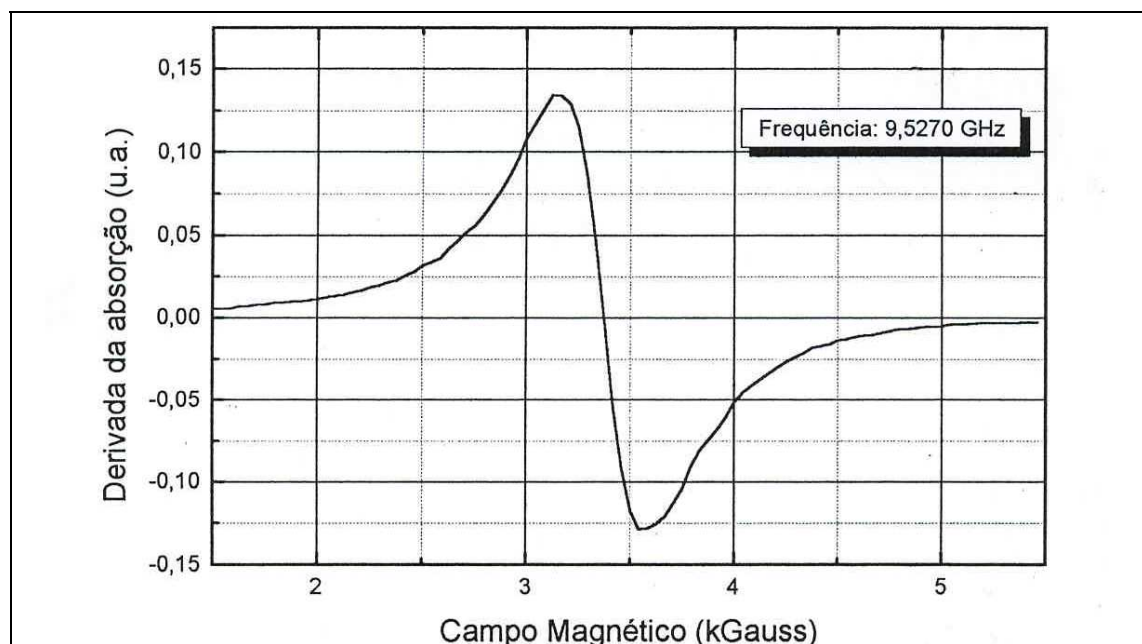


Figura 15 – Espectro de EPR em banda X, à temperatura ambiente, de uma amostra de cromiosilicato recém preparada.

Neste caso o espectro mostrou a superposição de espectros de pó com linha simétrica ao redor de $g \approx 2,0$. Estas linhas se referiam a sítios do Cr(III) substitucionais (ao Si estrutural) e outros fora do arcabouço cristalino na forma de óxidos ou complexos. A simetria do campo elétrico em torno do íon, no sítio, define a linha de ressonância. Nas amostras de cromiosilicato estas estruturas de linhas não apareceram, mas somente uma única linha simétrica mostrado na figura 15.

Nakamura⁷⁷ estudou ferrissilicatos do tipo ZSM-5 em amostras com diferentes graus de hidratação. As mudanças começam a ocorrer com aumento da intensidade da linha simétrica em $g \approx 2,0$ com o simultâneo decréscimo da intensidade de linhas de sítios distorcidos. Isto foi provocado por moléculas de água que se coordenam com o Fe(III) aumentando a simetria do campo elétrico local e assim aumentando $g \approx 2,0$ e diminuindo as intensidades de linhas de sítios distorcidos.

No caso de Cr(III), a exemplo do caso do Fe(III) uma previsão teórica do fator g em sítios substitucionais (e distorcidos), levou a uma estrutura de linhas espectrais em campos baixos, cuja distribuição depende da magnitude das distorções axiais e rômbricas^{44,46,77}.

Uma característica da totalidade de amostras de cromiossilicatos preparadas por planejamento estatístico foi o aparecimento da linha simétrica em $g \approx 2,0$, à temperatura ambiente, com uma largura ao redor de 400 gauss⁸⁰. Medidas feitas à temperatura de Hélio líquido (7K), mostraram que a linha do Cr(III) alargou sua largura de linha; a resposta encontrada foi que como as espécies de Cr(III) seriam essencialmente óxidos, e como a distancia para o Cr-Cr é bem menor que Fe-Fe, a diminuição de temperatura alargaria um pouco sua linha de ressonância.

Os espectros de EPR tornaram-se úteis por revelar a concentração de Cr(III) e dos sítios após diversos procedimentos químicos e térmicos^{78,80}.

A calcinação foi processo necessário para a eliminação do direcionador orgânico (ou *template* = $\text{TPA}^+\text{-OH}^-$ / Hidróxido de Tetrapropilamônio) e abrir os canais e cavidades do material.

O processo de lavagem separou o material cristalino do amorfo que não tinha atividade como catalisador e, entretanto foram feitos testes catalíticos com os materiais amorfos, para eliminar dúvidas quanto à sua atividade.

Na figura 16 podemos observar as amostras de Cr-ZSM-5, a.) recém preparada; b.) Calcinada após lavagem; e c.) recalcinada.

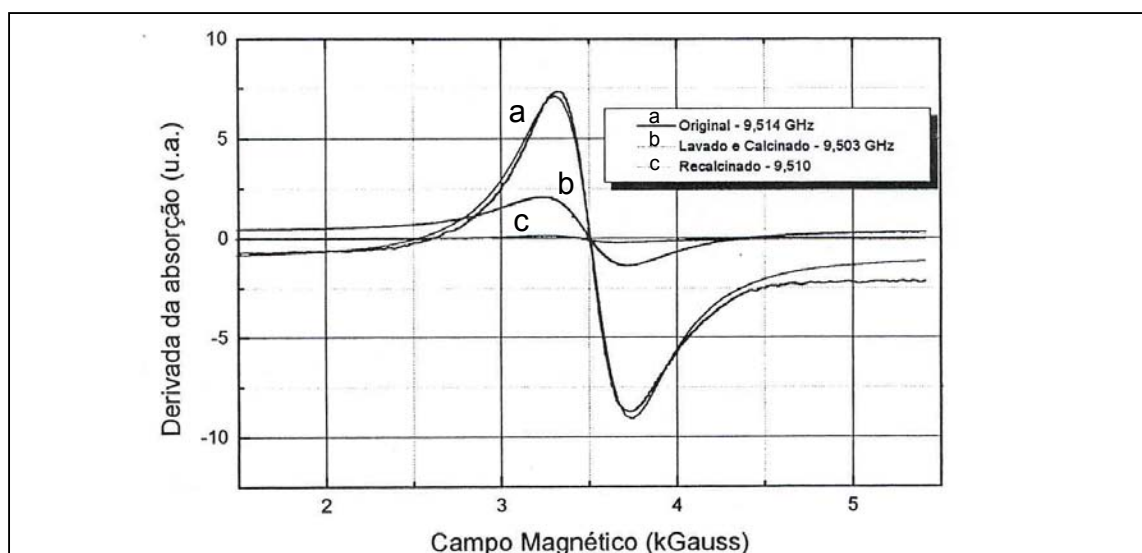


Figura 16 – Espectro de EPR de cromiossilicato / Cr-ZSM5: a) recém-preparado; b) lavado e calcinado; e c) recalcinado.

Nestas medidas de EPR não houve alterações nas larguras de linha, que permaneceram em 400 gauss aproximadamente. Quanto a intensidade variou muito (em unidades arbitrárias), respectivamente para a.) $\approx 16,0$; b.) 3,4; e c.) 0,35 o que poderia ser interpretado como perda de Cr(III) em cada processo associado com a diminuição de intensidade das linhas e estas perdas corresponderiam a 78,0% em “b” e a 98,0% no processo “c”.

Estes números indicam ainda que estas espécies de Cr(III), não poderiam ser substitucionais ao Si, pois estas não decrescem; por outro lado podemos dizer que a quantidade de Cr(III) dentro da estrutura zeolítica seria mínima nesta amostra.

Foram realizados testes de conversão⁷⁸ de CO a CO₂, e as medidas de EPR analisavam a situação do Cr(III) nas amostras: recém preparadas, calcinadas e após os testes de conversão. Toda a análise focalizou a espécie Cr(III) que é paramagnética ao contrário do Cr(VI). Devido a este fato utilizamos depois a técnica de Espectroscopia Fotoacústica (PAS) que identificou as duas espécies.

O material recém preparado continha Cr(III); após processo de calcinação ocorreu a oxidação do Cr(III) para Cr(VI), só que nem todo o Cr(III) passou para Cr(VI) (observado na PAS); o material após teste catalítico também mostrou redução na intensidade das linhas de EPR de Cr(III).

Podemos verificar na figura 17, na página 60, as linhas espectrais de EPR para amostras de Cr-ZSM-5 à temperatura ambiente: a.) Recém preparada e b.) calcinada. Podemos observar claramente a diminuição de intensidade da linha da amostra calcinada em relação à outra.

Na figura 18, na página 60 podemos comparar a amostra calcinada com aquela que foi testada na conversão de CO a CO₂. A diminuição de intensidade da linha para o Cr(III), também foi observada neste caso.

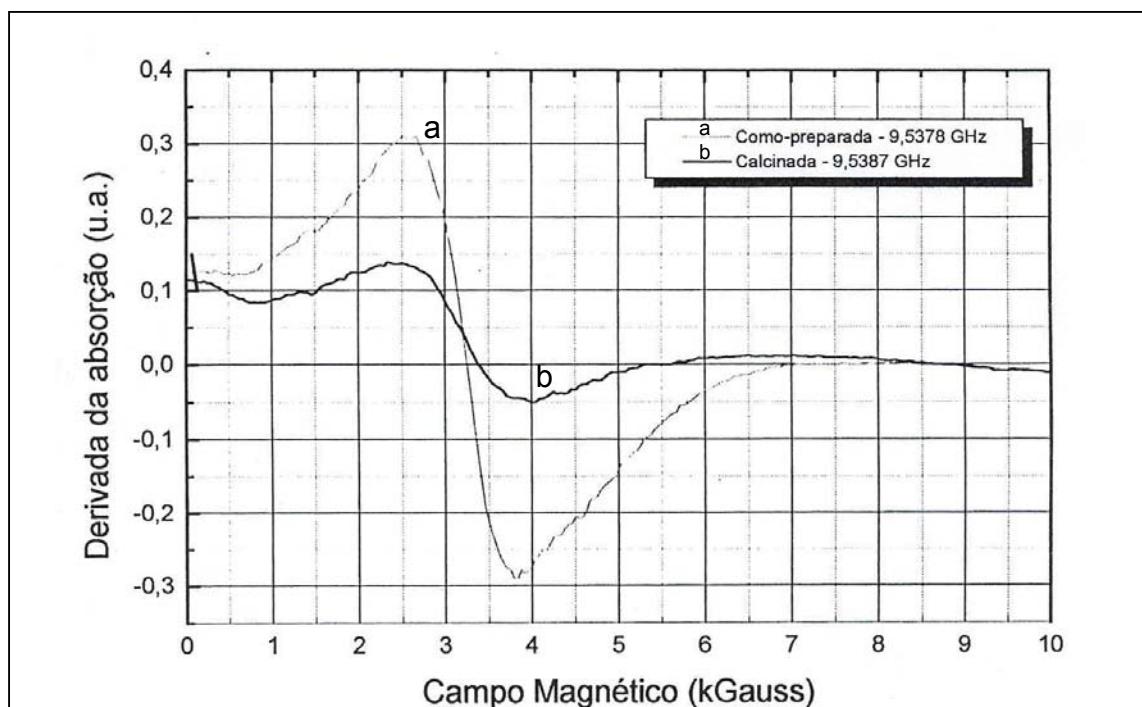


Figura 17 – Espectro de EPR, à temperatura ambiente, de cromiossilicato Cr-ZSM5: a) recém preparado e b) calcinado.

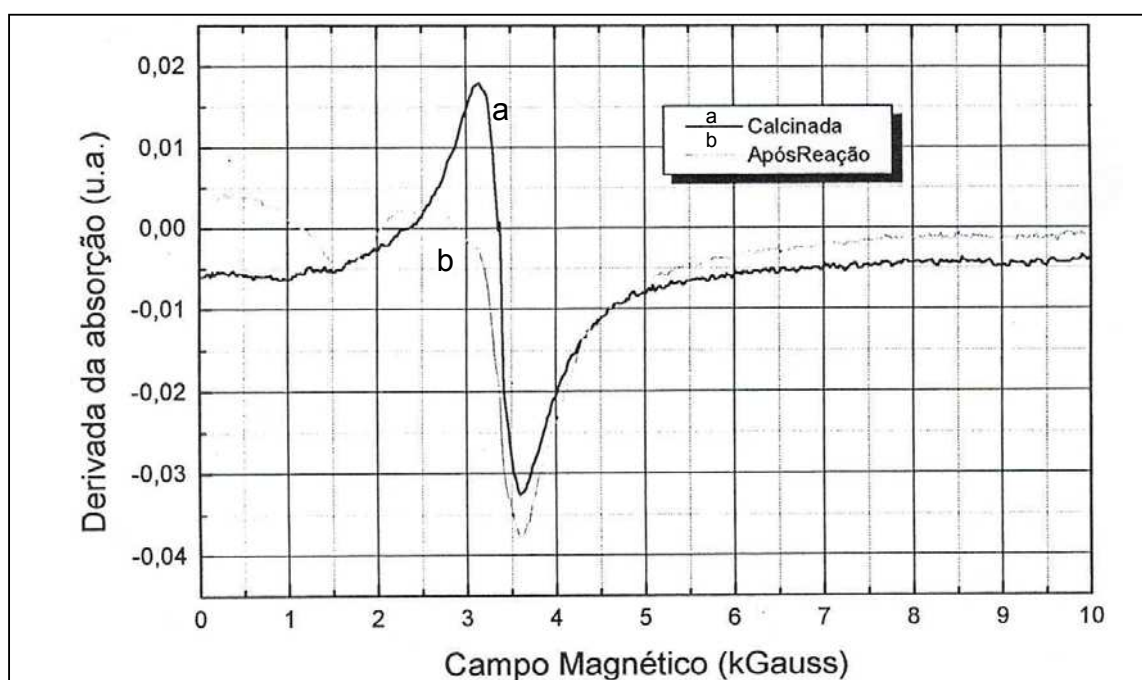


Figura 18 – Espectro de EPR do cromiossilicato Cr-ZSM5: a) calcinado e b) após a reação de conversão de CO a CO₂.

Algumas amostras de cromiossilicatos foram recalcinadas após a reação e sofreram novos testes na mesma reação catalítica e o processo não foi eficiente, pois houve conversão mínima e por menor tempo. Repetiu-se o procedimento obtendo-se os mesmos resultados indicando gradativa perda de atividade a cada ciclo de vida do catalisador.

Isto é consistente com a perda de Cr(III), verificada nos espectros de EPR.

Giannetto et al⁷⁹ mostraram por EPR a oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em catalisadores zeolíticos Cr-ZSM5 e [Cr,Al]ZSM5 e que íons de crômio incrementam a entrada de alumínio na estrutura, com aumento de acidez do material e também da atividade na conversão de n-heptano. Esta atividade é maior que a de um aluminossilicato convencional, como o H-ZSM5. Nesta oxidação espécies de Cr(V) também aparecem, sendo uma estrutural substituindo o Si(IV) e outra coordenada octaetricamente ocupando posição catiônica isolada. As espécies de Cr(V) podem ajudar a explicar os perfis de atividade catalítica destes metalossilicatos.

Fundamentos teóricos adicionais da técnica de EPR estão no anexo II, página 90.

4.1.5 Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

Esta técnica busca um perfil da capacidade de absorção de radiação na faixa de comprimento de onda do ultravioleta-visível para os materiais no estado sólido. Obviamente não foi possível a utilização da espectroscopia convencional.

Na figura 19 da página 62, podemos avaliar os espectros^{44,47,48,78} para as espécies Cr(III) e Cr(VI) e os comprimentos de onda (nm) característicos para Cr(III) que são, 440 e 640 nm, e para a outra espécie uma forte banda em 370 nm atribuída à absorção de transferência de carga para o Cr(VI).

Uma amostra de cromiossilicato calcinada indicou além da banda em 370 nm para o Cr(VI) um pequeno sinal na região de 440 nm que foi atribuída ao Cr(III) que não sofreu a oxidação. A razão da não oxidação seria devido ao difícil acesso a estes sítios que estariam em canais estruturais do Cr-ZSM-5.

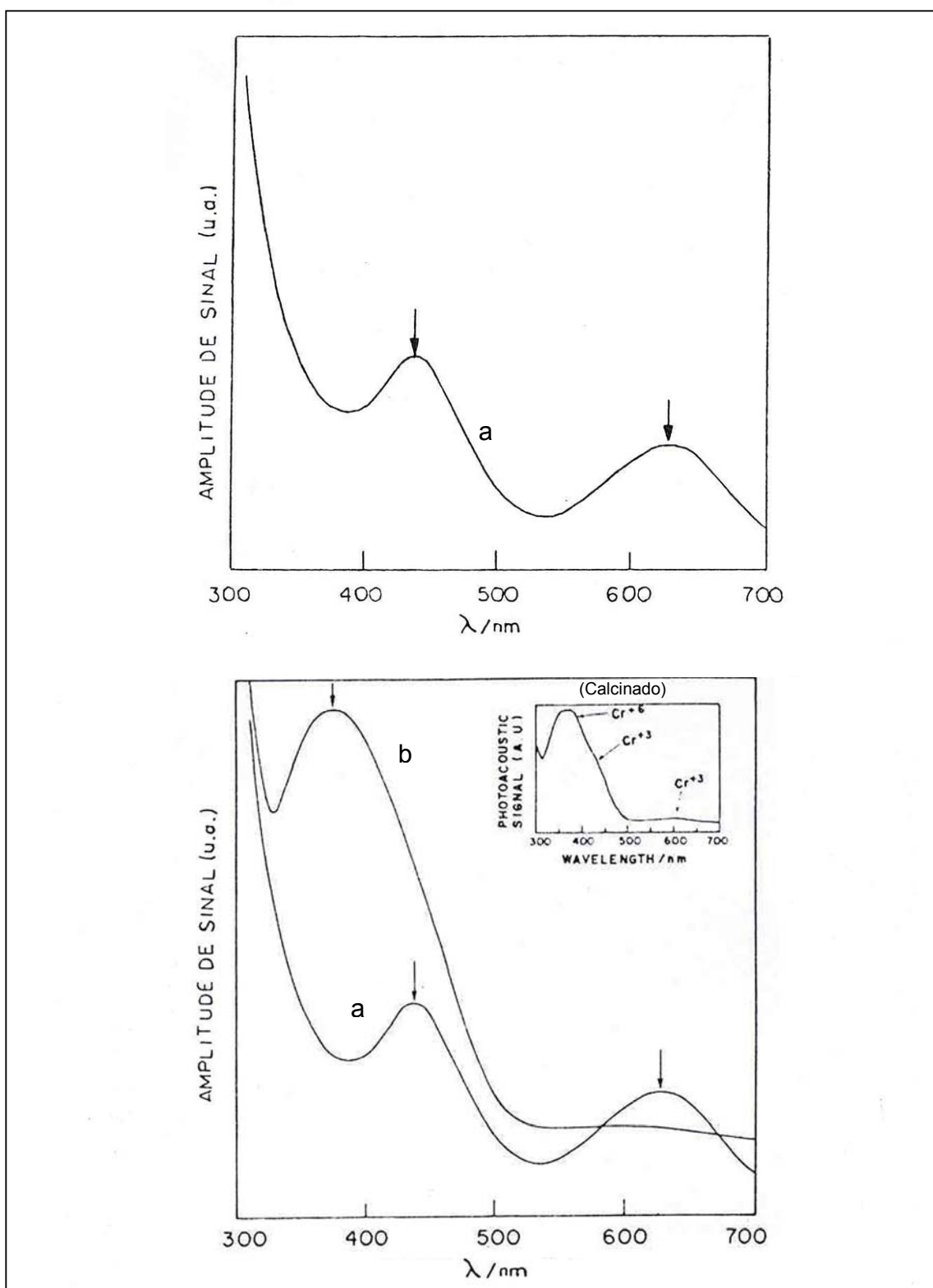


Figura 19 – Espectro Fotoacústico das Espécies Cr(III) e Cr(VI) em cromiossilicatos: a) Recém Preparados / Cr(III) e b) Calcinados / Cr(VI).

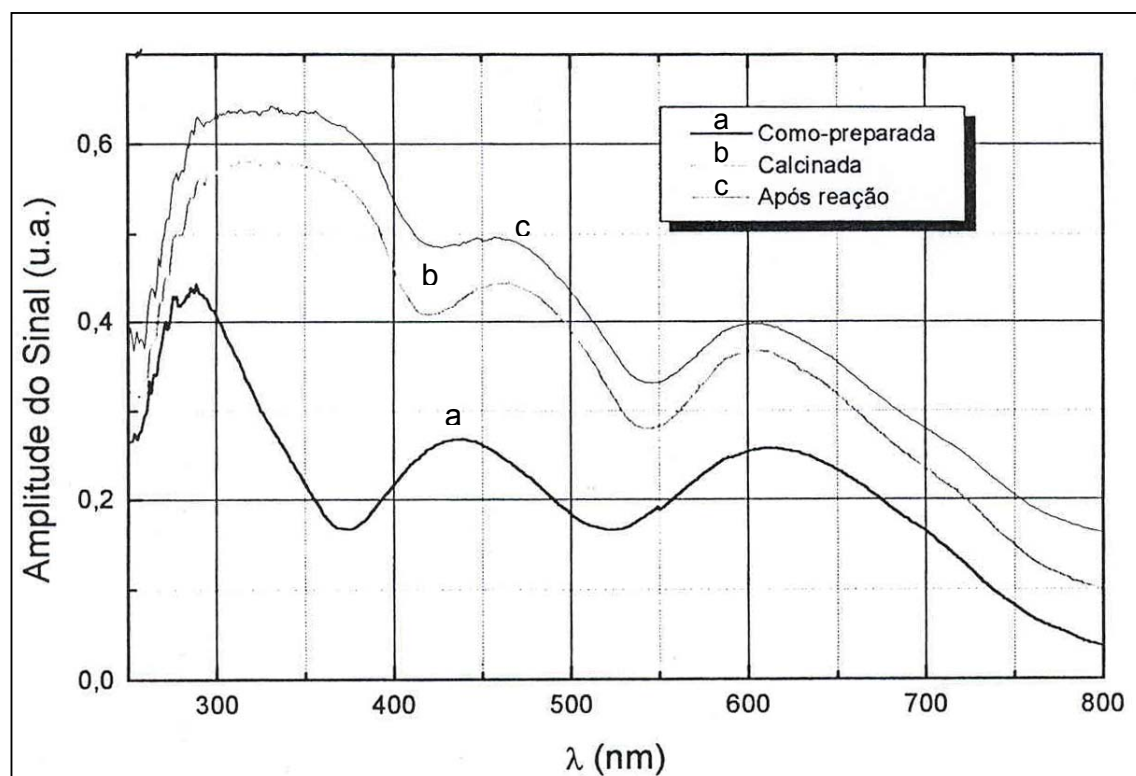


Figura 20 – Espectro PAS de amostra de cromiosilicato: como preparada; calcinada; e após a reação CO a CO₂.

Podemos verificar na figura 20 os espectros de PAS de amostras de Cr-ZSM-5, recém preparado, calcinado e após a reação de conversão de CO a CO₂.

Neste espectro verifica-se a banda de Cr(VI) na amostra calcinada e após o teste de conversão de CO. Observa-se pequena variação na quantidade de Cr(III)^{78,80}.

Na figura 21 da página 64 temos os espectros PAS de amostras recém preparada e lavada. A amostra recém preparada contém material cristalino e amorfo, e aponta sinais intensos de Cr(III). Na amostra lavada verificamos a redução da quantidade de cromo total, provavelmente devido a íons ancorados mais fracamente em canais superficiais e cavidades internas na forma de óxidos e complexos. Deste modo, no processo de lavagem são facilmente removidos^{78,80}.

Após a lavagem, com a grande perda de intensidade nos sinais de Cr totais, acreditamos que as espécies de cromo remanescentes (estruturais ou não) permanecem no material em quantidades mínimas, principalmente como Cr(III).

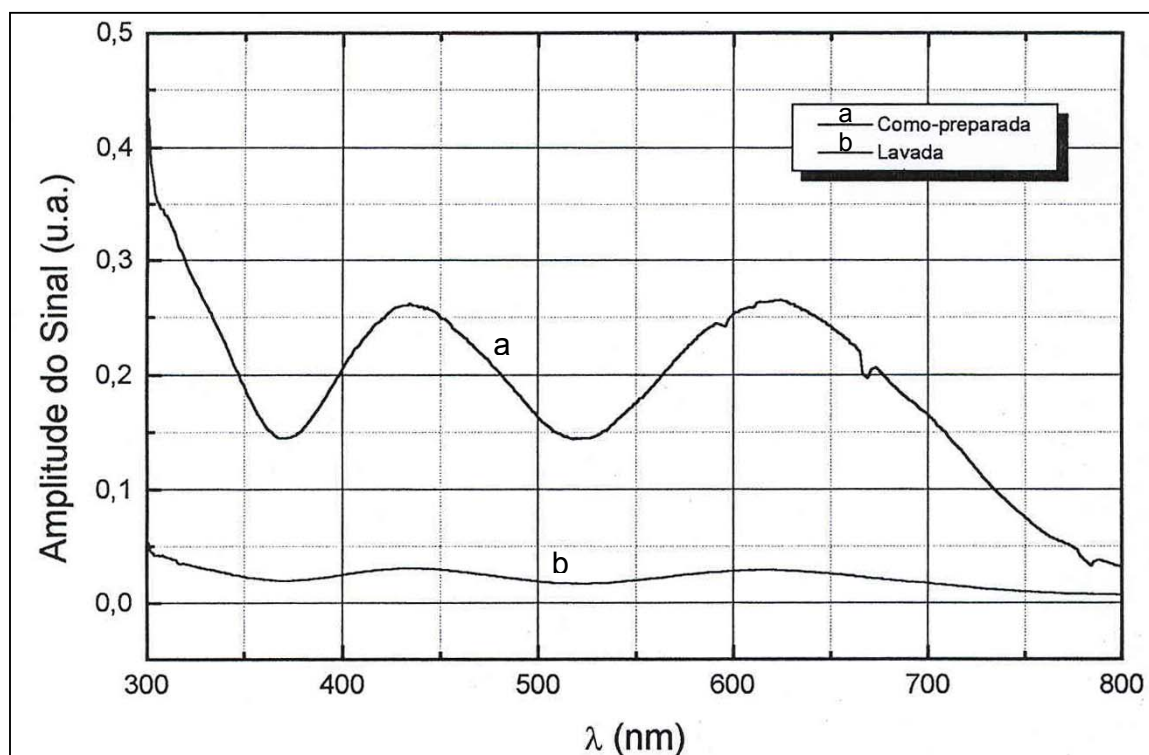


Figura 21 – Espectros de PAS Obtidos para uma amostra de cromiossilicato / Cr-ZSM5: a) recém preparada e b) lavada.

Nos processos de calcinações de cromiossilicatos, foi tentado um processo brando e outro mais enérgico. Podemos verificar pelo espectro do processo realizado em condições mais rigorosas, na figura 22 na página 65, a banda situada a 370 nm sobressaiu muito mais (do que em condições brandas) e os sinais de Cr(III) em 440 e 640 nm tornaram-se apenas ombros.

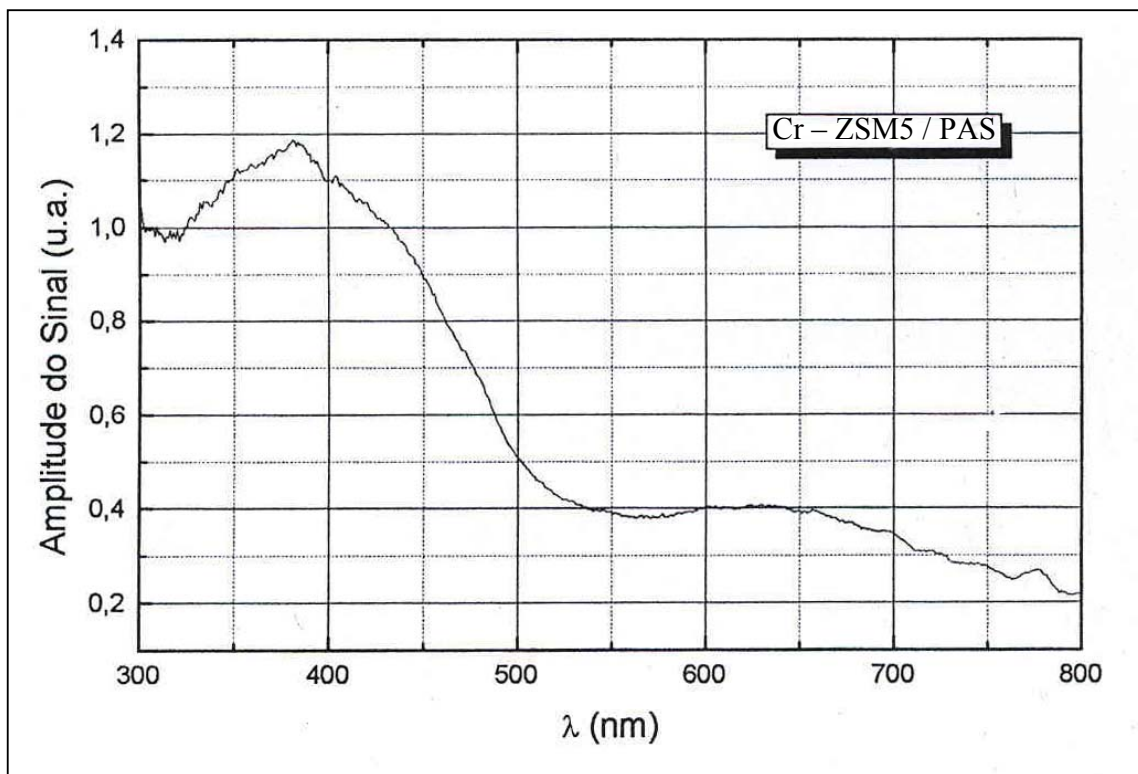


Figura 22 – Espectro de PAS de cromiossilicato que sofreu oxidação enérgica.

Um espectro PAS na faixa de 250-800 nm foi utilizado para revelar uma outra banda de transferência de cargas do Cr(VI) em 270 nm; não houve clareza nas linhas uma vez que, pela proximidade das bandas em 270 e 370 nm ambas do Cr(VI), o que surgiu foi uma região plana cobrindo toda esta faixa de comprimento de onda^{78,80}.

Podemos observar na figura 23 e 24 na página 66, os espectros para amostras de cromiossilicatos recém sintetizados, denominados respectivamente Z2-F, Z3-P.

Das duas amostras: Z2-F e Z3-P, a segunda mostra grande intensidade para as linhas de Cr(III) (lembrando que tínhamos fase cristalina e amorfa); esta diferença ocorre devido aos diferentes processos de lavagem. Se verificarmos a figura 21, podemos visualizar por EPR, a grande intensidade relativa das concentrações de crômio para as amostras de cromiossilicatos recém preparados.

Fundamentos teóricos da PAS encontram-se no anexo III, página 97.

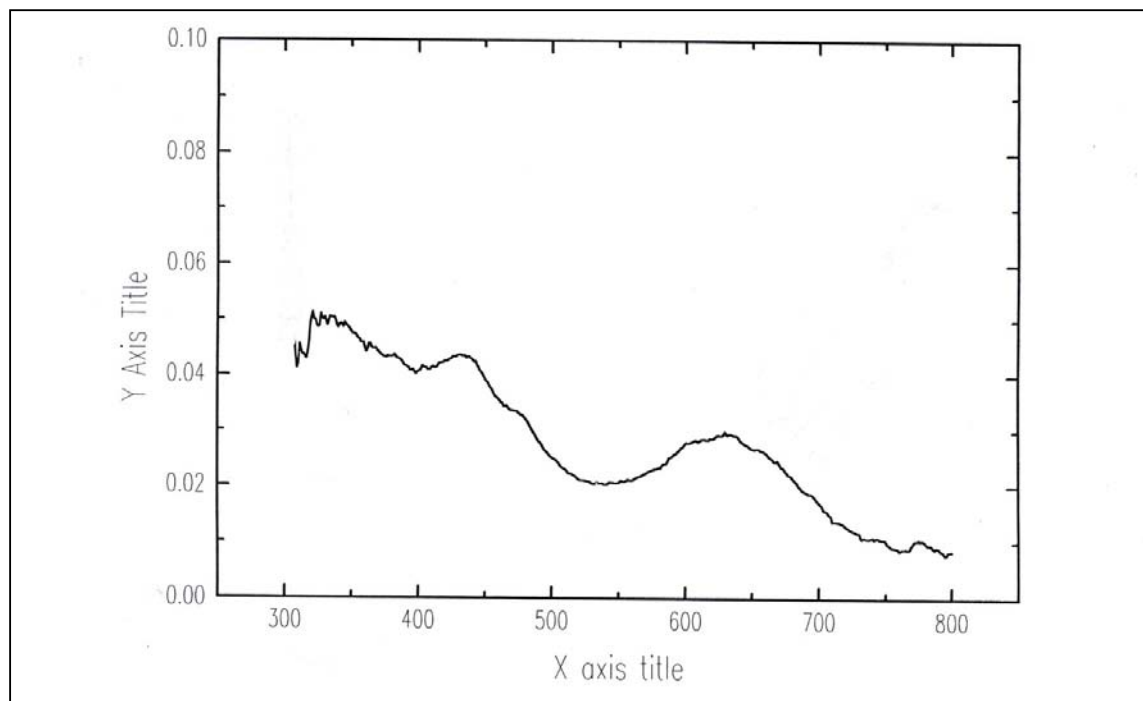


Figura 23 – Espectro PAS para cromiossilicato / ZF-2 recém preparado.

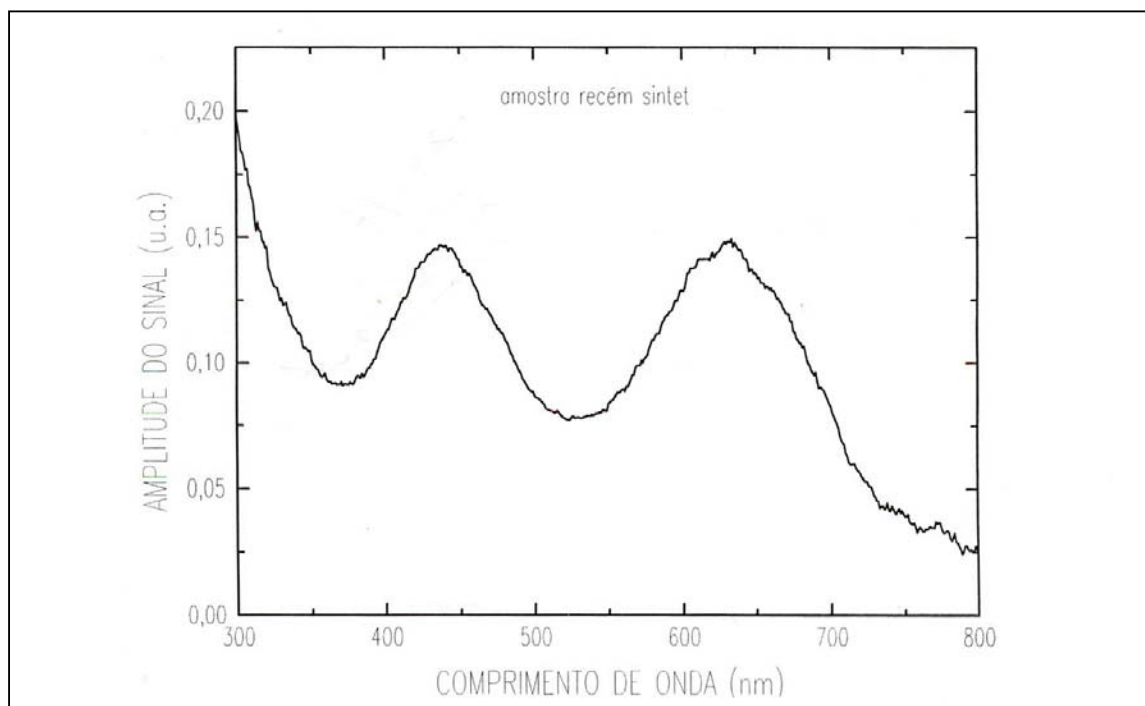


Figura 24 – Espectro PAS para cromiossilicato / ZP-3 recém preparado.

4.1.6 Análise de Área Superficial BET (Superfície Específica)

A tabela 07 a seguir apresenta os resultados:

Tabela nº 07 – Dados de Análise de Área Superficial BET.

Material:	Área Superficial / m².g⁻¹:	Conclusão:
SiO ₂ -gel 60	221	-----
ZS-1	237	7,4% > SiO ₂ (*)
ZF-2	309	40,0% > SiO ₂ (*)
ZP-3	49	Estrutura fechada / Cristobalita (**)
SF-1	289	30,8% > SiO ₂
SF-2	273	23,6% > SiO ₂

(*) = Estes cromiossilicatos foram preparados com ortossilicato de sódio.

(**)= Estrutura provável.

Ficou evidente que a amostra ZP-3 já indicada por DRX não apresenta estrutura MFI, confirmado pela estrutura não-aberta; provavelmente trata-se de um polimorfo do quartzo (cristobalita). Isto obviamente descarta a presença de arcabouço estrutural zeolítico. Para as demais, a lógica do aumento da superfície específica foi seguida, uma vez que formada a estrutura de peneira molecular, existe uma grande área interna (canais, cavidades e poros) disponível ao trânsito de moléculas.

4.2 Análise dos Produtos de Reação

4.2.1 Análise de Gases por Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Mostraremos os dados das análises, além de discutir a estequiometria do processo⁷⁴ para fechamento do balanço de massas da reação:



Na aplicação da lei de Beer para os gases precisávamos obter as absorvâncias para diferentes pressões de CO, para poder plotar $A_{2170} \times P_{\text{CO}}$ e determinar por regressão linear o coeficiente angular da reta, o α_{CO} , absorvidade para o gás $\text{CO}^{74,75}$.

Foi construída a tabela nº 08 de $A_{2170} \times P_{\text{CO}}$, relatada a seguir.

Tabela nº 08 – Dados para Construção de Curva Padrão de CO.

<u>Pressão (torr):</u>	<u>Absorvância₂₁₇₀.10⁻²:</u>	<u>Absortividade.10⁻⁴:</u>
10	1,8	1,8
20	3,8	1,9
30	5,9	2,0
40	6,2	1,5
50	9,6	1,9
60	11,5	1,9
70	12,1	1,7
85	18,0	2,1
95	19,0	2,0
110	24,0	2,2

A partir destes dados foi construída a curva para o gás CO, onde se determinou a linearidade e o valor médio para absorvidade do $\text{CO}^{74,75}$, que é a figura 25, página 69.

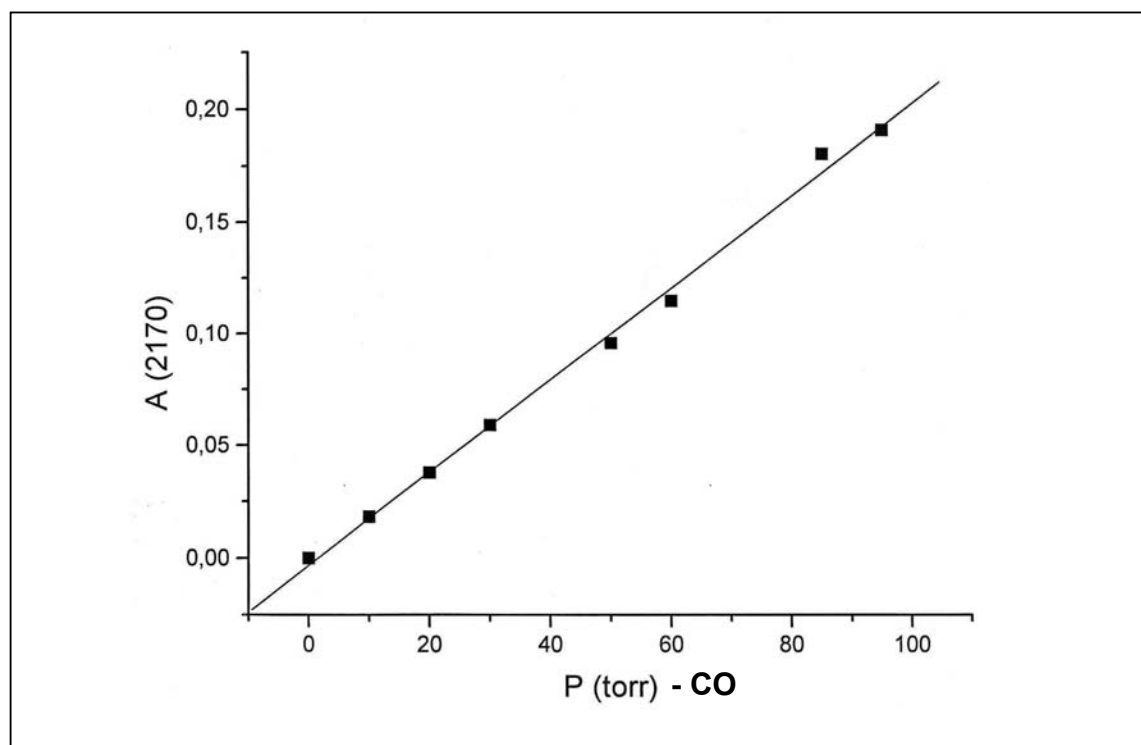


Figura 25 – Reta que expressa $P_{CO} \times A_{2170}$ ($y = ax + b$)

Linearidade = 99,81%; $b = 2,06 \times 10^{-3}$.

$\alpha_{CO} = 1,9 \times 10^{-4}$.

A tabela de nº 09, foi construída a seguir para $A_{2358} \times P_{CO_2}$.

Tabela nº 09 – Dados para Construção de Curva Padrão de CO_2 .

Pressão (torr):	Absorbância _{2358,8} . 10^{-2} :	Absortividade. 10^{-4} :
10	2,6	2,5
20	6,7	3,3
30	12,0	4,0
40	20,6	5,1
50	25,7	5,1
60	33,9	5,6
70	41,1	5,8
80	47,6	5,9
90	59,7	6,6

A partir destes dados podemos construir a curva para o CO₂, onde se determinou a linearidade e a absorvidade média^{74,75} do CO₂.

Podemos verificar a curva na figura 26.

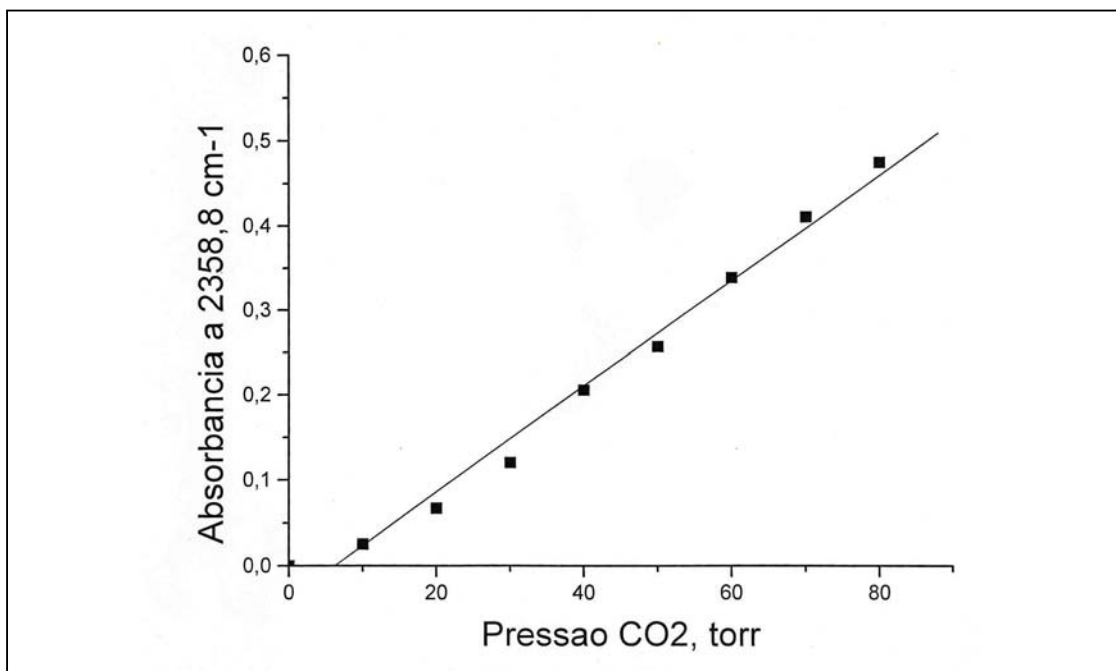


Figura 26 – Reta que expressa $P_{CO_2} \times A_{2358,8}$.

Linearidade = 99,05%; $b = 6,64 \times 10^{-3}$.

$\alpha_{CO_2} = 4,9 \times 10^{-4}$.

A reação estequiométrica para a conversão do monóxido de carbono em dióxido é:

$$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2 \quad (19)$$

Na cela de gases para análise de FTIR, temos:

$$P_{CELA} = P_{O_2} + P_{CO} + P_{CO_2} \quad (20)$$

O número de mols (n) na cela:

$$n_{CO_{CELA}} = n_{CO_{ALIMENTAÇÃO}} - n_{CO_2} \quad (21)$$

Dividiu-se todos os termos por $n_{CO_{CELA}}$, resultando na equação 22:

$$n_{CO_{CELA}} / n_{CO_{CELA}} = n_{CO_{ALIM.}} / n_{CO_{CELA}} - n_{CO_2} / n_{CO_{CELA}} \quad (22)$$

$$1 = n_{CO_{ALIM.}} / n_{CO_{CELA}} - n_{CO_2} / n_{CO_{CELA}} \quad (23)$$

Determinado-se $n_{CO_{CELA}}$ e n_{CO_2} , podemos calcular $n_{CO_{ALIM.}}$. Estes dois valores são determinados, através das curvas padrão (figuras 25 e 26). Daí obtém-se os

valores das respectivas absorvidades para cada gás, que são os coeficientes angulares da reta obtida por processo de regressão linear, $\alpha_{\text{CO}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $\alpha_{\text{CO}_2} = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

A partir da expressão da lei de Beer aplicada para os gases, teríamos:

$$A_{2170} = \alpha_{\text{CO}} \cdot b \cdot P_{\text{CO}} \quad \text{e} \quad (24)$$

$$A_{2358,8} = \alpha_{\text{CO}_2} \cdot b \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (25)$$

Onde “b” seria o caminho ótico da cela de KBr, no valor de 10,0 cm.

Deste modo foram calculadas as pressões parciais dos gases presentes na cela: $n_{\text{CO}_{\text{CELA}}}^{(*)}$ e $n_{\text{CO}_2}^{(*)}$. Com estes valores vamos obter $n_{\text{CO}_{\text{ALIM.}}}$. Pela equação 19, sabe-se que a proporção da reação seria: 1 : 1/2 : 1, podemos calcular n_{O_2} que foi consumido no processo e assim concluir o balanço de massas.

Estes cálculos foram feitos, resultando em valores totais entre 88,0% e 104%. As diferenças para 100% foram atribuídas a vazamentos na linha; após muito tempo de funcionamento as mangueiras e conexões apresentaram desgaste embora a pressão de operação fosse muito reduzida.

Podemos analisar espectros de FTIR dos gases efluentes de algumas reações com Cr-ZSM-5 e também com Cr-SSM, nas figuras 27 e 28, páginas 72 e 73 respectivamente.

Concluindo, pudemos monitorar a concentração (%) dos gases CO e CO₂ (páginas: 72, 73, 107 e 108) nos gases efluentes desde os trinta minutos iniciais, até o término da atividade catalítica.

(*) = Utilizou-se a expressão $PV = nRT$, onde: $n_{\text{CO}} = P_{\text{CO}} \cdot V / RT$ e $n_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2} \cdot V / RT$.

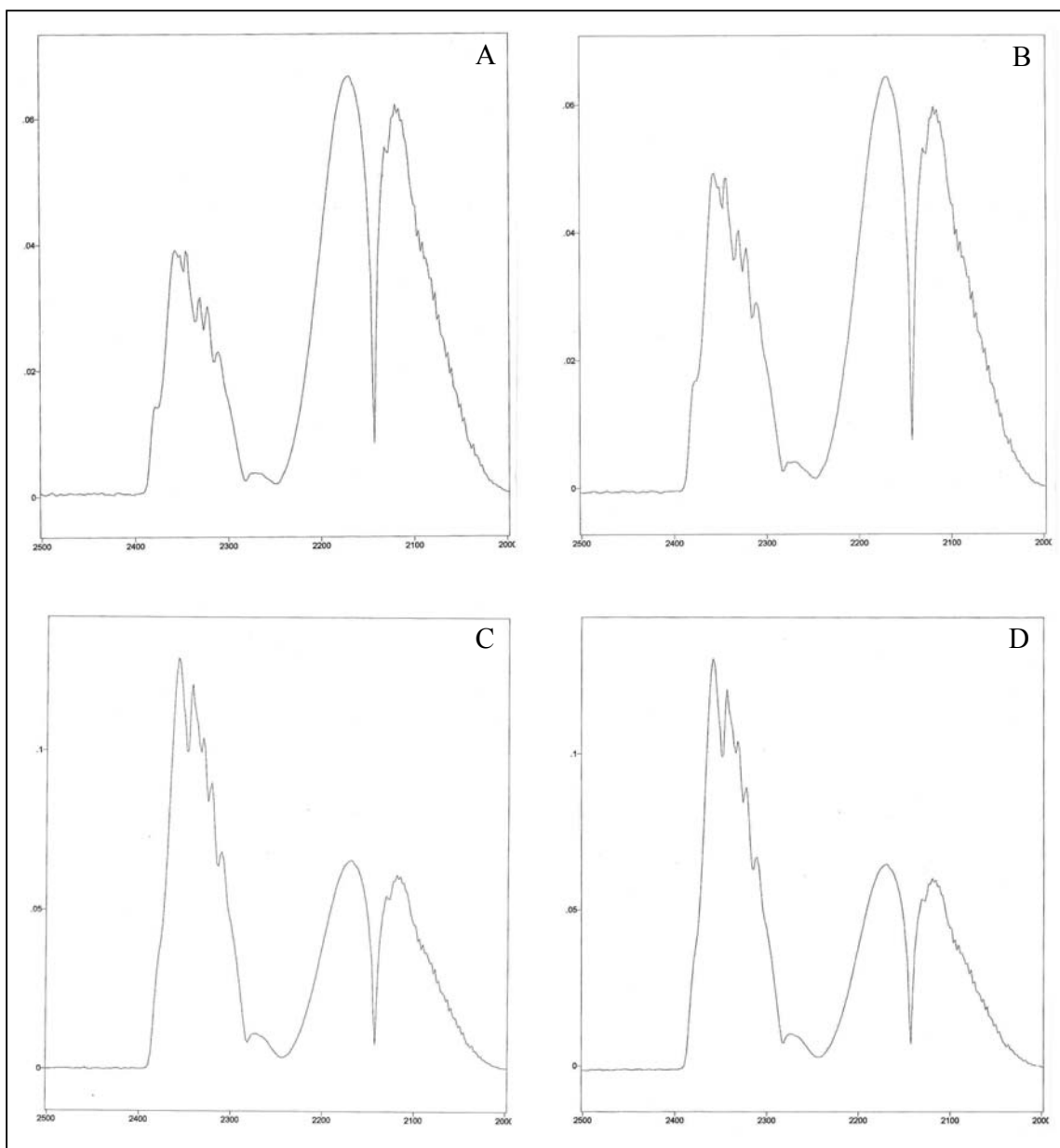


Figura 27 – Espectros de FTIR dos gases efluentes / Cr-ZSM5 (ZS-1).

A – $T_0 = 0,0$ min.; 80,88% CO e 19,11% CO₂.

B – ($T_0 + 30,0$) min.; 76,90% CO e 23,10% CO₂.

C – ($T_0 + 60,0$)min.; 53,60% CO e 46,40% CO₂.

D – ($T_0 + 90,0$)min.; 51,72% CO e 48,28% CO₂.

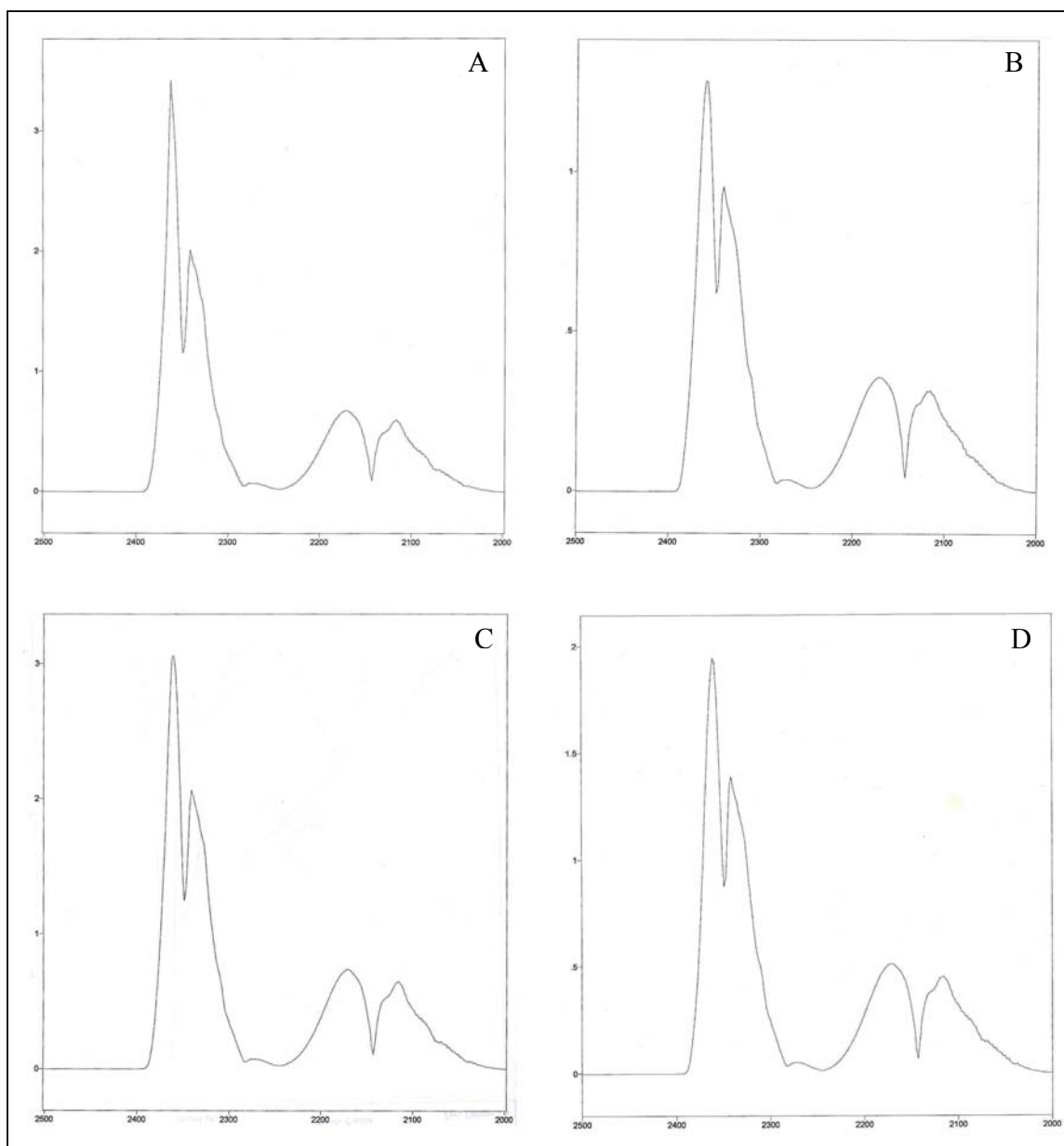


Figura 28 – Espectros de FTIR dos gases efluentes / Cr-SSM (SF-1).

A – $T_0 = 0,0$ min.; 42,93% CO e 57,07% CO_2 .

B – $(T_0 + 30,0)$ min.; 46,40% CO e 53,60% CO_2 .

C – $(T_0 + 60,0)$ min.; 44,24% CO e 55,76% CO_2 .

D – $(T_0 + 90,0)$ min.; 45,41% Co e 54,59% CO_2 .

Outras reações após segunda e terceira regenerações para o Cr-ZSM5 (ZS-1) foram colocadas no anexo X, páginas 107 e 108.

4.2.2 Cromatografia Gasosa (CG)

Como relatada no capítulo anterior, esta técnica não apresentou resultados satisfatórios para analisar os efluentes gasosos de nosso trabalho.

Apresentamos o cromatograma que aparentemente solucionou nossa análise, embora o sistema de ligação de duas colunas em série, Porapak e peneira molecular 5A, não nos trouxe confiabilidade para o resultado.

Analisando o cromatograma na figura 29, podemos observar três picos, sendo o primeiro atribuído a mistura O_2 e N_2 com tempo de retenção (TR) de 2,8 segundos; o segundo atribuído a CO , com aproximadamente 3,0 s de TR e o último de CO_2 com TR = 10,3 s. Quanto ao último pico de CO_2 , pelo fato de ficar sempre retido nas colunas, trouxe dificuldades para sua atribuição. Injeções de gás CO_2 acrescentado aos efluentes, na cabeça das colunas, resolveram esta análise.

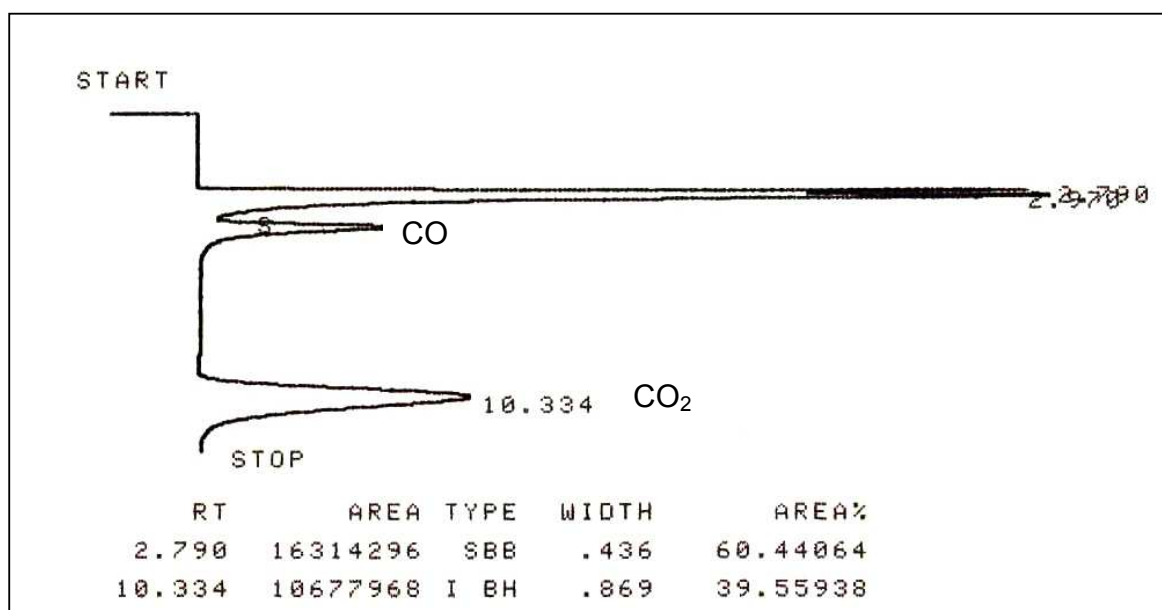


Figura 29 – Cromatograma de gases efluentes / Cr-ZSM5 (ZS-1).

4.2.3 Análise de Gases por Célula Eletroquímica

Estas foram medidas confiáveis uma vez que o fabricante do equipamento possui reputação internacional, além de possuir certificação de padrão de qualidade ISO 9001 e protocolo de calibração aferido por assessoria independente TÜV-Rheinland (TÜV CERT), (também reconhecido pelo DAR, equivalente alemão ao nosso Inmetro) e IIOC (Independent International Organization for Certification). O protocolo de calibração encontra-se no anexo IX página 106.

4.2.3.1 Testes de Conversão de CO com Metalossilicatos Cr-ZSM-5

Das três amostras estudadas ZS-1, ZF-2 e ZP-3, somente a terceira não se mostrou ativa na reação CO a CO₂ e embora a Espectroscopia de Infravermelho e Difração de Raios-X de Pó, tenha dado algumas indicações de estrutura não zeolítica, a análise de Área Superficial BET, mostrou que realmente se tratava de estrutura fechada (tabela 07, página 67).

A amostra ZF-2 não converteu totalmente o CO e sob tempo muito reduzido, e foi descartada do nosso estudo sistemático.

Para a amostra ZS-1, as condições de reação foram fixadas em 573 K, a massa de catalisador 300 mg, [CO] = 2000 ppm; volume de ar = 3,0 L.min⁻¹. Na tabela 10, a seguir podemos acompanhar o desempenho do material.

Tabela nº 10 – Dados dos Testes de Conversão de CO com Cr-ZSM-5^(*) (ZS-1).

<u>Amostra: Z1-S:</u>	<u>Resultados:</u>	
<u>CICLOS:</u>	<u>Tempo (h):</u>	<u>Conversão (%):</u>
01	4,0	100,0
02	2,5	82,0
03	2,0	75,0
04	-----	TON(**) = 2430 / 100%

(*) = m_{cat} = 300 mg; [CO] /ppm = 2000; V_{ar} = 3,0 L.min⁻¹; T = 573 K.

(**) = **TON** é o Número de Turnover (nCO₂ / nCr_{cat.}) – (calculado p/ 300 mg/cat.).

4.2.3.2 Testes de Conversão de CO e (CO + NO) com Sílica Funcionalizada

Em seu aspecto as duas amostras preparadas diferiam pouco em suas colorações, a SF-1 era amarela dourada e a SF-2 num tom mais escuro (ouro-velho). Tanto nas análises elementares como no desempenho catalítico ambas revelaram uma grande semelhança.

A amostra SF-1 foi testada e os gases efluentes analisados por FTIR.

Na tabela 11, colocou-se as condições de reação para a amostra SF-2 cujos produtos foram analisados por célula eletroquímica. Não ocorreu desativação, em qualquer das amostras.

As condições de reação que permaneceram fixas foram: massa do catalisador: 500 mg (SF-2); Fluxo de CO: 10,0 mL.min⁻¹; V_{AR} = 3,0 L.min⁻¹;

Tabela nº 11 – Dados de Ensaio de Conversão de CO a CO₂ com SF-2^(*).

Ensaio (nº):	Tempo (h):	Conversão(%):	[CO] / ppm:	Temperatura /K:
01	12	100,0	1400	573
02 ^(a)	~01	52 – 100,0	2000	401–587
03	12	100,0	2000	573
04	06	100,0	2000	573
05	04	100,0	2000	473
06	02	100,0	2000	423
07 ^(b)	~02	74 – 93	1400	373
08 ^(c)	01	> 99,0	2000	398
09	01	100,0	2000	673
10	01	100,0	2000	773
11	02	100,0	2000	873
12	01	100,0	2000	973
13	02	100,0	2700	573

(*) = m_{cat} = 500 mg; V_{CO} = 10,0 mL.min⁻¹; V_{ar} = 3,0 mL.min⁻¹; TON para 500 mg cat.

(a) e (b) figuras 30 e 31, página 77; (c) figura 31, página 77; TON = 1456/100%.

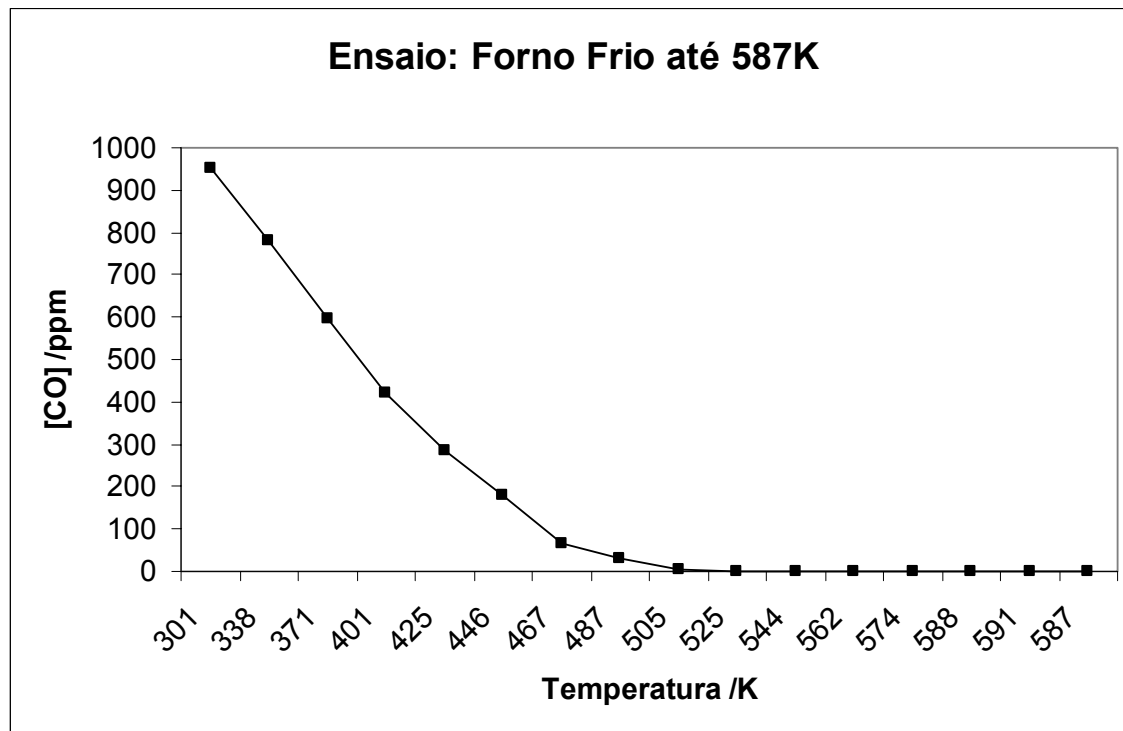


Figura 30 – Conversão de CO (52-100)% por Cr-SSM (SF-2) de 301-587K.

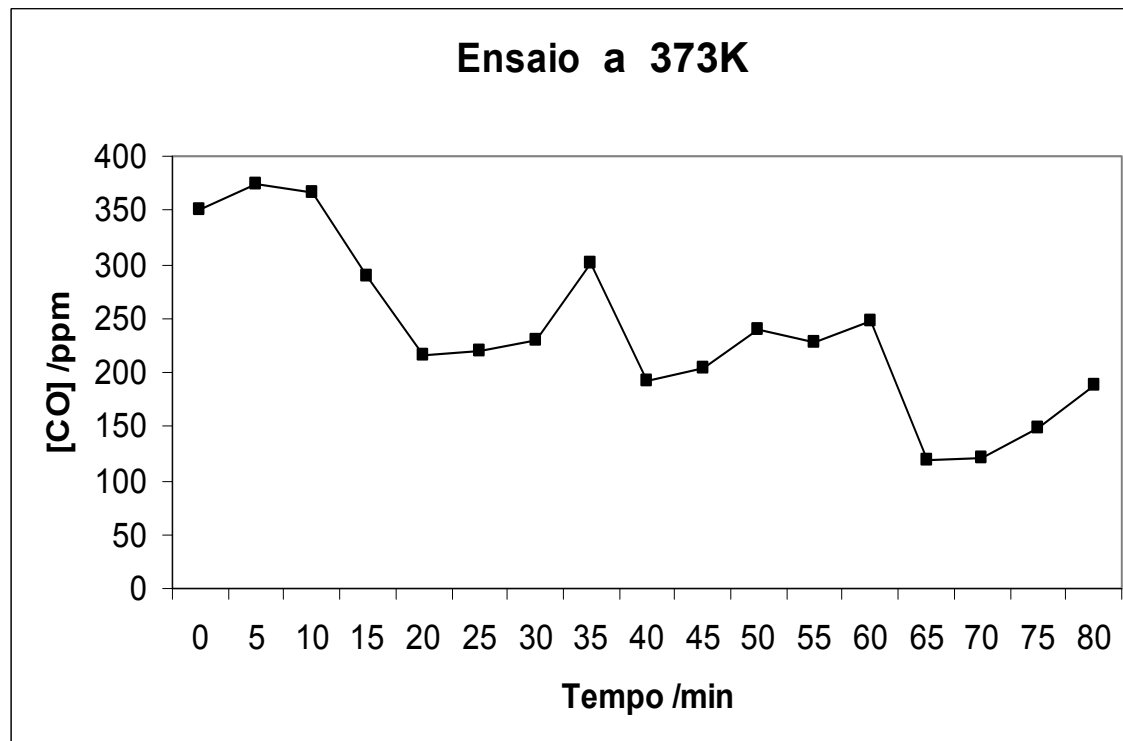


Figura 31 – Conversão de CO (74-93)% por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 373K.

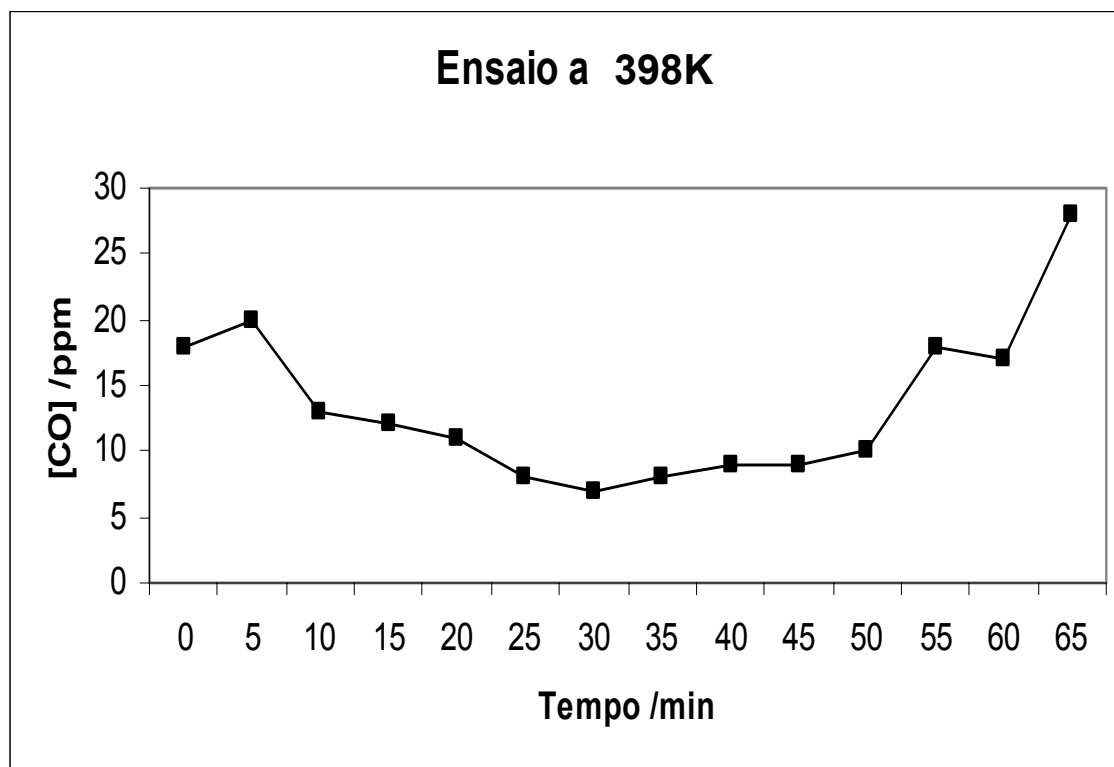


Figura 32 – Conversão de CO (>99%) por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 398K.

A tabela 12, mostra os ensaios com outra amostra do catalisador SF-2, com massa de 300 mg, sem alimentação de ar; na conversão da mistura (CO + NO).

Tabela nº 12 – Conversão da Mistura (CO + NO)^(*) por Cr-SSM – amostra SF-2.

Ensaio:	Tempo(h):	Conv.CO	Conv.NO	[CO]/ppm	[NO]/ppm	Temp/°C:
14 ^(d)	01	> 90	14 – 24	4000	250	300
15 ^(e)	01	> 97	17 – 26	4000	250	400
16 ^(f)	01	> 98	17-.. ^(**)	4000	250	500

(*) = $m_{\text{cat}} = 300 \text{ mg}$; $V_{\text{ar}} = \text{zero}$.

(**) = Neste ensaio o gás NO esgotou-se após 30 minutos.

(d) Ver figura 33, pág. 79; (e) Ver figura 34, pág.79; f) Ver figura 35, pág.80

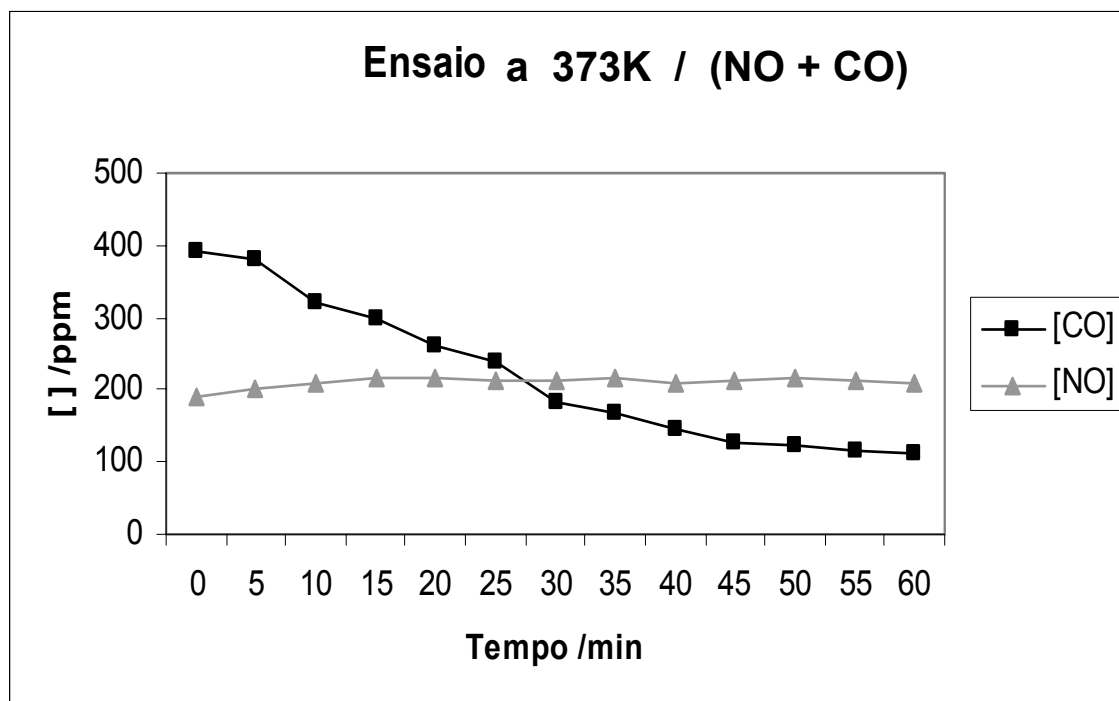


Figura 33 – Conversão de CO + NO, sem ar, por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 373K.

Obs.: $m_{\text{cat}} = 300 \text{ mg}$; $[\text{CO}]/\text{ppm} = 4000$; $[\text{NO}]/\text{ppm} = 250$.

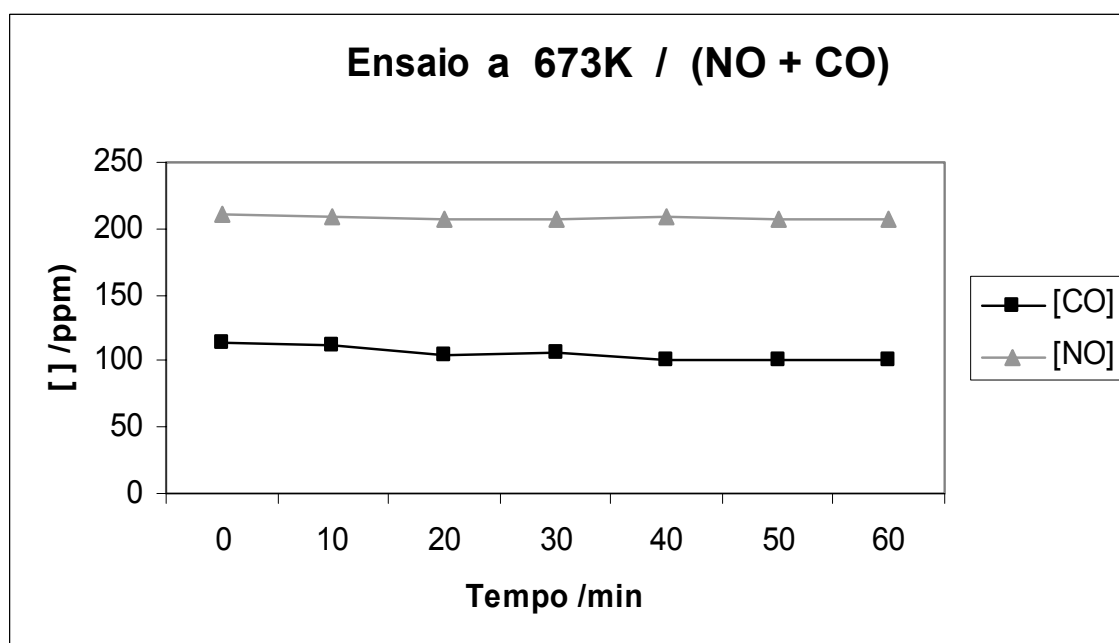


Figura 34 – Conversão de CO + NO, sem ar, por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 673K.

Obs.: $m_{\text{cat}} = 300 \text{ mg}$; $[\text{CO}]/\text{ppm} = 4000$; $[\text{NO}]/\text{ppm} = 250$.

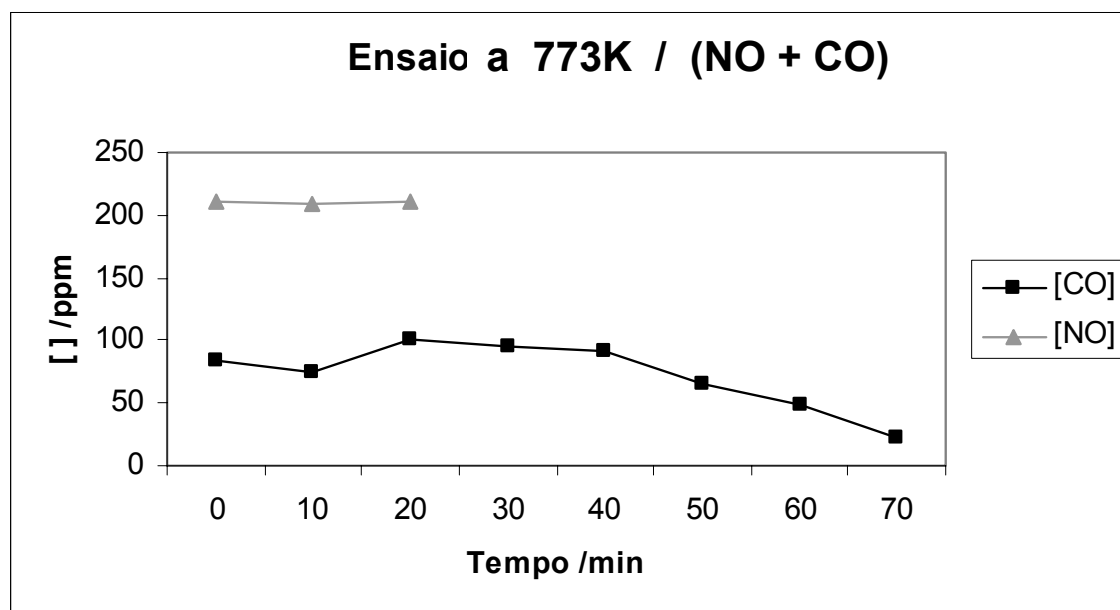


Figura 35 – Conversão de CO + NO, sem ar, por Cr-SSM (SF-2) isotérmico a 773K.
Obs.: $m_{\text{cat}} = 300 \text{ mg}$; $[\text{CO}]/\text{ppm} = 4000$; $[\text{NO}]/\text{ppm} = 250$.

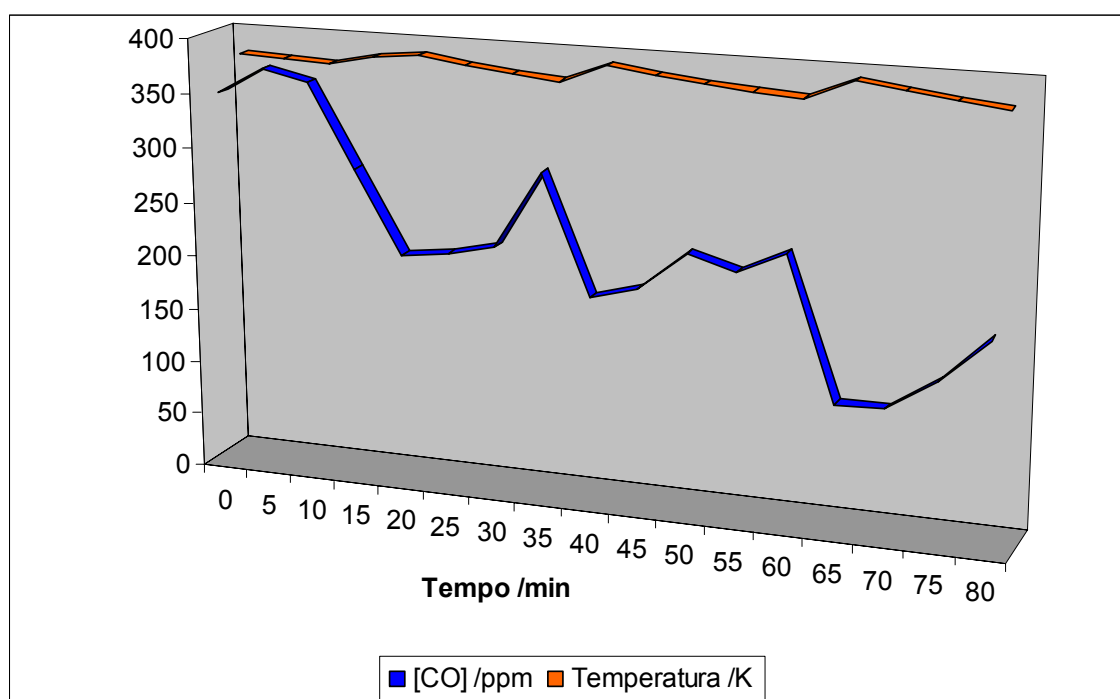


Figura 36 – Reação de Conversão de CO com Cr-SSM (SF-2) com três variáveis.
(Isotérmica a 373 K – Gráfico da Figura 31, em outro formato).

As amostras de sílica funcionalizada (Cr-SSM), SF-1 e SF-2 tiveram desempenho superior às daquelas de cromiossilicalitas (Cr-ZSM5), ZS-1, ZF-2 e ZP-3 em vários aspectos como: a) Tempo em que permaneceram ativas na conversão de CO; b) Taxas de conversão (%) mais elevadas que Cr-ZSM5; c) As amostras de SF-1 e SF-2 não desativaram; d) Temperaturas menos elevadas nas reações para SF-1 e SF-2 com mais alta conversão; >99% a 398K contra 100% a 573K para o Cr-ZSM5; e) As amostras de Cr-SSM foram utilizadas recém preparadas sem a necessidade de granular e classificar como no caso das cromiossilicalitas; f) Para todas as amostras tanto de Cr-SSM como de Cr-ZSM5 não foram utilizados metais nobres.

É razoável supor que o ambiente químico onde o cromo está ligado na sílica, via zircônio ancorado na superfície, tornou o sítio mais ativo para a oxidação. Existem evidências de que as espécies ligadas ao zircônio sejam policromatos²³ que neste caso estariam mais acessíveis que no ambiente das amostras de cromiossilicalita. Nas amostras de Cr-ZSM5 as evidências são de que o cromo ativo encontra-se em sítio estrutural e substitucional ao Si(IV)⁴⁸ e portanto menos disponível para a oxidação. Espécies de Cr(V)^{48,79}, também substitucionais à estrutura podem competir com o Cr(VI) na oxidação, provocando queda de atividade na conversão de CO.

Salem⁸¹ relatou que, sistemas utilizando Pt, Ru, Rh, Pd e Au ancorados em TiO₂ ou ZrO₂ têm eficiência na conversão de CO. Também a redução de NO_x via Pt, Rh e W suportados em ZrO₂, têm tido sucesso.

Estes trabalhos⁸¹ possuem a característica de alto custo devido ao uso dos metais nobres, o que não é o caso dos catalisadores do presente trabalho cromiossilicalitas^{48,78} e sílica com superfície modificada⁷⁸.

No processo de conversão da mistura gasosa (CO + NO), a tentativa era a de oxidar o CO a CO₂ e reduzir o NO a N₂. Os resultados mostraram que a conversão do CO pouco diminuiu e mesmo assim nas temperaturas mais reduzidas; a conversão de NO se manteve numa média de 20% independente da temperatura utilizada.

5. Conclusões

A preparação de aluminossilicatos com estrutura zeolítica com crômio suportado, Cr-ZSM-5, gerou as amostras ZS-1, ZF-2 e ZP-3 que revelaram nas caracterizações estruturais o esqueleto zeolítico. Destas amostras apenas a ZS-1 revelou-se ativa na reação de conversão de CO.

A conversão com o Cr-ZSM-5 ocorreu por tempo limitado e com número de turnover elevado; após quatro horas de operação o material desativou. Foi facilmente regenerado a 573 K sob fluxo de oxigênio por 24 horas e voltou a ser utilizado na oxidação de CO. A reação transcorreu por menos tempo, e com menor taxa de conversão. Até quatro ciclos (regenerações) foram realizadas com retorno à capacidade de converter o CO, mas com eficiência reduzida na conversão de CO a CO₂.

O outro catalisador, a sílica com superfície modificada por zircônio e com crômio ancorado, Cr-SSM, das amostras preparadas, SF-1 e SF-2, ambas se revelaram ativas para o processo de oxidação de CO. A conversão ocorreu por 49 horas com interrupções. O número de turnover foi elevado e a temperatura onde iniciou a conversão total foi razoável, a 398 K. Testes indicaram conversão até a faixa de 973 K.

As tentativas de converter $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$, sem injeção de ar, apresentou um restrito sucesso, uma vez que pouco NO reagiu.

As amostras de sílica funcionalizada, Cr-SSM, apresentaram desempenho superior em relação à cromiossilicalitas, Cr-ZSM5, mostrando-se mais ativas na conversão de CO, com relação ao tempo de duração como também à taxa de conversão que utilizou temperaturas mais reduzidas. Também na aplicação das amostras de Cr-SSM existiram vantagens por não haver necessidade de tratamentos após a preparação, tais como granulação e classificação, utilizadas nas amostras de Cr-ZSM5.

A não utilização de metais nobres nos materiais apresentados por este trabalho, indica uma queda nos custos de produção dos catalisadores.

Serão requeridos os direitos à propriedade industrial destes materiais.

6. Perspectivas

As perspectivas em suportar catalisadores em materiais cerâmicos, para aplicação automotiva, poderiam utilizar o material de sílica desenvolvido por este trabalho.

Possibilidades de redução dos custos de silenciadores equipados com catalisadores, para veículos novos e usados, implicariam em benefício aos consumidores que por ora não têm alternativas diante de peças muito caras, que utilizam catalisadores importados.

A legislação relacionada ao controle de emissões de poluentes vem sendo aplicada num cronograma que, vai inibir quase totalmente a presença de gases como CO, NOx e óxidos de enxofre num futuro próximo. O nosso país tem cumprido parcialmente suas responsabilidades na redução dos poluentes., por exemplo pela adição de etanol à gasolina, além de se tratar de fonte de energia renovável. Com o advento do biodiesel, também renovável, e substituto de derivados de petróleo, a poluição gerada por veículos pesados também recuará.

O Brasil como signatário do Protocolo de Kyoto (dezembro/1997), deve implementar rapidamente ações para proteção ao meio ambiente.

Deste modo, acreditamos na possibilidade de se encontrar soluções tecnológicas para substituição dos catalisadores importados com redução de custos para o consumidor final, com qualidade equivalente.

Montadoras de automóveis nacionais garantem a duração de oitenta mil quilômetros para os catalisadores. Técnicos ambientais e consumidores verificam a má qualidade do ar principalmente nas grandes cidades e colocam em dúvida a declaração das montadoras.

Existem esperanças quanto à efetivação dos Centros de Inspeção Veiculares para avaliação e fiscalização da frota e autorização para o licenciamento anual. Os veículos com catalisadores vencidos ou danificados teriam que sofrer manutenção para poder voltar a circular.

Estas ações juntamente com os materiais desenvolvidos pelo nosso trabalho, contribuiriam para proteção ambiental pela colocação no mercado de catalisadores menos onerosos para o consumidor.

Num futuro trabalho, o foco seria a obtenção de outros materiais capazes de eliminação de NOx, hidrocarbonetos e óxidos de enxofre, utilizando nossa própria tecnologia e a um custo acessível ao consumidor final.

7. Referências Bibliográficas

- 01 – Lee, J.D.; *Concise Inorganic Chemistry*, Chapman & Hall: London, 1996.
- 02 – Weigel, O.; Steinhoff, E.; Z. Kristallogr. **1925**, 61, 125.
- 03 – Eckehart, R.; Kleinschmit, P.; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- 04 – Giannetto, G.P.; *Zeólitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*, EdIT: Caracas, 1990.(b) Wilson, S.T.; Lok, B.M.; Messina, A.M.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M.; J. Am. Chem. Soc. **1982**, 104, 1146.(c) LoK, B. M.; Messina, A.M.; Patton, R.L.; Gajek, R.T.; Cannan, T.R.; Flanigen, E.M.; US pat. 4.440.871, **1984**.(d) Flanigen, E.M.; Lok, B.M.; Patton, R.L.; Wilson, S.T.; Stud. Surf. Sci. Catal. **1986**, 28, 103.
- 05 – Whan, D.A.; Chem. in Brit. **1981**, 17, 532.
- 06 – Whyte, T.E.; Dalla Beta, R.A.; Catal. Rev. Sci. Eng. **1982**, 24, 567.
- 07 – Derouane, E.G.; Gabelica, Z.; J. Catal. **1980**, 65, 486.
- 08 – Chen, N.Y.; Garwood, W.E.; Catal. Rev. Sci. Eng. **1986**, 28, 185.
- 09 – Breck, D.W.; *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley: New York, 1974.(b) Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Olson, D.H.; Meier, W.M.; Nature, **1978**, 272, 437. (c) Kokotailo, G.T.; Chu, P.; Lawton, S.L.; Meier, W. M.; Nature, **1978**, 275, 119.
- 10 – Csicsery, S.M.; Zeolites, **1984**, 4, 202.
- 11 – Csicsery, S.M.; Chem. in Brit. , **1985**, 5, 4.
- 12 – Loewenstein, W.; An. Mineral. **1954**, 39, 92.
- 13 - Breck, D.W.; *Molecular Sieves Zeolites-I in: Advances in Chemistry Series 101*, Gould, R.F.;ed.; Am. Chem. Soc., 1971.
- 14 - Barrer, R.M.; Denny, P.J.; J. Chem. Soc. **1961**, 971.
- 15 – Flanigen, E.M.; Bennett, J.M.; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M.; Smith, J.V.; Nature, **1978**, 271, 512.
- 16 – Argauer, R.J.; Landolt, G.R.; US pat. 3.702.886, **1972**.(b) Chu, P.; US pat. 3.709.979, **1973**.
- 17 – Weisz, P.B.; Chemtech, **1973**, 3, 498.
- 18 – Beran.S.; J. Molec. Catal. **1988**, 45, 225.
- 19 – Chang, C.D.; Silvestri, A.J.; J. Catal. **1977**, 47, 249. (b)Derouane, E.G.; Nagy, J.B.; Dejaifve, P.; Van Hoof, J.H.C.; Spekman, B.P.; Védrine, J.C.; Naccache, C.; J. Catal. **1978**, 53, 40. (c) Anderson, J.R.; Fogar, K.; Mole, T.; Rajadhyaksha, R.A.; Sanders, J.V.; J. Catal. **1979**, 58, 114. (d) Kaeding, W.W.; Chu, C.; Young, L.B.; Weinstein, B.; Butter, S.A.; J. Catal. **1981**, 67, 159. (e) Dessau, R.M.; LaPierre, R.B.; J. Catal. **1982**, 78, 136.
- 20 – Ciola, R.; *Fundamentos da Catálise*, Editora Moderna: São Paulo, 1981. (b) Rheinboldt, H.; Selec. Chim. **1951**, 10, 115.(c) Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60, 309.
- 21 – Muzart, J.; Chem. Rev. **1992**, 92, 113.
- 22 – San Fillipo Jr.,J.; Chern, C-I.; J. Org. Chem. **1977**, 42, 2182. (b) Fréchet, J.M. J.; Warnock, J.; Farral, M.J.; J. Org. Chem. **1978**, 43, 2618. (c) Cainelli, G.; Cardillo, G.; Orena, M.; Sandri, S.; J. Am. Chem. Soc. **1976**, 98, 6737.

- 23 – Weckhuysen, B.M.; Wachs, I.E.; Schoonheydt, R.A.; Chem. Rev. **1996**, 96, 3327.
- 24 – Apud 28, referências: 14-28.
- 25 – Apud 28, referências: 56, 57, 63, 66, 68, 93 e 94.
- 26 – Peixoto, C.R.M.; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 1992. (b) Gushiken, Y.; Peixoto, C.R.M.; Kubota, L.T.; *International Conference on Ion Exchange*, Tokyo, Japão, 1991. (c) Gushiken, Y.; Peixoto, C.R.M.; Baccan, N.; Analyst **1992**, 117, 1029.
- 27 – Vuurman, M.A.; Wachs, I.E.; J. Phys. Chem. **1992**, 96, 5008.
- 28 – Fouad, N.E.; Knozinger, H.; Zaki, M.I.; Z. Phys. Chem. **1994**, 186, 231.
- 29 – Kucherov, A.V.; Slinkin, A.A.; J. Mol. Catal. **1994**, 90, 323.
- 30 – Spoto, G.; Bordiga, S.; Garrone, E.; Ghiotti, G.; Zecchina, A.; J. Mol. Catal. **1992**, 74, 175.
- 31 – Zecchina, A.; Spoto, G.; Ghiotti, G.; Garrone, E.; J. Mol. Catal. **1994**, 86, 423.
- 32 – Mosser, C.; Petit, S.; Mestdagh, M.; Clay Mineral. **1993**, 28, 353.
- 33 – Gaite, J.M.; Mosser, C.; J. Phys.: Condens. Matter **1993**, 5, 4929.
- 34 – Chen, J.D.; Sheldon, R.A.; J. Catal. **1995**, 153, 1.
- 35 – Chapus, T.; Tuel, A.; Ben Taarit, Y.; Naccache, C.; Zeolites **1994**, 14, 349.
- 36 – Jehng, J.M.; Wachs, I.E.; Weckhuysen, B.M.; Schoonheydt, R.A.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1995**, 91, 953.
- 37 – Weckhuysen, B.M.; Wachs, I.E.; J. Phys. Chem. **1996**, 100, 14437.
- 38 – Curry-Hyde, H.E.; Musch, H.; Baiker, A.; Applied Catal., **1990**, 65, 211.
- 39 – Aparício, L.M.; Ulla, M.A.; Millman, W.S.; Dumesic, J.A.; J. Catal. **1988**, 110, 330.
- 40 – Li, Y.; Hall, W.K.; J. Catal. **1991**, 129, 202.
- 41 – Petunchi, J.O.; Hall, W.K.; J. Catal. **1983**, 80, 403.
- 42 – Petunchi, J.O.; Hall, W.K.; J. Catal. **1982**, 78, 327.
- 43 – Kaspar, J.; Graziani, M.; Rahman, A.M.; Trovarelli, A.; Vichi, E.J.S.; Applied Catal. **1994**, 117, 125.
- 44 – Pastore, H.O.; Stein, E.; Davanzo, C.U.; Vichi, E.J.S.; Nakamura, O.; Baesso, M.; Silva, E.C.; Vargas, H.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1990**, 772.
- 45 – Pastore, H.O. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- 46 – Nakamura, O.; Mambrim, J.S.T.; Pastore, H.O.; Vichi, E.J.S.; Gandra, F.G.; Silva, E.C.; Vargas, H.; Pelzl, J.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. **1992**, 88, 2071.
- 47 – Mambrim, J.S.T.; Vichi, E.J.S.; Pastore, H.O.; Davanzo, C.U.; Vargas, H.; Silva, E.C.; Nakamura, O.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1991**, 922.
- 48 – Mambrim, J.S.T.; Pastore, H.O.; Davanzo, C.U.; Vichi, E.J.S.; Nakamura, O.; Vargas, H.; Chem. Mater. **1993**, 5, 166.
- 49 – Deltcheff, A.; J. Catal. **1990**, 126, 591.
- 50 – Asakura, Y.; J. Phys. Chem. **1991**, 95, 1711.
- 51 – Acres, G.J.K.; *The Application of Catalyst Technology to Pollution Control, in: Perspectives in Catalysis*, Thomas, J.M.; Zamaraev, K.I., eds.; Blackwell Scientific Publications: London, 1992, 359.
- 52 – Lee, J.D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, trad. 5ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2000.

- 53 – Resolução nº 7. Ministério do Meio Ambiente. Conama; de 31/08/1993.
- 54 – Lei Federal nº 8723 de 28/10/1993 (republicada em 29/10/1993); em: www.cetesb.sp.gov.br/Ar/emittoes/proconve2.asp; acesso em:18/01/2004.
- 55 – Doraiswamy, L.K.; Tajbl, D.G.; Catal. Rev. Sci. Eng. **1974**, 10, 177.
- 56 – Bernardi Jr., E.; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 1989.
- 57 – Barros Neto, B.; Scarmínio, I.S.; Bruns, R.E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora Unicamp: Campinas, 1995.
- 58 – Coudurier, G.; Nacache, C.; Védrine, J.C.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 1413.
- 59 – Van Balmoos, R.; *Collection of Simulated XRD Patterns for Zeolites*, Butterworths, 1984.
- 60 – Meier, W.M.; Olson, D.H.; Zeolites **1992**, 12, 139.
- 61 – Dessau, R.M.; Schmitt, K.D.; Kerr, G.T.; Woollery, G.L.; Alemany, L.B.; J. Catal. **1987**, 104, 484.
- 62 – Stout, R.W.; De Stefano, J.J.; J. Chromat., **1985**, 326, 63.
- 63 – Szabo, G.; Offenmuller, K.; Csató, E.; Anal. Chem. **1988**, 60, 213.
- 64 – Clearfield, A.; *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Inc.: Boca Raton, 1982.
- 65 – Drago, R.S.; Getty, E.E.; J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 3311.
- 66 – Drago, R.S.; Petrosius, S.C.; Chronister, C.W.; Inorg. Chem. **1994**, 33, 367.
- 67 – Datka, A.K.; J. Catal. **1992**, 133, 55.
- 68 – Onodera, Y.; Chem. Lett. **1990**, 1801.
- 69 – Anpo, M.; Chem. Lett. **1991**, 889.
- 70 – Bonivard, M.A.; J. Catal. **1990**, 125, 243.
- 71 – Flanigen, E.M.; *Structural Analysis by Infrared Spectroscopy in Zeolites Chemistry and Catalysis*; Rabo, J.A. ed.; ACS Monograph, 1976, 80.
- 72 – Szostak, R.; Thomas, T.L.; J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 113.
- 73 – Wood, D.L. Rabinovitch, E.M.; Appl. Spectrosc. **1989**, 43, 263.
- 74 – Seasholtz, M.B.; Pence, L.E.; Owen Jr., A.M.; J. Chem. Educ. **1988**, 65, 820.
- 75 – Harris, D.C.; Bertolucci, M.D.; *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University: New York, 1978.
- 76 – Flanigen, E.M.; Khatami, H.; Szymanski, H.; *Adv. Chem. Ser.*, 1971, 101, 201.
- 77 – Nakamura, O.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
- 78 – Bernardi Jr., E.; Pastore, H.O.; Vichi, E.J.S.; Espírito-Santo, L.L.; Mansanares, A.M.; Silva, E.C.; *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Águas de São Pedro, Brasil, 1994.
- 79 – Giannetto, G.; Garcia, L.; Papa, J.; Yánes, F.; Goldwasser, M.R.; Linares, C.; Moronta, D.; Mendez, B.; Urbina de Navarro, C.; Monque, R.; Zeolites **1997**, 19, 169.
- 80 – Espírito-Santo, L.L.; *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas 1995.
- 81 – Salem, I.; Cat. Rev. **2003**, 45, 234.

ANEXOS

- I – Processos Especiais de Lavagem dos Materiais Zeolíticos.
- II – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).
- III – Espectroscopia Fotacústica (PAS).
- IV – Dados Cristalográficos da Estrutura MFI / ZSM-5 (a).
- V – Dados Cristalográficos da Estrutura MFI / ZSM-5 (b).
- VI – Estrutura MFI / ZSM-5 (a).
- VII - Estrutura MFI / ZSM-5 (b).
- VIII –Célula Eletroquímica do Analisador de Gases.
- IX – Protocolo de Calibração Teste.
- X – Outras Corridas para Conversão de CO com Cr-ZSM (FTIR).

I – Processos Especiais de Lavagem dos Materiais Zeolíticos.

Foram utilizados dois processos de lavagem com objetivo de separação do material cristalino do amorfo, nas sínteses hidrotérmica das cromioossilicalitas.

A) Utilização de acetona e banho de ultra-som.

Para cada grama de material foi adicionado 20,0mL de acetona e a seguir por 15 minutos submetidos a ultra-som. Após período de decantação descartou-se o sobrenadante que continha o material amorfo. O material cristalino conservou-se no fundo do balão e foi recuperado, lavado e classificado em peneira de mesh 80. Este foi o método com maior rendimento de material cristalino dos dois utilizados.

B) Solução de NaOH a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para cada grama de material utilizou-se 20,0mL de solução e colocou-se a suspensão em banho de óleo a 348K por uma hora. Com o material ainda aquecido, o mesmo foi colocado por 15 minutos sob ultra-som. Após a decantação foi descartado o sobrenadante e repetiu-se o procedimento outras vezes com quantidade menor de solução de NaOH. Repetiu-se o aquecimento, ultra-som, decantação e descarte de sobrenadante. A seguir lavou-se o material recuperado sucessivas vezes com água destilada até pH neutro. Foi feita a lavagem final do material recuperado com acetona para uma secagem mais rápida. Depois foi feita a classificação a mesh 80.

II – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).

1 – Introdução

Esta é uma técnica espectroscópica fundamentada na absorção ressonante de microondas por elétrons desemparelhados, quando estão submetidos a um campo magnético externo. Desta forma os sistemas estudados devem possuir tanto momento dipolo magnético orbital quanto momento dipolo magnético de spin não nulo.

Sob campo magnético externo, o momento dipolo magnético total do sistema adquire uma energia potencial que varia de acordo com suas possíveis orientações com relação ao campo magnético, assim a degenerescência é removida. Os níveis de energia originados deste fenômeno são conhecidos como níveis de Zeeman.

2 – Descrição do Fenômeno

Um dipolo magnético μ colocado em presença de campo magnético estático \mathbf{H}_0 , sofrerá um torque τ que tenderá alinhá-lo com o campo aplicado. A energia potencial de orientação devido a interação dipolo-campo é dada por:

$$E = \mu \cdot \mathbf{H}_0 \quad (01)$$

A equação de movimento para o sistema é dada por:

$$d\mathbf{M} / dt = \gamma \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{M} \quad (02)$$

sendo γ , uma constante conhecida como razão giromagnética, dada por:

$$\gamma = |e| \hbar / m \cdot c \quad (03)$$

onde: e = carga / elétron; \hbar = cte. Planck / 2π ; m = massa / elétron; c = veloc./ luz.

Considerando que o campo \mathbf{H}_0 , seja aplicado na direção do eixo z ($\mathbf{H}_0 = H_0 \cdot \mathbf{k}$), a solução da equação 02, daria:

$$\mu_x = \cos(\omega_0 t), \quad \mu_y = \sin(\omega_0 t) \quad \text{e} \quad \mu_z = \text{constante.} \quad (04)$$

onde: ω_0 = frequência de Larmor = $\gamma \cdot \mathbf{H}_0$, de precessão do dipolo em torno de z .

O esquema deste movimento é mostrado na figura 01, na página 91.

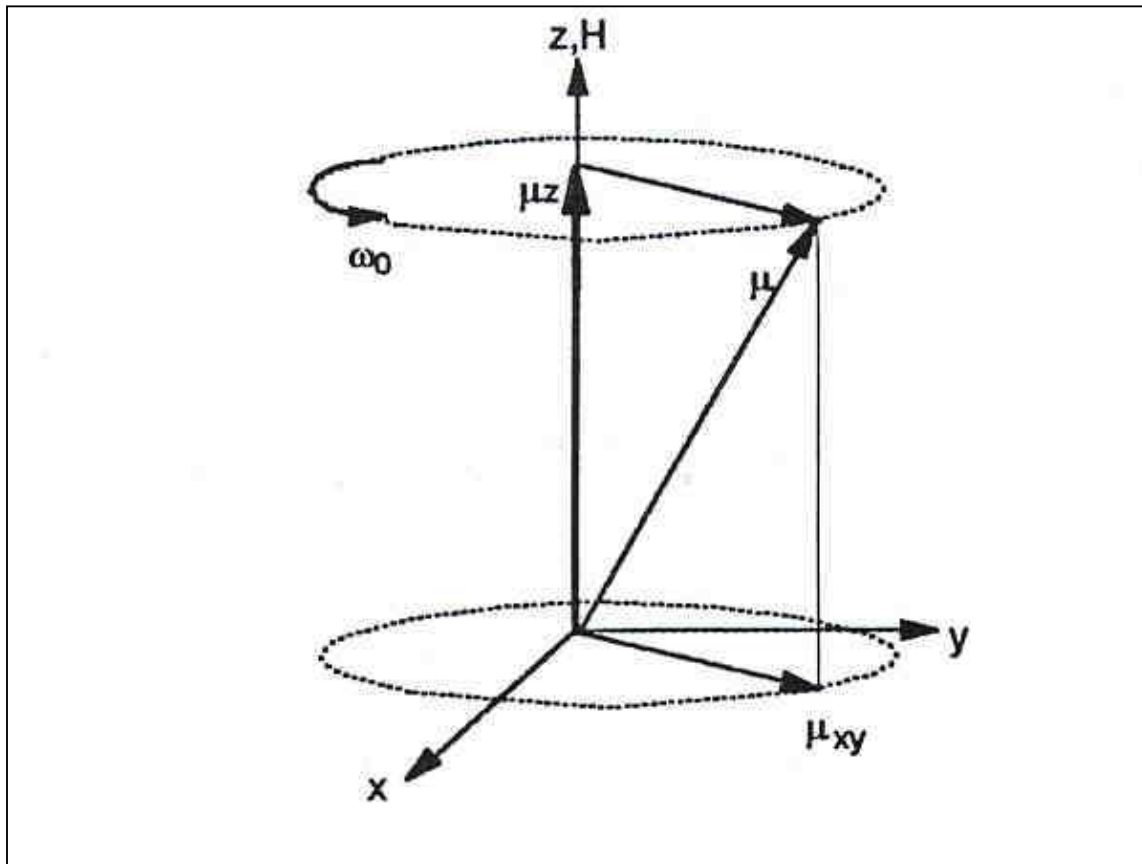


Figura 01. Movimento de precessão de um dipolo magnético em um campo magnético constante.

Ao adicionarmos a este sistema um fraco campo magnético $H_1 \ll H_0$, oscilando com frequência angular ω no plano xy .

Se $\omega \neq \omega_0$, a precessão do momento dipolo magnético estará alternadamente fora de fase com H_1 e decorrido algum tempo não haverá mais interação entre ambos.

Se $\omega = \omega_0$, então μ e H_1 permanecerão em fase, o que faz com que o momento dipolo magnético veja um pequeno campo constante no plano xy e tenda a precessionar em torno dele alterando o ângulo θ . Veja na figura 02 da página 92.

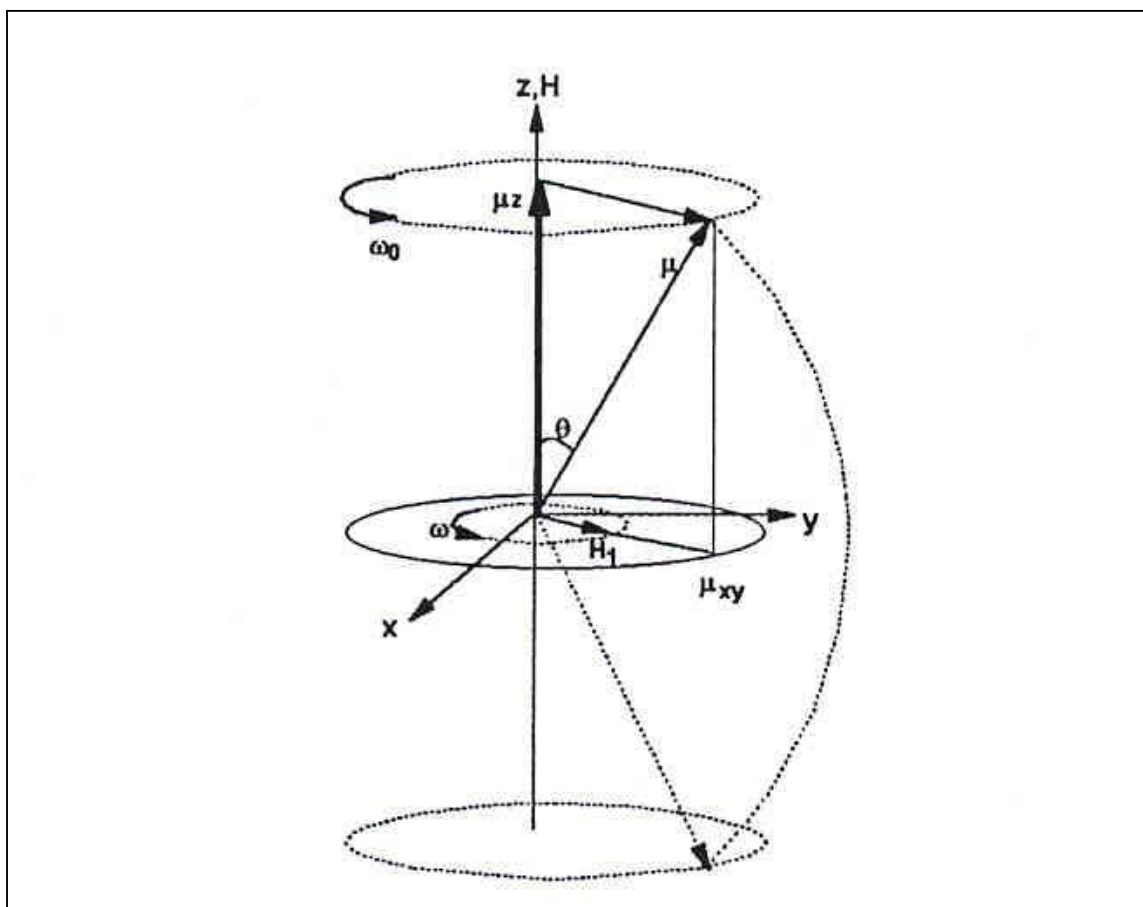


Figura 02. Dipolo magnético na presença de um campo constante H_0 e um campo oscilante H_1 com $\omega = \omega_0$.

Como $H_1 \ll H_0$, a frequência de precessão em torno de H_1 será muito menor que ω_0 , o que faz com que o dipolo execute um movimento espiral para baixo, passando pelo plano xy , até que sua projeção na direção $-z$ tenha o mesmo valor máximo daquele originalmente ao longo de $+z$. Atingida esta configuração o momento magnético imediatamente começará um movimento espiral para cima. Esta sucessão de movimentos persistirá enquanto o campo de radiação não for retirado. Isso nos mostra claramente que a interação do momento magnético de spin com H_1 somente ocorrerá quando $\omega = \omega_0$, o que caracteriza o fenômeno da ressonância.

3 – Descrição Quântica

A energia de interação entre o campo aplicado e o momento magnético é obtida substituindo μ por seu operador apropriado ($\mu = g\beta S$), e assim temos:

$$E = -g\beta H_0 S_z \quad (05)$$

onde: β = magnéton de Bohr = $(e \hbar / 2m)$.

Aqui consideramos um campo H_0 aplicado na direção z e um fator g isotrópico.

4 – O Sinal Espectroscópico da Técnica de EPR

Nesta técnica ao contrário do que se faz em Espectroscopia Ótica e em Ressonância Magnética Nuclear, onde variamos o quantum de radiação até atingir o valor de separação dos níveis, mantemos fixa a frequência de radiação incidente (faixa de microondas) e variamos o campo estático até que a separação entre os níveis de energia do sistema em foco, seja idêntico ao quantum de energia da radiação incidente. O sinal que emerge é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade magnética, χ'' , ou seja, proporcional a sua componente absorptiva.

O campo estático também é modulado em uma dada frequência, sendo que a detecção do sinal é feita na mesma frequência. Isso melhora a qualidade da detecção, mas faz com que o sinal represente a derivada de χ'' com relação ao campo magnético **H_0** . Esta curva obtida nos permite obter o valor do campo de ressonância, H_{0Re} que com a frequência da radiação incidente nos daria o **fator g de Landé**, definido por:

$$\omega \hbar = \hbar \beta H_{0Re} \quad (06)$$

Geralmente o fator g é anisotrópico e assim representado por um tensor simétrico, que denominamos g' , com nove componentes g'_{ij} sendo: $g'_{ij} = g'_{ji}$:

$$g = \begin{pmatrix} g'_{x'x'} & g'_{x'y'} & g'_{x'z'} \\ g'_{y'x'} & g'_{y'y'} & g'_{y'z'} \\ g'_{z'x'} & g'_{z'y'} & g'_{z'z'} \end{pmatrix} \quad (07)$$

Para uma orientação arbitrária de um cristal em um campo magnético, temos em coordenadas esféricas, uma ressonância caracterizada por um fator g dado por:

$$g = \left[g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \Phi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \Phi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2} \quad (08)$$

Algumas vezes ocorre em algumas estruturas o aparecimento de um fator g com simetria axial, nesse caso o tensor é reduzido a duas componentes, uma paralela e outra perpendicular ao campo:

$$g_{\text{PARALELO}} = g_{zz} \quad \text{e} \quad g_{\text{PERPENDICULAR}} = g_{xx} = g_{yy}$$

e encontramos para g a expressão:

$$g = \left[g_{\text{perpendicular}}^2 \sin^2 \theta + g_{\text{paralelo}}^2 \cos^2 \theta \right]^{1/2} \quad (09)$$

Medidas de EPR de radicais orientados randomicamente produzem um espectro cuja linha são padrões de pó das equações 08 e 09.

5 – Hamiltoniana de Spin

A energia de interação de um átomo paramagnético em um campo magnético constante é dada por sua Hamiltoniana de Spin (\mathcal{H}) (ver tabela 01).

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ELETRÔN.}} + \mathcal{H}_{\text{CC}} + \mathcal{H}_{\text{LS}} + \mathcal{H}_{\text{SS}} + \mathcal{H}_{\text{ZEE}} + \mathcal{H}_{\text{HFS}} + \mathcal{H}_{\text{Q}} + \mathcal{H}_{\text{N}} \quad (10)$$

Tabela 01 – Forma e magnitude dos termos da Hamiltoniana de Spin.

$\mathcal{H}_{\text{ELETRON}}$	Energia Eletrônica (E_c e E_p átomo livre)	10^4 - 10^5 cm^{-1} (região ótica)
\mathcal{H}_{CC}	Energia Campo Cristalino ($E_{\text{ELETROST.}}$)	10^3 - 10^4 cm^{-1} (reg.ót.ou IR)
\mathcal{H}_{LS}	Energia de Interação Spin-Órbita (λLS)	10^3 - 10^2 cm^{-1}
\mathcal{H}_{SS}	En. Inter. Spin-Spin ($D[S_z^2 - 1/3(S)(S+1)]$)	$0 - 1 \text{ cm}^{-1}$
\mathcal{H}_{ZEE}	Energia de Zeeman ($\beta H (L + 2S)$)	$0 - 1 \text{ cm}^{-1}$
\mathcal{H}_{HFS}	Energia de Interação Hiperfina (IAS)	$10^{-1} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
\mathcal{H}_{Q}	Energia Quadrupolar	$0 - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
\mathcal{H}_{N}	En. Zeeman Nuclear (Spin - campo ext.)	$0 - 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma \beta_{\text{N}} H$)

Onde: λ = constante de acoplamento spin-órbita.

D = constante de splitting de campo zero.

A = constante de acoplamento hiperfina.

I = spin nuclear.

Bn = magnéton nuclear.

Em EPR, a energia de radiação incidente localiza-se na região de microondas, onde frequência = 9,5 GHz e energia = $0,3 \text{ cm}^{-1}$, portanto devemos salientar a importância dos valores: \mathcal{H}_{SS} , \mathcal{H}_{ZEE} , e \mathcal{H}_{HFS} .

Distorções do campo cristalino geralmente provocam deslocamentos nas linhas de ressonância afastando-as do seu valor característico para elétrons livres: ($g \cong 2$).

Para o caso de íons Cr(III) em matriz de silício, a Hamiltoniana adequada para a aplicação ao sistema seria:

$$\mathcal{H} = g \beta H S + D[S_z^2 - S/3 (S + 1) + E (S_x^2 - S_y^2)] \quad (11)$$

onde: D = distorção rômica e E = axial, ambas relativas ao campo cristalino.

Os termos relativos a interação hiperfina, por estarmos em campo forte, bloqueiam a interação do momento angular orbital (a interação entre íons não permite comparar a interações hiperfinas e spin-órbita).

Uma diagonalização da Hamiltoniana permite o cálculo do valor de g em função da razão D/E.

Em resumo, no EPR utilizamos um laser modulado de alta intensidade para atingir a amostra, gerando um gradiente de calor. Como a componente absorptiva da susceptibilidade magnética depende da temperatura, temos uma mudança de absorção ressonante de microondas; esta absorção faz com que a potencia refletida oscile de forma coerente com o ciclo de modulação.

Podemos observar na página 96, figura 03, o equipamento montado para gerar as linhas espectroscópicas de EPR.

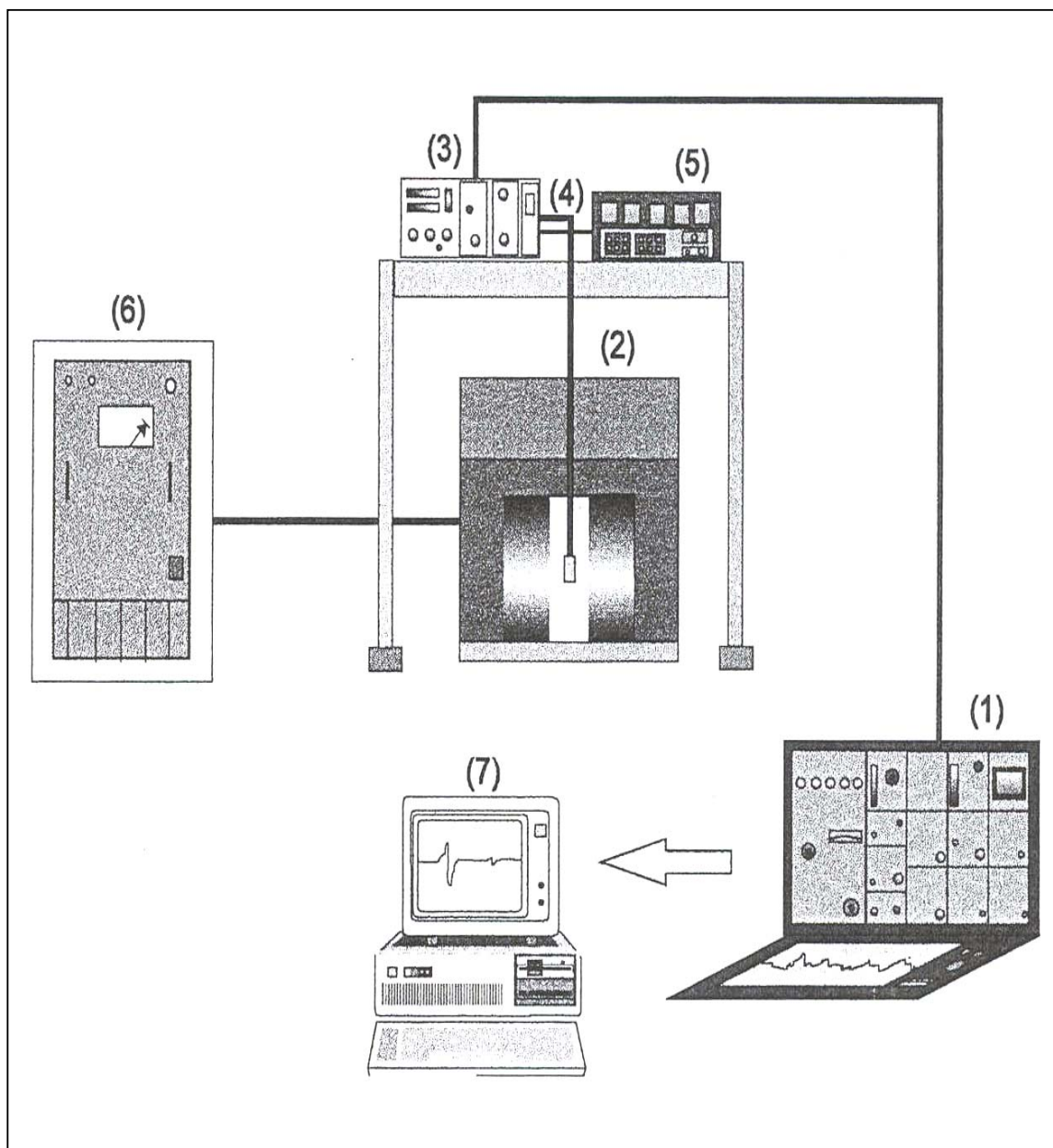


Figura 03. Espectrômetro de EPR (montagem experimental).

- (1) – Sistema de Detecção e Registro.
- (2) – Eletro-Ímã.
- (3) – Klystron.
- (4) – Guia de Onda.
- (5) – Frequencímetro Digital.
- (6) – Fonte do Eletro-Ímã.
- (7) – Microcomputador.

III – Espectroscopia Fotoacústica (PAS).

1 - Introdução

Uma radiação modulada, de comprimento de onda conhecido, incide sobre a amostra situada numa câmara fechada contendo um gás, que pode ser o ar. A absorção desta radiação pelo sólido gera uma excitação nos seus níveis internos de energia que, ao decaírem de forma não radioativa, causam aquecimento periódico local.

Através de algum mecanismo ou vários deles, este aquecimento gera uma onda de pressão no gás em contato com ela que será detectada por um microfone acoplado à câmara, o qual registrará o sinal fotoacústico equivalente.

Este procedimento se caracteriza por obter espectros de absorção ótica através de um sinal acústico. A PAS é uma técnica fototérmica que nada mais é que um tipo de absorção ótica não convencional que vai permitir a análise de amostras opacas e altamente espalhadoras de radiação.

2 - Geração do Sinal Fotoacústico

2.1 – Difusão Térmica

O aquecimento periódico local produzido na amostra pela incidência de uma radiação modulada, difunde-se através do material gerando uma onda térmica que se propaga até atingir a interface amostra-gás. Haverá o aquecimento de um “filme” de gás em contato com a amostra, que passará a se expandir e contrair de forma periódica, gerando uma onda de pressão no interior da câmara fotoacústica. Esta variação de pressão será detectada por um microfone acoplado ao sistema, que resultará no sinal fotoacústico. Veja figura 04.a, na página 98.

2.2 – Expansão Térmica

O aquecimento provocado pela incidência de luz modulada faz com que a amostra passe a contrair e a expandir periodicamente, como um pistão vibratório, que vai gerar a onda acústica no gás. Veja figura 04.b, página 98.

2.3 – Flexão Termoelástica

As amostras cujo aquecimento provoca o aparecimento de um gradiente de temperatura perpendicular ao seu plano. O aquecimento se revela mais eficiente nas

áreas superficiais da amostra e vai decrescendo à medida que nos aprofundamos na amostra. Deste modo, cada região dependendo da profundidade sentirá de forma diferenciada as dilatações térmicas.

As extremidades da amostra (que estão afixadas) irão assim flexionar periodicamente, gerando uma onda de pressão no gás. Veja a figura 04.c a seguir.

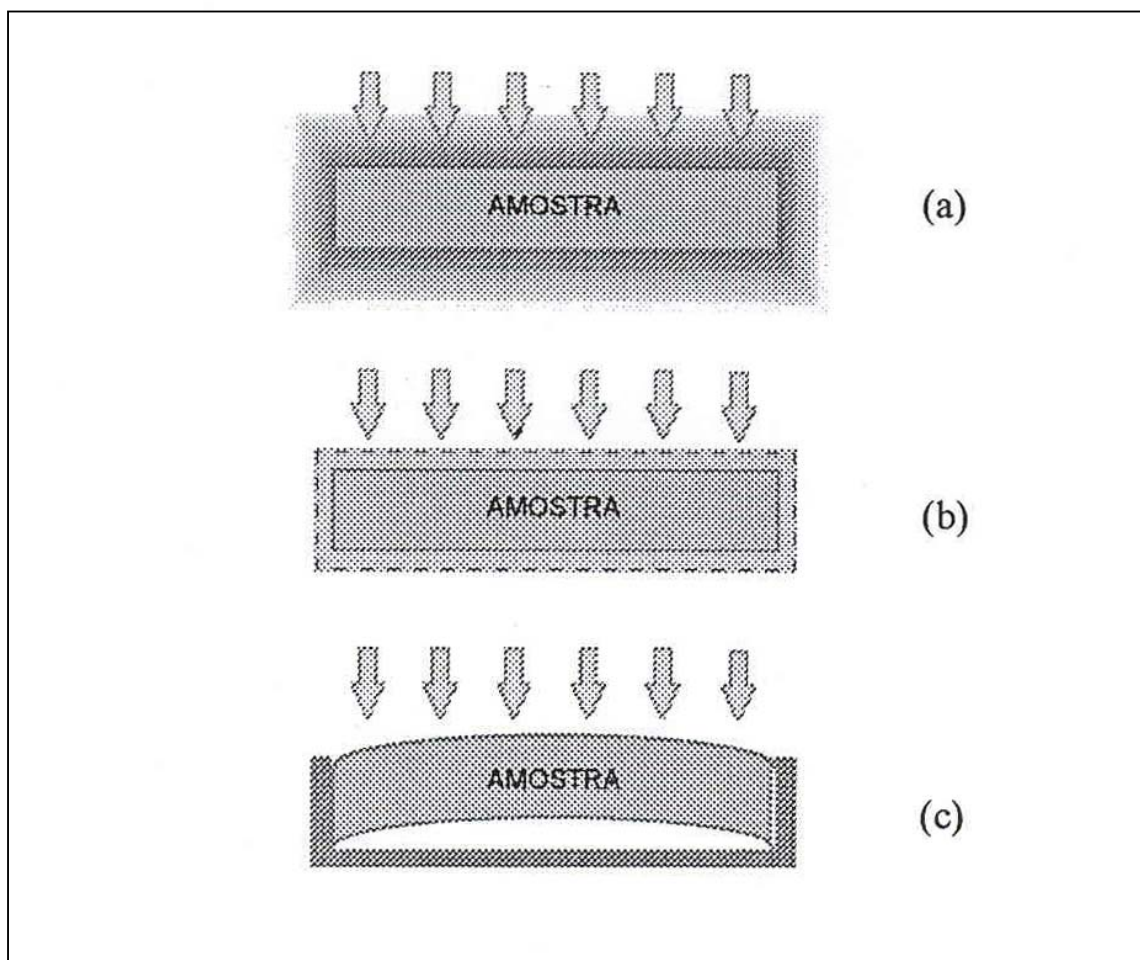


Figura 04. Mecanismos de geração do sinal fotoacústico. a) difusão térmica, b) expansão térmica e c) flexão termoelástica.

3 - Esquema de um Espectrômetro de PAS

Podemos observar na figura 05, a seguir o esquema de uma célula fotoacústica.

E na seqüência vemos uma representação de uma montagem experimental para um equipamento fotoacústico, utilizado no IFGW da Unicamp. (Figura 06).

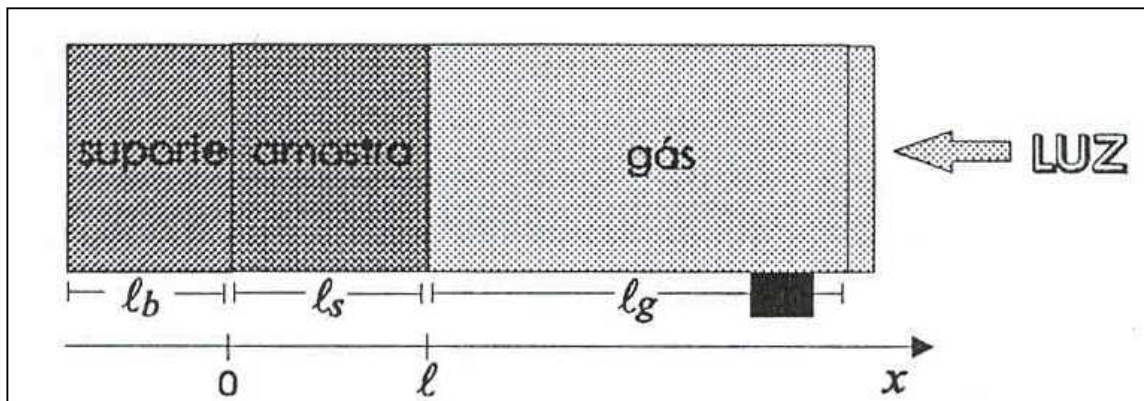


Figura 05. Representação de uma célula fotoacústica.

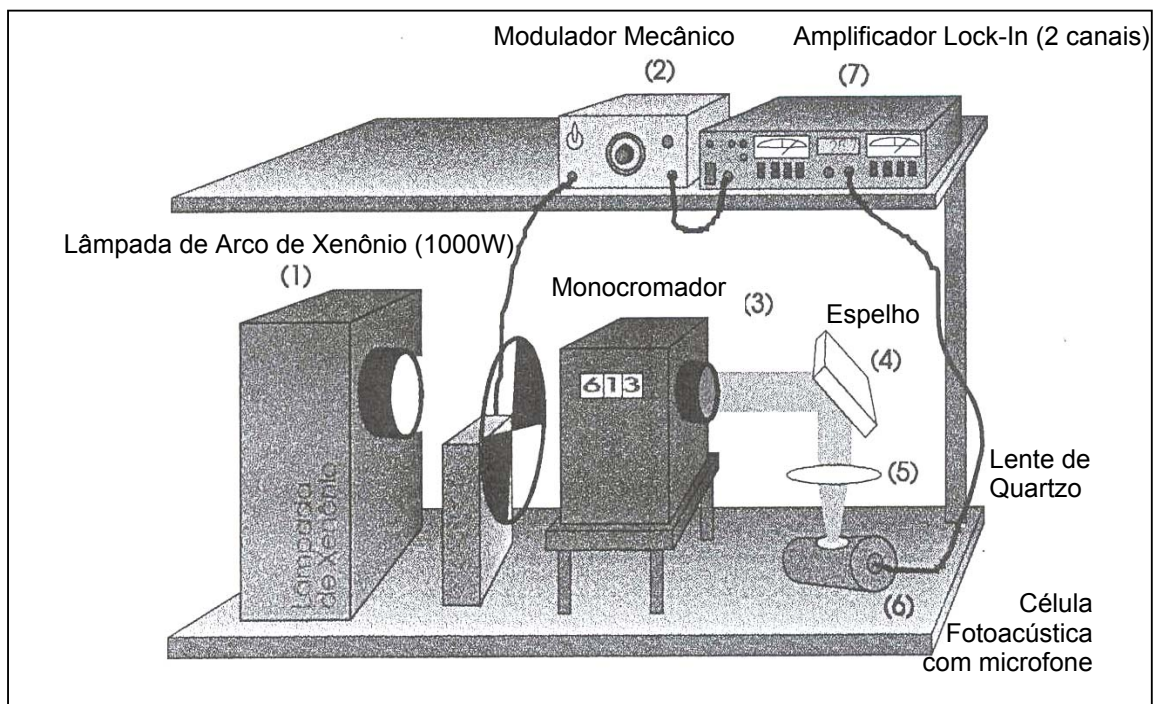


Figura 06. Espectrômetro de PAS (montagem experimental).

4 – Separação de Espectros na Fase

Podemos separar no espectro de PAS o sinal proveniente de diferentes contribuições, uma vez que este deve possuir fases diferentes para os diferentes centros absorvedores.

No caso dos materiais cromiossilicatos calcinados, onde temos dois centros absorvedores diferentes, correspondentes aos estados de oxidação dos íons Cr(III) e Cr(VI), este método foi aplicado com êxito.

Pela mudança dos ângulos de projeção do sinal total (figura 07), foram obtidos excelentes resultados.

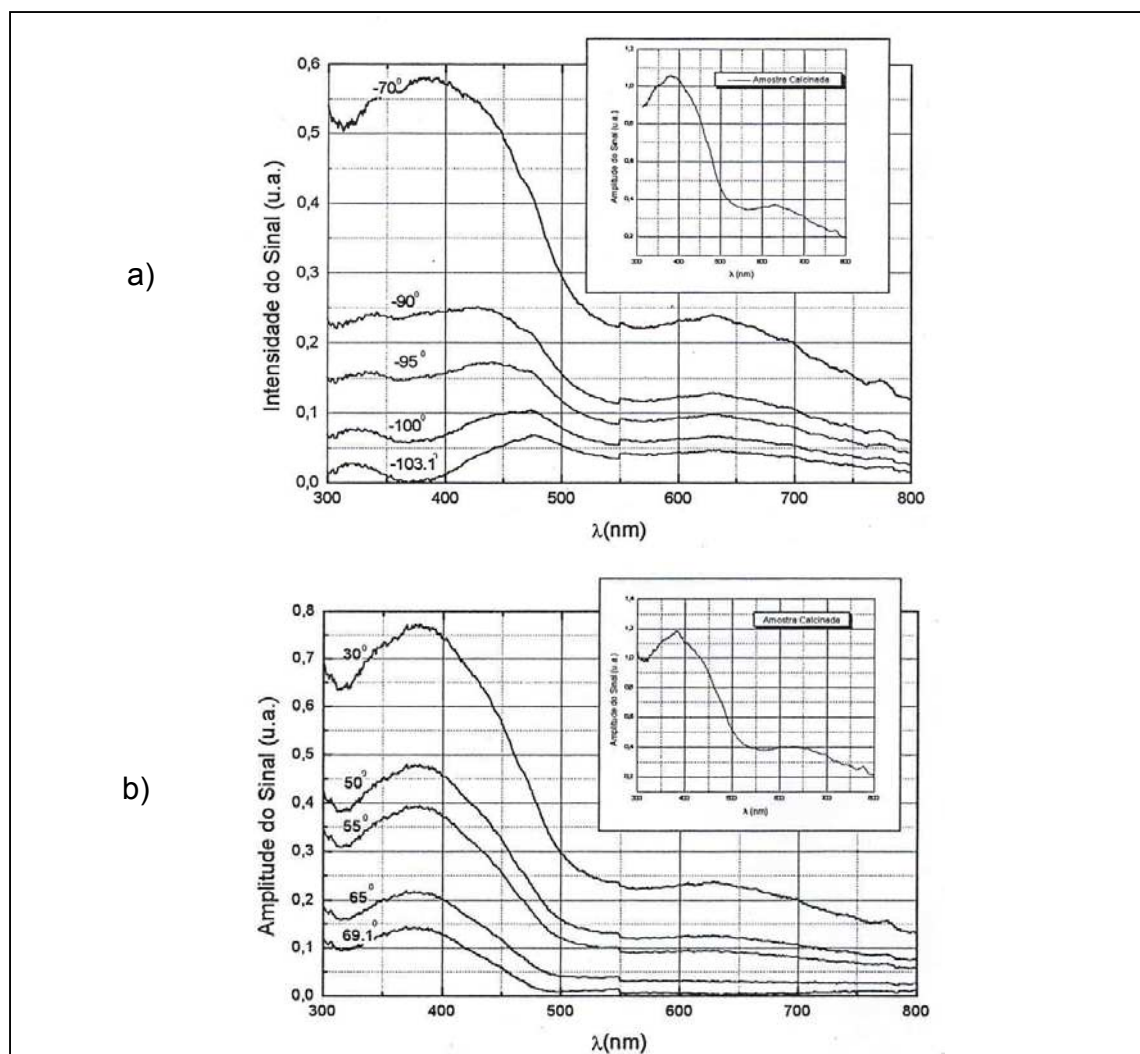
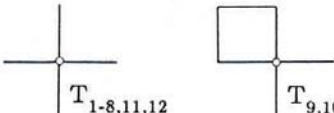
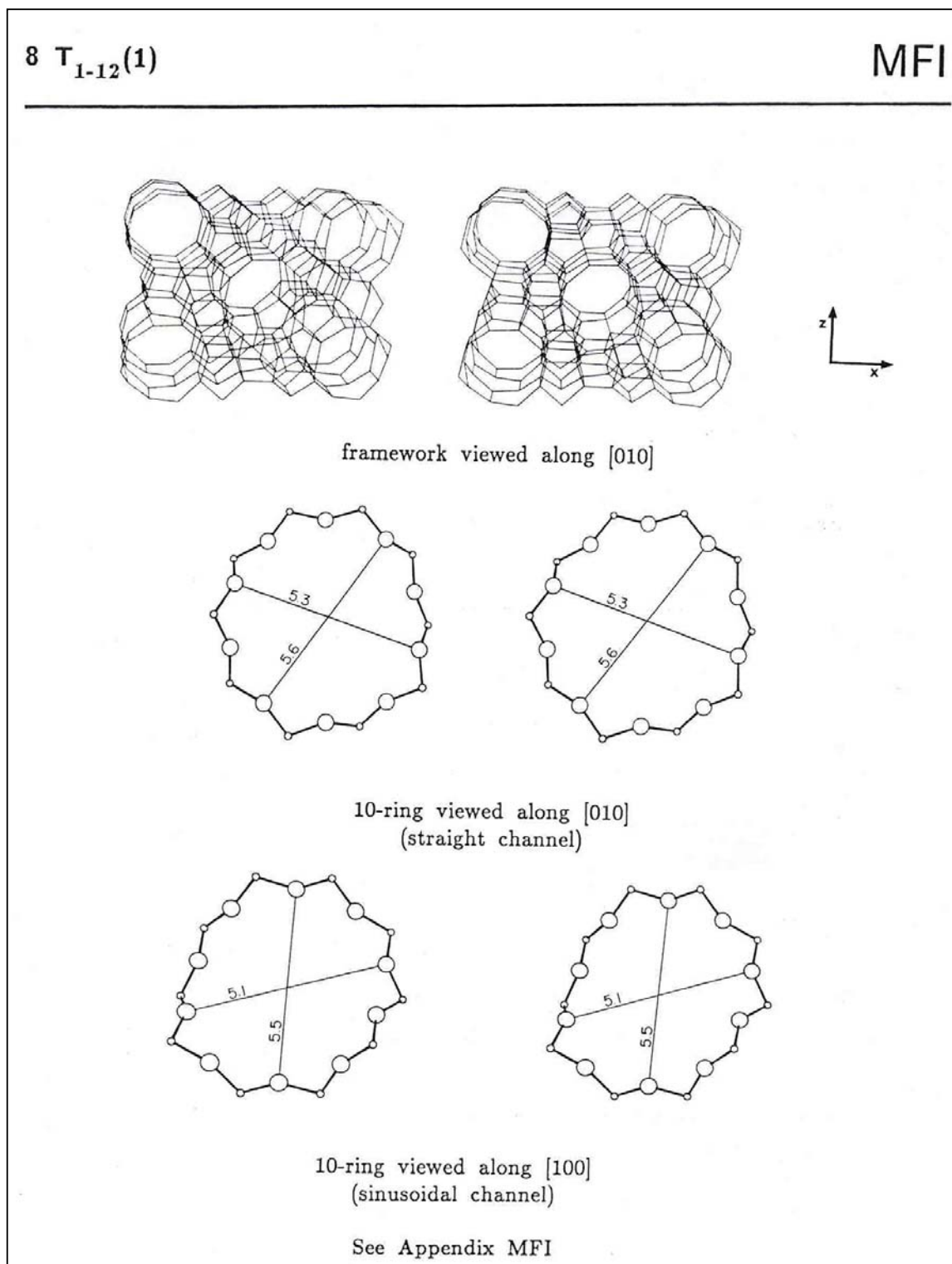
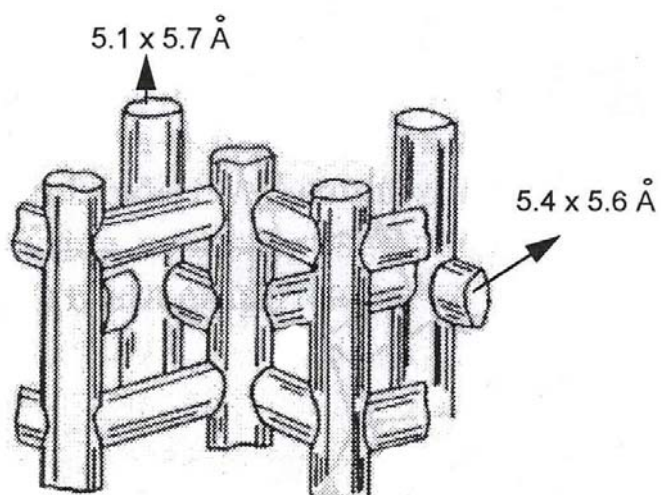
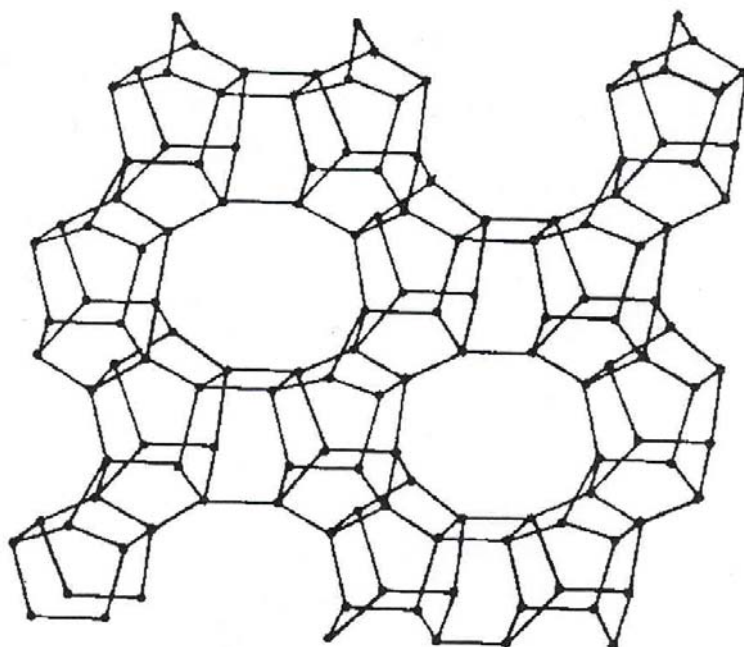


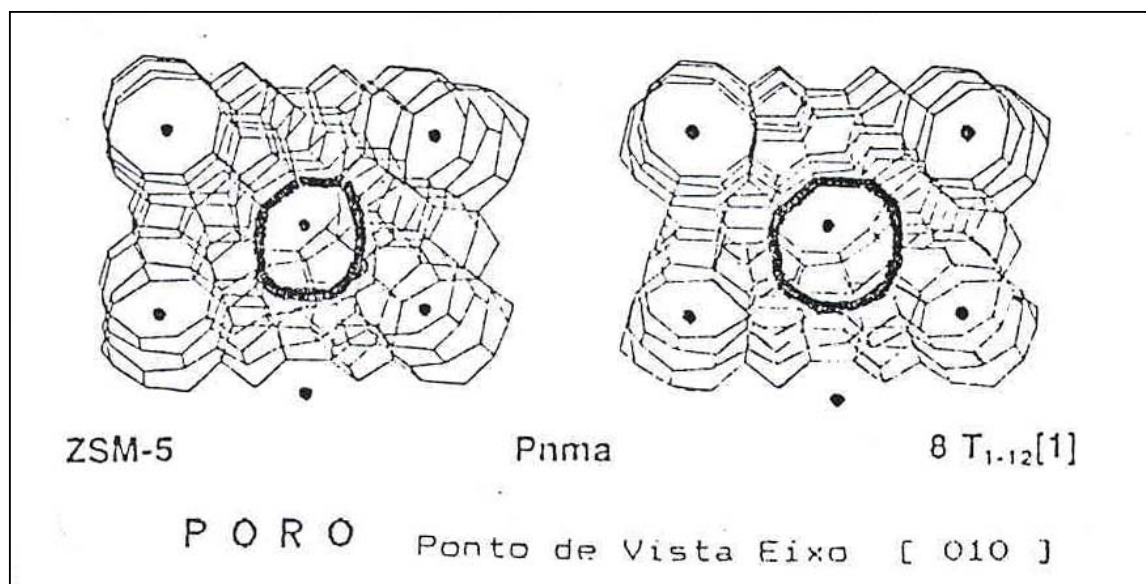
Figura 07. Espectro de PAS com separação de fase: a) Cr(III) e b) Cr(VI).

IV – Dados Cristalográficos⁶⁰ da Estrutura MFI/ZSM-5 (a).

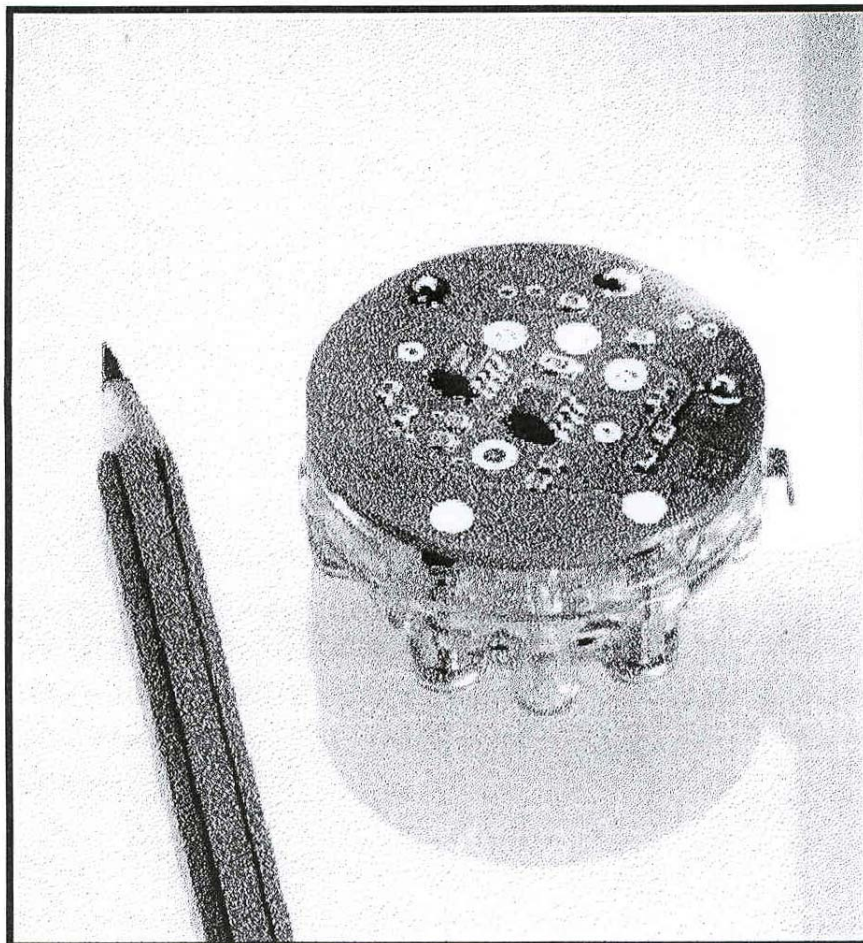
MFI	ZSM-5	Pnma
Secondary building units:	5-1	
Framework density:	17.9 T/1000 Å ³	
Loop configuration of T-atoms:		
Coordination sequences:	<p> T_1 (8) 4 12 22 41 61 88 125 159 198 250 T_2 (8) 4 12 22 39 64 91 117 158 209 247 T_3 (8) 4 12 23 37 62 91 120 157 206 250 T_4 (8) 4 12 21 36 61 90 122 159 196 251 T_5 (8) 4 12 24 38 63 93 123 157 206 247 T_6 (8) 4 12 22 40 61 88 124 156 197 253 T_7 (8) 4 12 24 38 56 90 132 164 193 241 T_8 (8) 4 12 21 37 63 90 121 155 201 253 T_9 (8) 4 11 23 39 62 93 119 153 204 254 T_{10} (8) 4 11 22 36 61 93 120 154 200 255 T_{11} (8) 4 12 22 38 59 92 125 159 202 250 T_{12} (8) 4 12 23 38 59 89 126 161 196 246 </p>	
Channels:	{[010] 10 5.3 x 5.6 ↔ [100] 10 5.1 x 5.5}***	
Fault planes:	(100)	
Type material:	ZSM-5 Na _n [Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂] ~ 16 H ₂ O with n < 27 orthorhombic, Pnma, a=20.1, b=19.9, c=13.4 Å ^(1,2)	
Isotypic framework structures:	Silicalite ⁽³⁾ (see also Appendix MFI)	
Alternate designations:	Silicalite I	
References:	<p> (1) G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson and W. M. Meier, <i>Nature</i> 272, 437 (1978). (2) D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton and W. M. Meier, <i>J. Phys. Chem.</i> 85, 2238 (1981). (3) E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner and J. V. Smith, <i>Nature</i> 271, 512 (1978). </p>	

V – Dados Cristalográficos⁶⁰ da Estrutura MFI/ZSM-5 (b).

VI – Estrutura⁶⁰ MFI/ZSM-5 (a).

VII – Estrutura⁶⁰ MFI/ZSM-5 (b).

VIII – Cella Eletroquímica do Analisador de Gases Testo 325-I e 325-M (CO e NO).



IX – Protocolo de Calibração Testo.

		<h1>Kalibrier-Protokoll</h1> <p>Calibration protocol • Protocole d'étalonnage Protocollo di calibrazione • Informe de calibración</p>		
		<p>Gerät / Module type / Type de modèle / Prodotto / Modelo: T325 I Serien-Nummer / Serial No. / No. de série / No. Serie strumento / n° de serie: 00633701</p>		
<p>Gasmeßwerte / Gas values / Valeurs de gaz mesurées / Parametri di misura dei gas / Gases patrón</p>				
Reg. Nr.	Gas	Sollwert	Istwert	zulässige Abweichung
Reg. No.	Gas	Reference	Actual value	Permissible deviation
Reg. No.	Gaz	Référence	Valeur effective	Différence admissible
Num.reg.	Gas	Valore campione	Valore misurato	Scostamento ammesso
n° certi	Gas	Referencia	Valor medido	Desviación permitida
3769C	CO	105 ppm	104 ppm	+ - 8 ppm
1371B	CO	1056 ppm	1057 ppm	+ - 20 ppm
				
<p>Datum/Date/Date/Data/Fecha: 03.01.2003 Prüfer/Inspector/Vérificateur/Verificatore/Verificador: 116</p>				

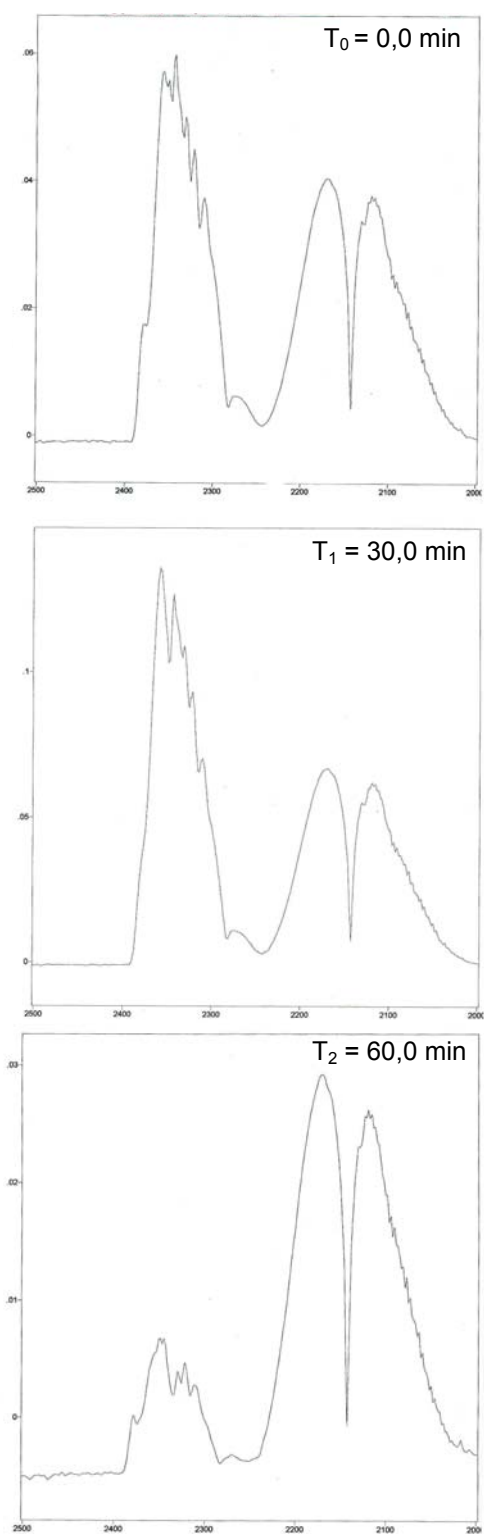
X – Outras Corridas de Conversão de CO, via Cr-ZSM-5 (ZS-1)

Figura 01. Segundo Ciclo do Cr-ZSM5 (ZS-1).

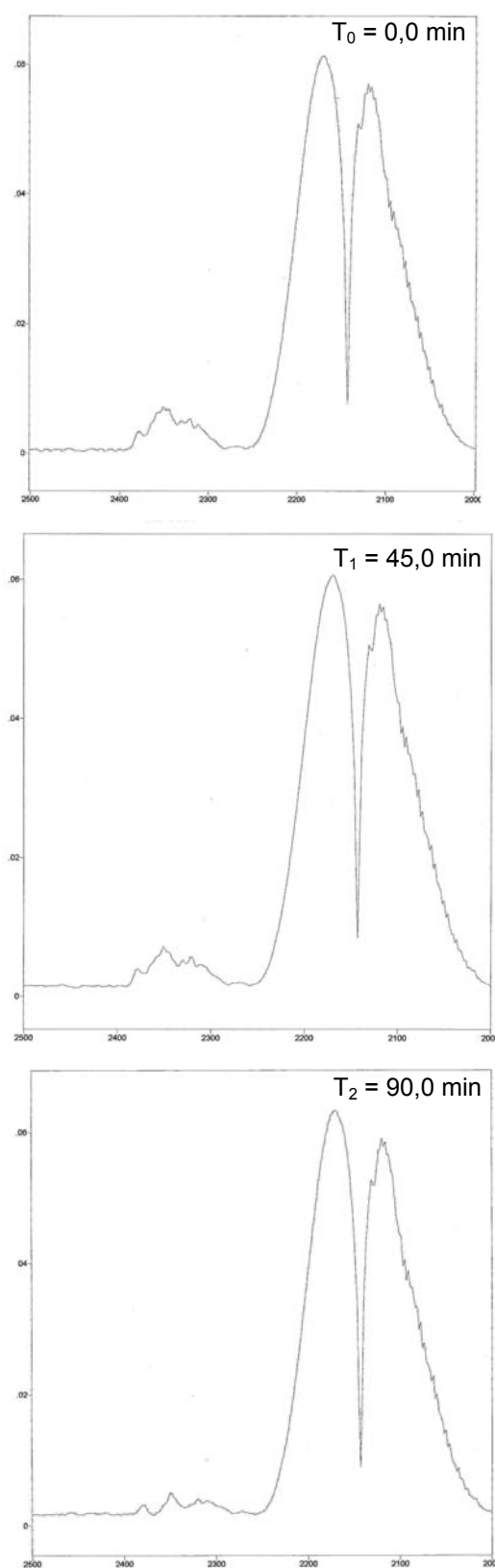


Figura 02. Terceiro Ciclo do Cr-ZSM5 (ZS-1).

Agradeço a Mãe Maria N. Sra. Desatadora dos Nós.