

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDOS DA DECOMPOSIÇÃO DIRETA DO MONÓXIDO DE
NITROGÊNIO SOBRE ZEÓLITAS ZSM-5 MODIFICADAS**

EDSON LUIZ FOLETTO

**Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

FLORIANÓPOLIS-SC, FEVEREIRO DE 1998.

EDSON LUIZ FOLETTO

**ESTUDOS DA DECOMPOSIÇÃO DIRETA DO MONÓXIDO DE
NITROGÊNIO SOBRE ZEÓLITAS ZSM-5 MODIFICADAS**

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do grau de

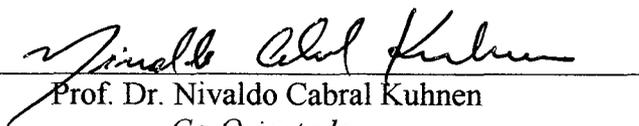
Mestre em Engenharia Química

Área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**

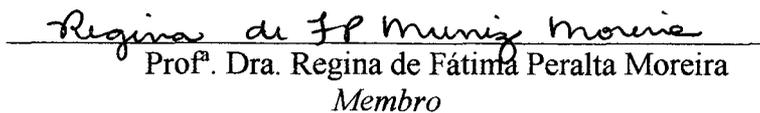
e aprovada pela comissão formada por:



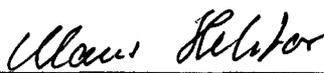
Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador



Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Co-Orientador



Prof.^a Dra. Regina de Fátima Peralta Moreira
Membro



Prof. Dr. Klaus Friedrich Hektor
Membro

Florianópolis, 20 de fevereiro de 1998.

Aos meus pais,
aos meus irmãos e
aos meus sobrinhos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Humberto Jorge José pela orientação, apoio e amizade.

Ao professor Nivaldo Cabral Kuhnen pela co-orientação deste trabalho.

À professora Regina de Fátima Peralta Moreira pela utilização das dependências e equipamentos do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos do Depto. de Engenharia Química da UFSC.

Aos colegas do laboratório André, Daniel, Diane, Leonardo, Renata e Susanne pela amizade e colaboração durante a realização desse trabalho.

Aos colegas da pós-graduação e professores do Departamento de Engenharia Química da UFSC, pelo apoio e amizade.

Ao Francisco Neto, da Fábrica Carioca de Catalisadores/RJ, pela realização das análises de área superficial específica e volume de microporos nos catalisadores.

Aos colegas de república Carlos e Júlio pela amizade durante o período de realização desse trabalho.

À Melissa Medeiros Braz pelo carinho e incentivo.

Ao servidor Edevilson Silva pela atenção e amizade.

À UFSC pela oportunidade.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o êxito desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O Monóxido de Nitrogênio.....	3
2.1.1 Fontes de Emissão de NO _x	3
2.1.2 Formação de NO _x	4
2.1.3 Problemas Causados pelo NO _x	5
2.1.4 Controle de Emissão de NO _x	6
2.2 Zeólitas.....	8
2.2.1 Definição e Classificação.....	9
2.2.2 Zeólita ZSM-5.....	11
2.3 Métodos para Remoção do Monóxido de Nitrogênio.....	13
2.3.1 Processos Secos.....	14
2.3.1.1 Redução Catalítica.....	14
2.3.1.2 Decomposição Catalítica.....	16
2.3.1.3 Decomposição por Irradiação Eletrônica [40].....	16
2.3.1.4 Métodos de Adsorção e Absorção.....	17
2.3.1.5 Remoção Seletiva Não-Catalítica.....	17
2.3.2 Processos Úmidos.....	18
2.4 Decomposição Catalítica do NO.....	19
2.4.1 Estudos Realizados na Decomposição do NO.....	19
2.4.1.1 Metais e Óxidos.....	19
2.4.1.2 Zeólitas Impregnadas com Cobre (Cu-Zeólitas).....	20
2.4.2 Decomposição de NO sobre Catalisadores de Cobre Suportados em ZSM-5 (Cu-ZSM-5).....	21

2.4.2.1 Atividade Catalítica das Zeólitas Cu-ZSM-5	21
2.4.2.2 Mecanismo de Reação para a Decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5.....	26
2.4.3 Zeólitas Contendo o Cátion Ródio (Rh-Zeólitas).....	28
2.5 Cinética da Reação de Decomposição do NO.....	29
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 Síntese da Zeólita ZSM-5.....	31
3.1.1 Reagentes.....	31
3.1.2 Etapas da Síntese.....	32
3.1.2.1 Preparação da Mistura Reacional.....	32
3.1.2.2 Envelhecimento da Mistura Reacional.....	32
3.1.2.3 Cristalização da Mistura Reacional.....	33
3.1.2.4 Lavagem e Secagem.....	33
3.2 Troca Iônica.....	33
3.2.1 Reagentes Utilizados na Troca Iônica.....	33
3.2.2 Procedimento para a Troca Iônica.....	34
3.2.2.1 Troca Iônica com Íon Cobre.....	34
3.2.2.1.1 Primeira Troca com Íon Cobre – Obtenção da Cu-ZSM-5(A).....	34
3.2.2.1.2 Segunda Troca com Íon Cobre – Obtenção da Cu-ZSM-5(N).....	35
3.2.2.2 Troca Iônica com Íon Ródio.....	35
3.2.2.2.1 Primeira Troca com Íon Ródio – Obtenção da Rh-ZSM-5.....	35
3.2.2.2.2 Segunda Troca com Íon Ródio – Obtenção da Cu-Rh-ZSM-5.....	35
3.3 Preparo dos Catalisadores.....	36
3.4 Caracterização das Zeólitas.....	36
3.5 Unidade Experimental de Reação.....	37

3.5.1 Descrição da Aparelhagem.....	39
3.5.1.1 O Reator.....	39
3.5.1.2 O Forno.....	40
3.5.2 Controle de Temperatura.....	41
3.6 Procedimento para Medidas da Atividade Catalítica.....	41
3.7 Análise dos Gases.....	42
3.8 Erro Experimental.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 Caracterização das Zeólitas.....	44
4.1.1 Difração de Raio-X.....	44
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50
4.1.3 Análises Químicas.....	50
4.1.4 Área Superficial e Volume de Microporos.....	52
4.2 Medidas da Atividade Catalítica.....	52
4.2.1 Influência do Tempo de Contato.....	53
4.2.2 Influência da Concentração de NO.....	54
4.2.3 Influência da Temperatura.....	59
5 CONCLUSÕES.....	68
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

LISTA DE TABELAS

1	Limites de emissão de NO _x nos EUA e no Estado da Califórnia para veículos automotores, 1975 até 1993 ^a [15].....	7
2	Limites de emissão de NO _x no Brasil [16]	7
3	Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros [20].....	10
4	Comparação das atividades de vários catalisadores para a decomposição do NO ^a [56].....	20
5	Atividades catalíticas de vários íons metálicos trocados na zeólita ZSM-5 com sílica/alumina = 50 para a decomposição do NO [40].....	25
6	Atividades catalíticas para a decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5, a tempo de contato de 2,0 g.s.cm ⁻³ e relação NO/He = 3,0 %	25
7	Variação na atividade para a redução do NO em diversos catalisadores sob diferentes condições experimentais [75]	28
8	Taxas de decomposição de NO e energias de ativação aparentes (E _a) para os diversos catalisadores.....	29
9	Porcentagem de cristalinidade nos catalisadores.....	44
10	Composição química dos catalisadores	50
11	Influência do tempo de contato na decomposição do NO sobre os catalisadores, à T = 723 K e relação NO/He = 3,0 %	53
12	Influência da concentração de NO na decomposição do NO sobre os catalisadores, à T = 723 K e tc = 2,0 g.s.cm ⁻³ _N	55
13	Influência da temperatura na decomposição do NO sobre os catalisadores, a tc = 2,0 g.s.cm ⁻³ _N e relação NO/He = 3,0 %	59
14	Energias de ativação aparentes e fatores de frequência para os catalisadores.....	66
15	Taxas de decomposição do NO para os catalisadores nas temperaturas de 573 K a 673 K	67

LISTA DE FIGURAS

1	Dependência da concentração de NO _x térmico com a temperatura, à C _{N₂} /C _{O₂} = 40 [8].	4
2	Tetraedro TO ₄ , onde: • átomo T e O átomo de oxigênio [22]	9
3	Unidades de construção da zeólita ZSM-5 [24]	12
4	Sistemas de canais da ZSM-5 [19]	13
5	Dependência da reação de decomposição do NO com a temperatura sobre Cu-ZSM-5-23,3-143 a 4,0 g.s.cm ⁻³ e P _{NO} = 1,0 % [53]	21
6	Dependência do grau de conversão de NO com a pressão parcial do NO e o tempo de contato. (A) 753 K e 1,0 g.s.cm ⁻³ , (B) 753 K e 0,2 g.s.cm ⁻³ , (C) 753 K e 0,025 g.s.cm ⁻³ , (D) 873 K e 1,0 g.s.cm ⁻³ . Catalisador = Cu-ZSM-5-23,3-122 [56]	22
7	Correlação entre nível de troca com íons cobre e as conversões de NO em N ₂ e O ₂ . T = 723 K, tempo de contato 4,0 g.s.cm ⁻³ , P _{NO} = 1,0 % [57]	23
8	Influência do nível de troca com íons Cu ²⁺ na atividade catalítica de várias zeólitas, ZSM-5-23,3, M-10, Y-5,2 e X-2,1. A temperatura de reação foi 823-873 K e o tempo de contato foi 4,0 g.s.cm ⁻³ [59]	24
9	Esquema da unidade experimental	38
10	Reator	40
11	Difratograma da zeólita ZSM-5 sintetizada	45
12	Difratograma da zeólita Cu-ZSM-5(A)	46
13	Difratograma da zeólita Cu-ZSM-5(N)	47
14	Difratograma da zeólita Cu-Rh-ZSM-5	48
15	Difratograma da zeólita Rh-ZSM-5	49
16	Micrografia da zeólita ZSM-5 com aumento de 400 vezes	51
17	Micrografia da zeólita Cu-ZSM-5(A) com aumento de 400 vezes	51
18	Influência do tempo de contato na decomposição do NO sobre ZSM-5 com diferentes íons metálicos, à T = 723 K e relação NO/He = 3,0 %	54

19	Influência da concentração de NO na decomposição do NO sobre os catalisadores, à $T = 723 \text{ K}$ e $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}_N$	56
20	Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-ZSM-5(A), a diferentes pressões parciais de NO na temperatura de 573 K	57
21	Dependência da taxa de reação com a pressão parcial de NO, à $T = 573 \text{ K}$	58
22	Influência da temperatura na decomposição do NO sobre ZSM-5 com diferentes íons metálicos, a $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}_N$ e relação NO/He = 3,0 %.....	60
23	Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-ZSM-5(A) a diferentes temperaturas.....	62
24	Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-ZSM-5(N) a diferentes temperaturas.....	63
25	Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-Rh-ZSM-5 a diferentes temperaturas.....	64
26	Diagrama de Arrhenius para obtenção das energias de ativação aparentes e dos fatores de frequência	66

RESUMO

O monóxido de nitrogênio é um dos principais componentes da poluição atmosférica e sua remoção nas emissões automotivas e industriais tem sido um dos grandes desafios dos pesquisadores. A decomposição catalítica direta do monóxido de nitrogênio em seus elementos (N_2 e O_2) aparece como o método mais simples para a remoção deste poluente. Três principais grupos de catalisadores têm sido usados para a decomposição do NO – os metais, os óxidos metálicos e as zeólitas. As zeólitas do tipo ZSM-5 contendo o íon metálico cobre em sua estrutura mostraram ser sistemas capazes de remover NO. Este trabalho teve como objetivo investigar a atividade catalítica da ZSM-5 contendo diferentes cátions metálicos em sua estrutura, como cobre, ródio e cobre-ródio. A reação de decomposição catalítica do NO foi investigada na faixa de temperatura entre 573-923 K em um reator de quartzo de leito fixo. A mistura reagente continha 2,0, 3,0 e 5,0 % de NO em hélio. A taxa de fluxo foi de 30 e 60 cm^3_N/min . O tempo de contato (massa de catalisador/taxa de fluxo) foi de 1,0 e 2,0 $g.s.cm^3_N$. A composição do gás foi determinada antes e após a reação por cromatografia gasosa, usando peneira molecular 5 Å. A atividade catalítica para a remoção do NO foi calculada em termos de conversão de NO a N_2 , após ser atingido o estado estacionário. A zeólita Cu-ZSM-5(A) foi a mais ativa para a decomposição, com 56,42 % de conversão, seguida da Cu-ZSM-5(N), com 53,11 % e Cu-Rh-ZSM-5, com 47,53 %. A zeólita Rh-ZSM-5 não apresentou atividade catalítica nas condições de reação empregadas. As condições de reação onde houve maior conversão, para todas as zeólitas empregadas, foram: tempo de contato de 2,0 $g.s.cm^3_N$, concentração de NO/He na alimentação de 5,0 % e temperatura de 723 K. A energia de ativação aparente para a reação de decomposição do NO foi maior na zeólita Cu-ZSM-5(N), seguida da Cu-ZSM-5(A) e Cu-Rh-ZSM-5.

ABSTRACT

Nitrogen monoxide is a main compound of atmospheric pollution and its removal from automotive and industrial emissions is a big challenge to researchers. The direct nitrogen monoxide catalytic decomposition (into N_2 and O_2) is the simplest method for its removal. Three groups of catalysts have been used to NO decomposition - the metals, metallic oxides and the zeolites. Among these catalysts, copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites is the most promising in the removal of NO. This work intends to investigate the catalytic activity of ZSM-5 zeolite ionic exchanged with different metallic cations like copper, rhodium and copper-rhodium. The NO decomposition reaction was carried out in a fixed-bed flow reactor made of quartz tube under temperatures between 573-923 K. A gas mixture of NO (2.0; 3.0 and 5.0 %) and He (balance) was fed at a flow rate of 30-60 cm^3_N/min . The contact time (mass of zeolite/flow rate) was varied from 1.0-2.0 $g.s.cm^3_N$. The gas composition was analyzed by gas chromatography using molecular sieve 5 Å column. The catalytic activity was evaluated in terms of the conversion of NO into N_2 after the reaction reached a steady state. The Cu-ZSM-5(A) zeolites had the highest activity for decomposition with 56.42 %, followed by Cu-ZSM-5(N) with 53.11 % and Cu-Rh-ZSM-5 with 47.53 %. The Rh-ZSM-5 zeolite have shown no activity under these reaction conditions. The reaction conditions of highest conversion were a temperature of 723 K, contact time 2.0 $g.s.cm^3_N$ carried by NO/He 5.0 % as feed gas. The highest apparent activation energy for the NO decomposition reaction was for Cu-ZSM-5(N) zeolite followed by Cu-ZSM-5(A) and Cu-Rh-ZSM-5 zeolites.

1 - INTRODUÇÃO

As principais fontes de energia usadas hoje no mundo geram uma considerável quantidade de poluentes atmosféricos, tais como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos e material particulado.

Um importante desafio para o controle da poluição atmosférica consiste na eliminação de óxidos de nitrogênio (NO_x), pois estes são nocivos ao meio ambiente – contribuindo para a formação da chuva ácida e poluição fotoquímica do ar – e à saúde humana – causando problemas respiratórios como pneumonia, alergia, susceptibilidade a infecções virais e irritação nos olhos [1].

Aproximadamente 95 % do NO_x formado durante os processos de combustão, como nos geradores de força termoelétrica, queimadores industriais e veículos automotores, é constituído de monóxido de nitrogênio (NO) [2].

Existem diferentes caminhos possíveis para se chegar à remoção do NO. Entre estes estão o controle do teor de nitrogênio na fabricação do combustível; a modificação do processo de combustão, para reduzir a formação de NO; e o tratamento pós-combustão, para remover o NO produzido. Um dos tratamentos pós-combustão consiste no método de remoção catalítica do NO, que utiliza um catalisador para converter NO a N₂ e O₂. Dois métodos importantes de remoção catalítica têm sido investigados: a redução do NO por agentes redutores e a decomposição direta do NO [3].

Os processos de redução catalítica seletiva e não-seletiva têm sido amplamente empregados como métodos de remoção do NO. A redução seletiva com amônia é a tecnologia mais utilizada para o controle de NO em instalações estacionárias, como nas grandes indústrias. Entretanto, apresenta algumas desvantagens: o alto custo de instalação e manutenção do método e as dificuldades em transportar, manipular e armazenar a amônia [1]. Assim, a decomposição catalítica seria o método mais convenientemente empregado para a remoção do NO das fontes emissoras, já que não requer a adição de nenhum componente externo [3].

Vários materiais, que incluem principalmente metais, óxidos metálicos e zeólitas têm sido usados para a decomposição de NO. Depois que Iwamoto e colaboradores [4]

descobriram a alta atividade da zeólitas trocadas ionicamente com cobre para a decomposição do NO, o sistema Cu-ZSM-5 tem sido alvo de intensa pesquisa.

A zeólita ZSM-5 trocada ionicamente com ródio foi recentemente relatada como bastante ativa na redução do NO por metano e etano, em presença e na ausência de oxigênio, bem como por H₂, na ausência de oxigênio. Entretanto, a revisão da literatura demonstrou carência de estudo da decomposição direta do NO sobre o catalisador Rh-ZSM-5.

Recentemente, foi relatado que a zeólita Cu-ZSM-5 contendo um segundo íon metálico em sua estrutura poderia ser um possível caminho para o desenvolvimento de um novo catalisador para a remoção do NO. Entretanto, foi observado também a carência de estudo da decomposição do monóxido de nitrogênio sobre o catalisador Cu-Rh-ZSM-5.

Este trabalho teve por objetivos:

- desenvolver catalisadores para a decomposição do NO;
- estudar a atividade do catalisadores, avaliando a influência do tempo de contato, concentração de NO no gás de alimentação, temperatura da reação e os efeitos dos cátions metálicos trocados sobre a conversão do NO em N₂.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo comenta-se sobre o NO – fontes emissoras, sua formação, problemas por ele causados e os limites de emissões permitidos. É feita uma revisão sobre zeólitas, com ênfase para a ZSM-5. A seguir, apresentam-se os métodos desenvolvidos para a remoção do NO. Um tópico dá enfoque especial à decomposição direta sobre catalisadores monometálicos de Cu suportados em ZSM-5.

2.1 O Monóxido de Nitrogênio

2.1.1 Fontes de Emissão de NO_x

As fontes de emissões de NO_x podem ser divididas em fontes móveis e estacionárias.

As principais fontes estacionárias são a geração de energia termoelétrica e a queima industrial ou doméstica de combustíveis fósseis, tais como gás natural, petróleo e carvão. O tráfego rodoviário é a principal fonte móvel. Outras fontes móveis incluem navios, aviões e locomotivas, mas estas representam apenas uma pequena porção do total [5].

Existem as fontes naturais de emissão de NO_x, como a atividade vulcânica [1] e a destruição fotoquímica de componentes nitrogenados (N₂, NH₃) na estratosfera [6]. Outras fontes naturais que contribuem com grandes quantidades de NO_x são as queimadas nas florestas, relâmpagos e processos de nitrificação no solo [7].

2.1.2 Formação de NO_x

A formação do monóxido de nitrogênio foi primeiramente descrita pelo mecanismo proposto por Zeldovich, 1946 [7], que envolve uma reação em cadeia dos átomos de O e N:



Wark e Warner [8] demonstraram que a concentração do NO_x nos processos de combustão aumenta exponencialmente com a temperatura e que grande quantidades de NO podem ser formados já a 1500 K, excedendo a 1500 ppm em temperaturas superiores a 1800 K, como podemos observar na Figura 1.

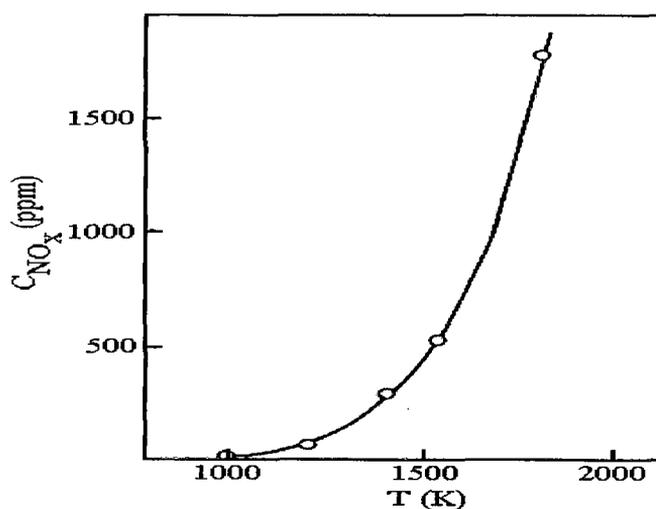


Figura 1 – Dependência da concentração de NO_x térmico com a temperatura, à $C_{\text{N}_2}/C_{\text{O}_2} = 40$ [8].

Segundo Harrison *et al.* [5], o NO produzido em processos de combustão converte-se em NO₂ a baixas temperaturas quando os gases de combustão são ventilados para a atmosfera. A equação (3) representa a reação,



2.1.3 Problemas Causados pelo NO_x

Os NO_x são gases que têm efeito nocivo direto sobre a saúde humana. Causam bronquites, pneumonias e outras infecções pulmonares. Provocam, também, sérios problemas ao meio ambiente [1].

Segundo Harrison *et al.* [5], os gases NO (threshold limit value, valor limite de exposição, TLV: 25 ppm, 30 mg/m³) e NO₂ (TLV: 5 ppm, 9 mg/m³) são considerados tóxicos.

Devido à sua baixa solubilidade em água, esses óxidos atingem todas as partes do sistema respiratório, danificando os alvéolos pulmonares e sua função nos pulmões [9].

Os problemas ambientais mais sérios causados por estes óxidos ocorrem devido à sua interação com outros poluentes, especificamente hidrocarbonetos, em presença de radiação solar, produzindo um fenômeno conhecido como *smog* fotoquímico. O *smog* é representado pela diminuição da visibilidade, danos nas colheitas, odor e irritação dos olhos e pele. As reações envolvidas na formação do *smog* fotoquímico foram primeiramente elucidadas por Haagen-Smith em 1952/1956, sendo os maiores produtos destas reações o ozônio (O₃), aldeídos, ácidos e peroxiacetilnitratos (P.A.N) [5]:





Essas reações fotoquímicas na estratosfera causam a destruição da camada de ozônio, podendo levar a mudanças climáticas no globo terrestre [10].

Nakajima [11] citou como maiores conseqüências dessas reações, o derretimento das calotas polares, o aumento do nível do mar e severas mudanças climáticas.

No que diz respeito à flora, algumas plantas cultiváveis como o fumo e a videira são muito sensíveis ao ozônio e ao P.A.N., produtos secundários da reação de NO_x com hidrocarbonetos na atmosfera [12].

Os NO_x podem causar a acidificação das chuvas [2]. O fenômeno da chuva ácida é um dos mais importantes problemas ambientais na Europa e EUA [6] e no Japão [13].

A chuva ácida causa, dentre outros problemas, a destruição de plantas e florestas, a acidificação e a destruição dos solos, a modificação das espécies nos sistemas aquáticos, a deterioração de edificações e monumentos e, de um modo mais preocupante, danos à saúde humana, levando o organismo a diminuir suas defesas, tornando-o susceptível a infecções, alergia e doenças [14].

2.1.4 Controle de Emissão de NO_x

Além de ser a maior fonte de emissão de CO, hidrocarbonetos e particulados, o veículo automotor é a segunda maior fonte de emissão de NO_x [6]. O perigo desses poluentes para a população, em maior parte nas áreas urbanas, levou ao desenvolvimento de regulamentos de emissões aos veículos automotores por toda parte do mundo.

O limite de emissão de NO_x no estado da Califórnia é mais rigoroso que no resto dos EUA, conforme tabela 1 [15].

Tabela 1 - Limites de emissão de NO_x nos EUA e no Estado da Califórnia para veículos automotores, 1975 até 1993^a [15].

Ano	Emissão ^b [gramas/milha]
1975 – 1976	3.1 (2.0)
1977 – 1979	2.0 (1.5)
1980	2.0 (1.0)
1981 – 1988	1.0 (0.7)
1989 – 1993	1.0 (0.4)

^a As medidas estão de acordo com o Federal Test Procedure, 1975.

^b Os limites de emissão para a Califórnia aparecem entre parênteses.

O regulamento e a implementação do programa de controle de emissão de NO_x nos EUA, de 1993 até o ano 2004, para veículos automotores consta da redução dos limites de emissão de NO_x , de modo que toda a produção de veículos, iniciando com os modelos 1996, deverá ter assegurado um limite de 0.4 g/milha de NO_x [15].

No Brasil, o controle da emissão de poluentes por veículos é regulamentado pelo Conselho Nacional do Meio ambiente - CONAMA que, através da Resolução nº 18/86, instituiu no país o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE. O referido programa, baseado na experiência internacional, estabelece os limites de emissão para NO_x , conforme tabela 2 [16].

Tabela 2 - Limites de emissão de NO_x no Brasil [16].

Etapa	Ano	NO_x [g/Km]
1	88 – 91	2.0
2	92 - 96	1.4
3	97 ---	0.6

2.2 Zeólitas

O termo zeólita foi utilizado inicialmente por Crönsted em 1756, para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalino e alcalino terrosos. A denominação do termo genérico “zeólita” se deu ao verificar que sob aquecimento, ela parecia ebulir e ferver ao mesmo tempo com elevada liberação de vapor de água. A origem da palavra deriva do grego: zeo (ebulir) e lithos (pedra) [17].

Hoje em dia, esse termo engloba um grande número de minerais naturais ou sintéticos que apresentam características estruturais comuns [18].

Com a descoberta da propriedade de adsorção seletiva, McBain, em 1932, designou o termo de “peneira molecular” para as zeólitas, definindo-as como sendo um material sólido poroso que atua como peneira numa escala molecular. Em meados dos anos 30, Barrer começou um trabalho pioneiro na síntese de zeólitas em laboratório, e em 1948 foi reportada a primeira síntese definitiva de um a zeólita análoga à Modernita. Entre 1949 e 1954 foram desenvolvidas as sínteses das zeólitas A, X e Y, comercializadas para fins de separação e purificação de gases [19].

Em 1962, a Mobil Oil introduziu o uso da zeólita sintética Y como um catalisador de craqueamento. Na segunda metade da década de 60, registrou a síntese de zeólitas ricas em Si, como a Beta e a ZSM-5 (MFI), usando cátions orgânicos volumosos como direcionadores de estrutura. Em 1969, a W. R. Grace e Co. descreveu a primeira modificação química, baseada na calcinação da zeólita Y, originando a forma ultraestável (USY) [20].

As zeólitas, devido à sua propriedade de peneiras moleculares, são usadas em processos de purificação de gases e importantes processos de separação, tais como: n-parafinas das parafinas ramificadas, para-xileno de seus isômeros, dentre outros. As zeólitas são amplamente utilizadas em processos de refino do petróleo, como por exemplo, no craqueamento catalítico (Y, ZSM-5), no hidrocraqueamento (Y, Modernita), em processos de hidroisomerização e desparafinização (dewaxing), (Modernita e ZSM-5) e no processo MTG (Methanol-To-Gasoline) para a produção de combustível sintético (synfuel) (ZSM-5). São também utilizadas em processos petroquímicos, tais como:

alquilação do benzeno para produção do etilbenzeno, a isomerização de xilenos e o desproporcionamento do tolueno (ZSM-5). O uso de zeólitas na formulação de detergentes é aconselhável, dada a sua propriedade de agente seqüestrante na substituição dos fosfatos para o “amolecimento” da água dura (zeólita A). Outras zeólitas sintéticas ou naturais são usadas para tratamento de águas residuais, tratamento de efluentes nucleares, suplemento na alimentação animal e melhoria do solo [21].

2.2.1 Definição e Classificação

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos cuja estrutura compõe-se de uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Os átomos de Al e Si (átomos T) ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices (Figura 2) [22].

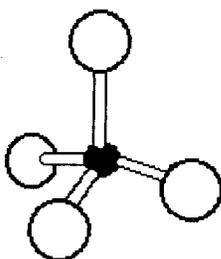
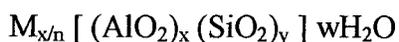


Figura 2 - Tetraedro TO_4 , onde: • átomo T e O átomo de oxigênio [22].

A fórmula da cela unitária das zeólitas é a seguinte:



onde M é o cátion de valência n; x, y e w são respectivamente os números de tetraedros de alumina, sílica e de moléculas de água por cela unitária. O quociente y/x usualmente tem valores entre 1 e 5. Para algumas zeólitas sintéticas, y/x pode assumir valores entre 10 e infinito [23]. Nas zeólitas naturais o cátion M freqüentemente é sódio, potássio,

magnésio ou bário. Nas sintéticas, uma grande variedade de cátions pode ser encontrada, cátions esses provenientes diretamente da síntese ou por troca iônica posterior (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , La^{+3} , cátions orgânicos diversos) [20].

Uma característica muito importante das zeólitas é sua grande porosidade. A estrutura é formada por canais e cavidades regulares e uniformes, cujas dimensões variam de uma zeólita para outra. Diz-se que estas aberturas, canais e cavidades são de dimensões moleculares, pois suas medidas (3-13 Å) são muito similares aos diâmetros cinéticos de uma grande quantidade de moléculas. Dentro destes canais e cavidades se encontram os cátions de compensação, moléculas de água, sais e outros adsorbatos. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa [18].

O fato de as dimensões dos poros desses materiais impedirem que moléculas maiores que eles penetrem no seu interior deu origem ao nome “peneiras moleculares” [20].

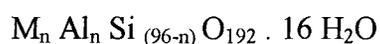
As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros:

Tabela 3 - Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros [20].

poro da peneira	Átomos de O que formam a abertura	Diâmetro do poro [Å] d	Exemplos
Extra-grande	>12	$d > 8$	AlPO_4 -8, Cloverita, VPI-5
grande	12	$6 < d < 9$	Y, β , Mordenita
médio	10	$4,5 < d < 6$	ZSM-5
pequeno	8	$3 < d < 4,5$	A, Erionita

2.2.2 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil*, sendo “5” a abertura dos poros da zeólita, em angström) faz parte da família pentasil, tendo em vista que sua unidade secundária de construção está formada por um anel de cinco tetraedros (Figura 3a). Se caracteriza por um alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} > 15$). A cela unitária da ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica [19]:



A construção da zeólita ZSM-5 ocorre a partir de unidades secundárias (Figura 3a) que se associam para formar as cadeias (Figura 3b), as quais ao combinar-se produzem lâminas características de zeólitas pentasil, dando origem à estrutura tridimensional (Figura 3c) [24].

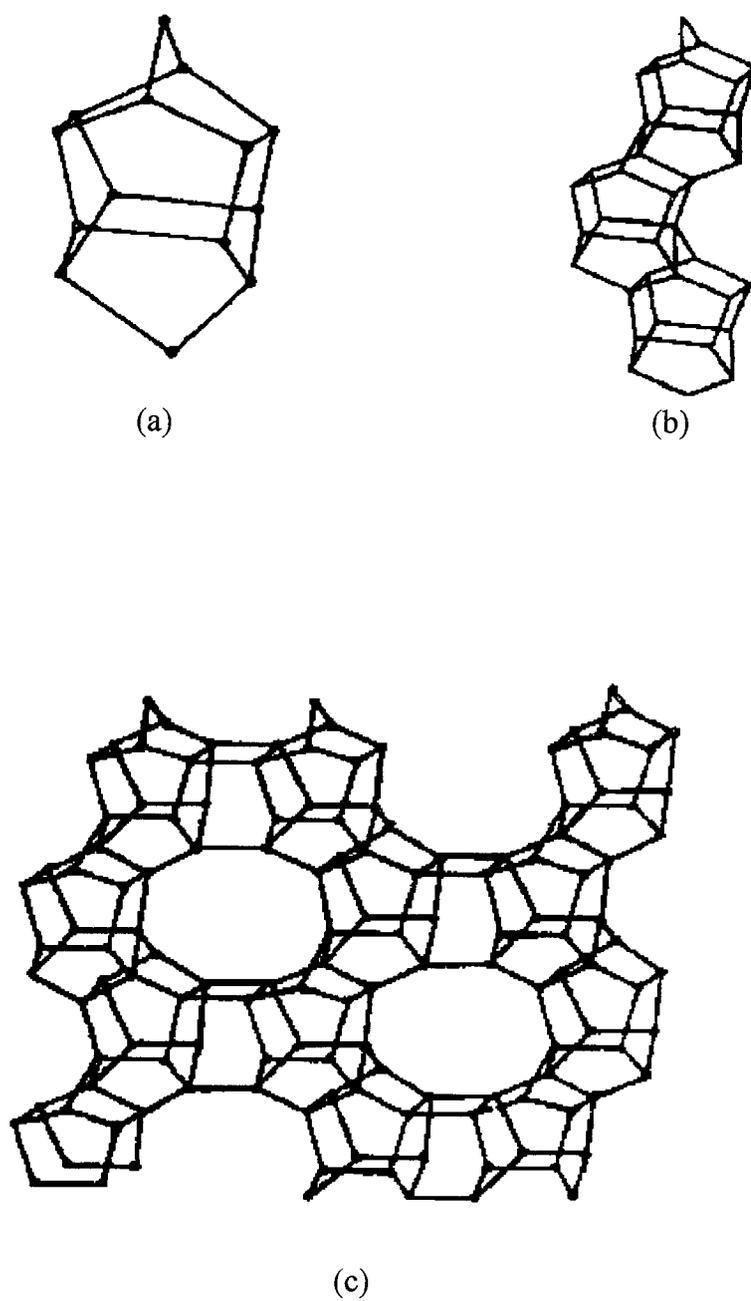


Figura 3 – a) , b) , c) Unidades de construção da zeólita ZSM-5 [24].

A estrutura apresenta dois sistemas interconectados, com abertura formada por 10 tetraedros TO_4 , um sinusoidal com secção aproximadamente circular de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ e perpendicularmente a este, um retilíneo com secção elíptica de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, como mostra a Figura 4 [19].

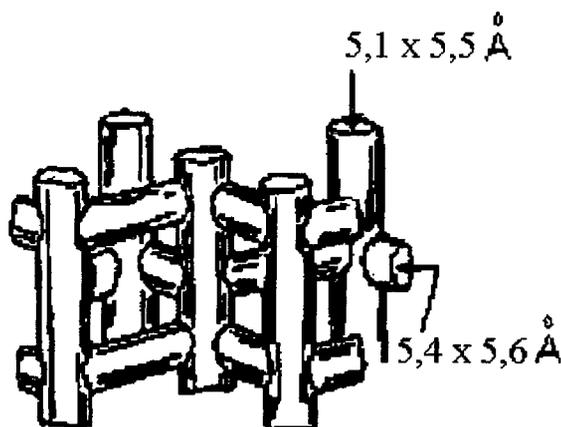


Figura 4 – Sistemas de canais da ZSM-5 [19].

2.3 Métodos para Remoção do Monóxido de Nitrogênio

Os métodos de controle de emissão de NO_x podem ser classificados em dois grandes grupos. O primeiro está relacionado com medidas primárias, o qual envolve o controle de NO_x durante a combustão e o segundo, com medidas secundárias, empregando a remoção do NO_x dos gases efluentes. Como possíveis medidas primárias estão o controle do teor de nitrogênio no combustível, a modificação nas condições de operação para a combustão e modificação no sistema de combustão. As medidas secundárias se dividem em processos secos e úmidos e estes podem, ainda, serem subdivididos em métodos catalíticos e não-catalíticos. A seguir, serão descritos alguns métodos secundários de remoção do NO_x .

2.3.1 Processos Secos

Alguns processos secos são descritos a seguir.

2.3.1.1 Redução Catalítica

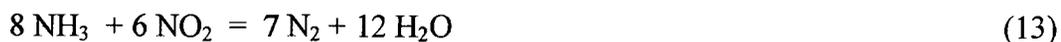
A redução catalítica é um método empregado em queimadores industriais (redução catalítica seletiva) e nos conversores catalíticos de veículos automotivos (método não-seletivo). Há muitas revisões recentes na literatura que trazem estudos detalhados sobre o processo de redução catalítica seletiva [25,26,27,28,29,30,31,32] e não-seletiva [15,33,34,35,36,37].

Na redução catalítica seletiva (RCS) com amônia, o NO_x é reduzido a nitrogênio e vapor d'água sobre catalisadores à uma temperatura entre 150-450 °C. O processo é de difícil manuseio não podendo ser utilizado em emissões de NO_x ricas em oxigênio, tais como a exaustão de pequenas máquinas diesel [38].

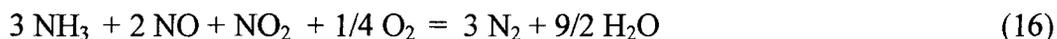
Os catalisadores mais importantes utilizados são óxidos metálicos, zeólitas e metais nobres, sendo os mais utilizados neste processo aqueles suportados por óxidos de titânio como $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$. A RCS remove 60-80 % do NO_x usando entre 0,6 e 0,9 mol de NH_3 por 1 mol de NO_x , sendo que a eficiência da redução é aumentada pela adição de maiores quantidades de amônia, porém um aumento rápido de amônia não-reagida é observada [7].

As principais reações que ocorrem na RSC são descritas a seguir [39]:

Na ausência de oxigênio:

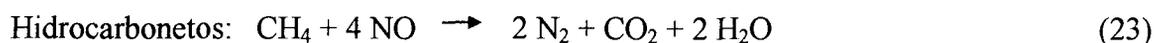


Na presença de oxigênio:

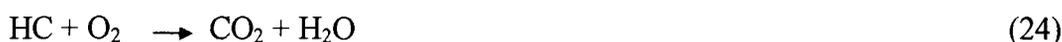


Outros agentes redutores são usados neste método, tais como o CO, H₂ e hidrocarbonetos, porém o método empregando a amônia apresenta maior eficiência de redução do NO_x, embora apresente algumas desvantagens, como o alto custo operacional e de equipamentos e a estocagem de amônia [3].

As reações com os redutores CO, H₂ e hidrocarbonetos podem ser representadas pelas seguintes equações [5]:



A redução catalítica não-seletiva é empregada nos conversores catalíticos automotivos e a redução do NO_x ocorre simultaneamente com a oxidação do CO e hidrocarbonetos (HC) sobre o mesmo catalisador. As reações que ocorrem são apresentadas [15]:



Um catalisador automotivo consiste de um suporte monolítico feito de material cerâmico (corderita) contendo em sua superfície uma camada de alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) de alta área superficial, misturada com óxidos de terras raras e/ou óxidos alcalinos terrosos, tais como BaO. Em algumas formulações são usados NiO e CeO₂. Uma pequena fração da cobertura superficial consiste de metais nobres Pt, Pd e Rh. Algumas composições contêm os três metais e outras, o Rh juntamente com um dos outros dois [36].

Os principais mecanismos de deterioração dos catalisadores de veículos automotores são a degradação térmica devido à sua exposição a altas temperaturas, envenenamento por contaminantes na exaustão e degradação mecânica do suporte catalítico [37].

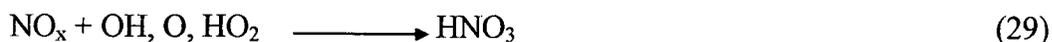
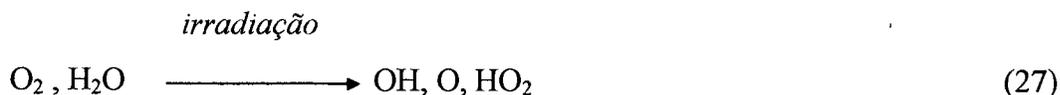
2.3.1.2 Decomposição Catalítica

O método da decomposição catalítica será descrito no item 2.4.

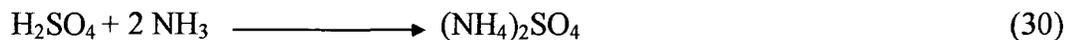
2.3.1.3 Decomposição por Irradiação Eletrônica [40]

Este processo ocorre mediante irradiação dos gases de exaustão, contendo NO_x, SO_x, O₂ e H₂O por elétrons, produzindo radicais livres, íons, átomos e elétrons secundários.

Os óxidos de nitrogênio e enxofre são oxidados à ácido nítrico e sulfúrico pelos radicais ativos O, OH e HO₂:



Na presença de amônia, sais de amônio são formados e podem ser separados por precipitador eletrostático e utilizados como fertilizantes:



A desvantagem desse método consiste no alto consumo de energia [40].

2.3.1.4 Métodos de Adsorção e Absorção

Processos de adsorção foram estudados usando peneiras moleculares, sílica gel e carvão ativado. Métodos de absorção foram investigados, principalmente, sobre diversos tipos de sais fundidos.

Tabata *et al.* [41] observaram que uma grande quantidade de NO pode ser decomposta de uma fase gasosa por $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ na presença de O_2 , e que essa quantidade aumenta para 2,5-3,0 mol por mol do óxido a 573 K. O NO foi desorvido a 773 K junto com uma pequena quantidade de N_2 . Foi confirmado, também, que a adição de Pd ao óxido Y-Ba-Cu resultou numa grande aceleração da taxa de decomposição do NO.

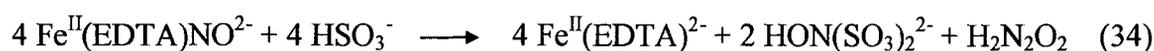
2.3.1.5 Remoção Seletiva Não-Catalítica

O processo ocorre em fase gasosa homogênea e o NO_x é seletivamente reduzido por NH_3 a N_2 e H_2O na faixa de temperatura de 850-1050 °C. A necessidade de temperaturas elevadas e da alta razão NH_3/NO_x , para tornar o processo mais efetivo são citadas como as principais desvantagens do método [7].

2.3.2 Processos Úmidos

Os processos úmidos são baseados na oxidação de NO a NO₂ e a sua subsequente absorção em soluções aquosas alcalinas. Estes métodos são usados, geralmente, para a remoção simultânea de NO_x e SO₂. A oxidação do NO pode ser feita de três maneiras: cataliticamente; em fase gasosa, usando ClO₂ ou O₃ como oxidantes; ou em fase líquida, usando KMnO₄, NaClO₂ ou HNO₃.

Schrod *et al.* [42] usaram o EDTA (etildiaminotetracético) e íons ferro como catalisadores para acelerar a absorção do NO em solução na presença de SO₂. Os gases são absorvidos por uma solução salina complexa na presença do íons sulfito:



Toshima *et al.* [43] desenvolveram um processo de adsorção/dessorção usando um complexo de resina quelatosa de ferro (II). A dispersão aquosa do complexo (50 cm³) pode adsorver 78 % do NO de 6 dm³ do gás N₂ contendo 1000 ppm de NO a 298 K. Como a reação de adsorção do NO neste sistema é reversível, o NO pode ser dessorvido por aquecimento da dispersão. Como desvantagens dos métodos úmidos estão o alto custo do processo e a formação de produtos secundários, tais como os nitratos, que podem ser reutilizados.

2.4 Decomposição Catalítica do NO

2.4.1 Estudos Realizados na Decomposição do NO

2.4.1.1 Metais e Óxidos

Na década de 1960 e início dos anos 70, a decomposição do NO foi investigada sobre metais e óxidos binários simples, como mostrado nos trabalhos de Amirnazmi *et al.* [44] e Winter [45,46]. Alguns destes materiais são ativos no estado reduzido, porém o oxigênio contido no gás de alimentação ou liberado pela decomposição do NO compete com ele pela adsorção nos sítios e envenena o catalisador.

A partir de meados dos anos 70, os estudos sobre a decomposição catalítica partiram para a investigação das duas maiores classes de catalisadores: os óxidos mistos e as zeólitas. Hamada *et al.* [47] determinaram que a prata promove um excelente efeito no aumento da atividade catalítica do óxido de cobalto e, ao mesmo tempo, diminui o efeito inibidor do oxigênio. O efeito aditivo da prata é devido à fraca afinidade da prata pelo oxigênio.

Os óxidos tipo perovskita têm sido reportados como possíveis candidatos a catalisadores de decomposição pois desorvem oxigênio facilmente. Em 1979, Shin *et al.* [48] reportaram a atividade de óxidos Sr-Fe. Uchijima [49] investigou a atividade de vários perovskitas e observou que os óxidos apresentam alta atividade. Shimada *et al.* [50], Tabata *et al.* [51] e Yasuda *et al.* [52] estudaram a atividade sobre perovskitas como YbaCuO e LaSrCuO; estas também foram efetivas na decomposição. A vantagem dos óxidos tipo perovskitas é a boa estabilidade da estrutura a altas temperaturas, mas a desvantagem está na sua baixa área superficial [53]. Teraoka *et al.* [54] reportaram que perovskitas ativas com grandes áreas superficiais podem ser obtidas por composições apropriadas de metais e por métodos de preparação. Sua investigação indicou que óxidos tais como LaSrCo são promissores na decomposição do NO e apresentam alta atividade e estabilidade térmica a elevadas temperaturas.

Recentemente, Yamashita [3] examinou a decomposição do NO sobre óxidos de manganês (Mn_2O_3 e Mn_3O_4) e comparou sua atividade com outros catalisadores reportados na literatura.

2.4.1.2 Zeólitas Impregnadas com Cobre (Cu-Zeólitas)

Iwamoto e colaboradores [4] foram os primeiros a descobrir que zeólitas trocadas ionicamente com cobre são ativas para decomposição do NO. A descoberta mais significativa foi a da Cu-ZSM-5, que mostra atividade extremamente mais alta quando comparada com a dos catalisadores tradicionais apresentados até então [40]. Na tabela 4, os resultados indicam que a zeólita Cu-ZSM-5 é o catalisador mais ativo a baixa temperatura (773 K) para a decomposição do NO, tornando-se o mais próximo de uma aplicação prática. Detalhes da Cu-ZSM-5 serão mencionados no próximo tópico.

Tabela 4 - Comparação das atividades de vários catalisadores para a decomposição do NO^a [56].

Catalisador	Peso [g]	P _{NO} [%]	Taxa de Fluxo [cm ³ . min ⁻¹]	Temperatura de reação [K]			
				773	873	973	1073
CoO	3	3,13	30	6,2	26	53	
Ag-Co ₃ O ₄	1	3,13	30	30	41		
BaFeO _{3-x}	3	3,13	30			5	18
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-y} / MgO	0,5	3,00	20	5	7	18	40
La _{0,8} Sr _{0,2} CoO ₃	1	1,00	15			45	72
La _{1,5} Sr _{0,5} CuO ₄	1	3,13	30				40
Pt/Al ₂ O ₃	2,4	3,13	30	12	33	56	
Cu-ZSM-5	1	0,23	30	39			

^a Conversão de NO em N₂.

2.4.2 Decomposição de NO sobre Catalisadores de Cobre Suportados em ZSM-5 (Cu-ZSM-5)

2.4.2.1 Atividade Catalítica das Zeólitas Cu-ZSM-5

A figura 5 mostra a atividade catalítica da zeólita Cu-ZSM5-23,3-143 (cátion-tipo de zeólita-razão sílica/alumina-grau de troca iônica) para a decomposição de NO em função da temperatura da reação. As conversões de NO correspondem às percentagens deste que reagem e desaparecem e as conversões a N_2 e O_2 são os percentuais do gás reagente NO que se converteram em N_2 e O_2 .

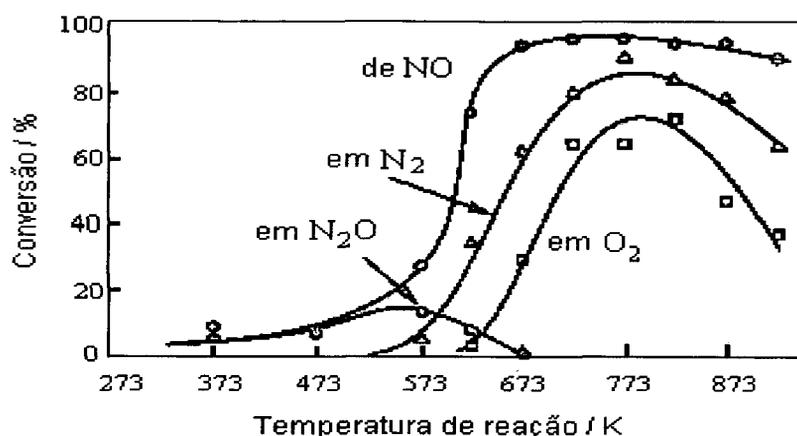


Figura 5 - Dependência da reação de decomposição do NO com a temperatura sobre Cu-ZSM5-23,3-143 a $4,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ e $P_{NO} = 1,0 \%$ [53].

Uma pequena quantidade de N_2O aparece abaixo de 623 K, indicando que a decomposição do N_2O , um produto intermediário formado durante a decomposição do NO, é mais rápida que a do NO a temperaturas mais altas. Isto também foi observado na decomposição do NO sobre zeólitas do tipo Cu-Y [4].

As quantidades de N_2 e O_2 produzidas não correspondem àquelas de consumo de NO. Esta discrepância é atribuída à formação de NO_2 . A reação $2 \text{ NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$ ocorre primeiramente sobre o catalisador e, então, parte do O_2 formado reage posteriormente com

o NO não-reagido, $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$. Li e Hall [55] confirmaram a ocorrência dessas reações e observaram que a formação de NO_2 ocorre na fase homogênea.

Observa-se na Figura 5 que o catalisador apresentou a máxima atividade por volta de 723-823 K e que o grau de conversão diminui com o aumento de temperatura. O decréscimo na atividade catalítica a altas temperaturas não foi atribuído à desativação do catalisador. Presume-se que isto tenha ocorrido devido a mudanças no mecanismo da reação, na etapa limitante da reação e/ou no estado dos sítios ativos no catalisador [40].

A dependência da reação de decomposição do NO com a pressão de NO alimentado e com o tempo de contato (massa de catalisador/taxa de fluxo) foram examinadas sobre Cu-ZSM5-23,3 [56]. Os resultados estão apresentados na Figura 6.

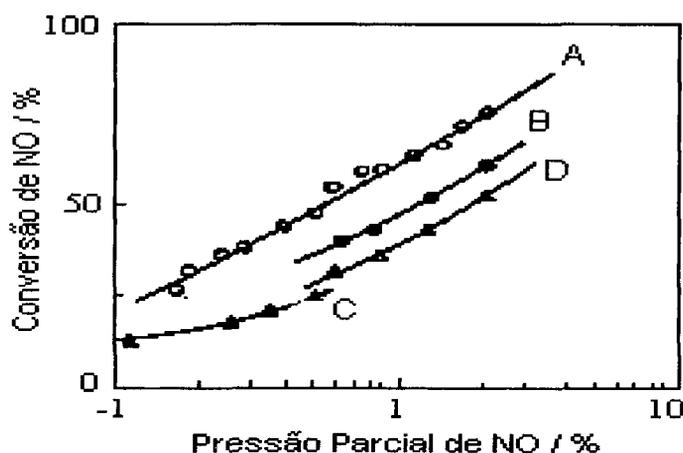


Figura 6 - Dependência do grau de conversão de NO com a pressão parcial do NO e o tempo de contato. (A) 753 K e $1,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$, (B) 753 K e $0,2 \text{ g.s.cm}^{-3}$, (C) 753 K e $0,025 \text{ g.s.cm}^{-3}$, (D) 873 K e $1,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$. Catalisador = Cu-ZSM5-23,3-122 [56].

O grau de conversão aumenta com a elevação da pressão parcial de NO alimentado. A conversão de NO foi 40-60 % a $0,2 \text{ g.s.cm}^{-3}$ e 13-25 % a $0,025 \text{ g.s.cm}^{-3}$. Os resultados demonstram que este catalisador tem excelente atividade para a decomposição direta do NO.

Iwamoto *et al.* [57] reportaram a correlação entre o nível de troca com íons Cu^{2+} e a conversão de NO a 723 K sobre o catalisador Cu-ZSM5-23,3 como mostra a Figura 7.

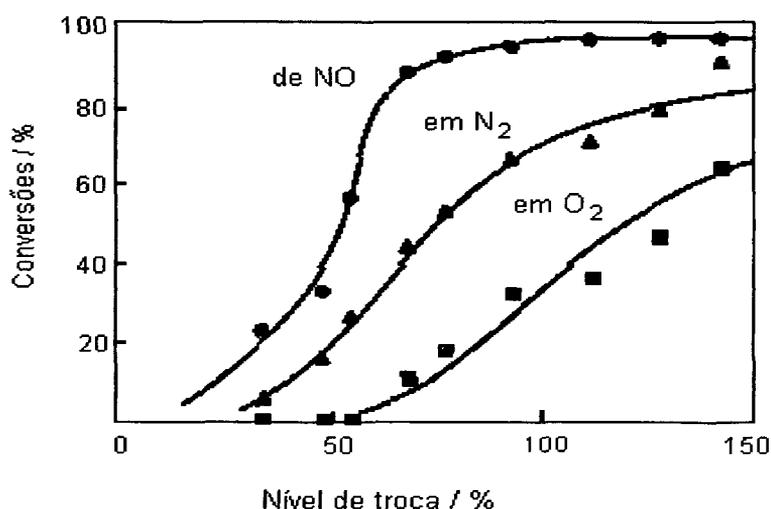


Figura 7 - Correlação entre nível de troca com íons cobre e as conversões de NO em N₂ e O₂. T = 723 K, tempo de contato 4,0 g.s.cm⁻³, P_{NO} = 1,0 % [57].

A atividade catalítica é dependente do nível de troca. A taxa de decomposição é muito baixa na zeólita Cu-ZSM-5 com baixo nível de troca, mas aumenta bruscamente acima de 40 %. A melhor conversão em N₂ foi 80-85 %, indicando que o NO foi quase que completamente decomposto em N₂ e O₂. Um ponto interessante é a atividade catalítica com nível de troca acima de 100 %. A taxa de decomposição aumenta suavemente com o nível de troca. Isto mostra que a quantidade de NO₂ produzido diminui com o aumento do nível de íons cobre trocado. Assim, as zeólitas Cu-ZSM-5 com excesso de íons cobre em sua estrutura são efetivas para a reação de decomposição direta do NO. Em vista disto, foi desenvolvido [58] um método para preparo de ZSM-5 com excesso de íons cobre numa única etapa, utilizando solução amoniacal.

Os resultados da relação entre a estrutura zeolítica e a atividade catalítica estão quantitativamente apresentados na Figura 8 [59].

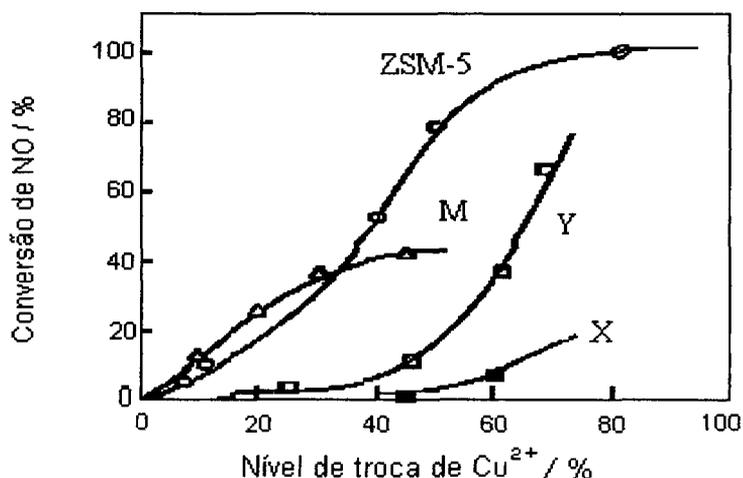


Figura 8 - Influência do nível de troca com íons Cu^{2+} na atividade catalítica de várias zeólitas, ZSM-5-23,3, M-10, Y-5,2 e X-2,1. A temperatura de reação foi 823-873 K e o tempo de contato foi $4,0 \text{ g.s.cm}^{-3}$ [59].

A atividade catalítica de um íon Cu^{2+} trocado numa zeólita ZSM-5 é maior do que numa do tipo M, X e Y. A conversão de NO é dependente da estrutura da zeólita. No sistema NO/Cu-zeólita, a atividade de cada íon Cu^{2+} efetivo é, provavelmente, controlada pelo conteúdo de alumínio, e a estrutura da zeólita seria o fator determinante da eficiência dos íons Cu^{2+} [60].

A capacidade das zeólitas para troca iônica é determinada pelo conteúdo de alumínio. Kagawa *et al.* [61] reportaram que uma troca iônica adicional sobre a Cu-ZSM-5 com um segundo íon metálico seria uma possibilidade de desenvolver um catalisador mais ativo.

Foram examinadas as atividades catalíticas de zeólitas trocadas com vários íons, tais como H^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} e Co^{3+} . Apenas a Cu-ZSM-5 mostrou ser bastante ativa. Alguns exemplos podem ser observados na Tabela 5 [40].

Tabela 5 - Atividades catalíticas de vários íons metálicos trocados na zeólita ZSM-5 com sílica/alumina = 50 para a decomposição do NO [40].

Catalisador	Temperatura de reação [K]	Conversão [%]		
		NO	N ₂	O ₂
Cu ²⁺ -ZSM5-50-73	673	57,0	21,9	0
	723	94,7	50,4	16,3
	773	96,4	73,0	38,2
	823	98,0	78,6	57,3
	873	97,7	78,7	52,0
	923	97,2	74,7	48,4
	973	97,1	67,4	36,7
Co ³⁺ -ZSM5-50-80	673	0	0	0
	723	0	0	0
	773	0	0	0
	823	1,4	1,5	0
	873	5,0	2,9	0
	923	7,9	4,4	0
	973	3,8	2,6	0
Fe ³⁺ -ZSM5-50-80	825	0	0	0
Zn ²⁺ -ZSM5-50-80	823	0	0	0
Mg ²⁺ -ZSM5-50-80	823	0	0	0
Ca ²⁺ -ZSM5-50-80	823	0	0	0

Egues [22] também observou que as zeólitas ZSM-5 trocadas com cobre são bastante ativas na decomposição do NO. Obteve graus de remoção do NO em N₂ de 60 % a 723 K, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6 – Atividades catalíticas para a decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5, a tempo de contato de 2,0 g.s.cm⁻³ e relação NO/He = 3,0 %.

Catalisador	Temperatura de reação [K]	Conversão [%]		
		NO	N ₂	O ₂
^a Cu-ZSM5-26	723	88,98	60,14	19,52
^b Cu-ZSM5-60	723	84,24	46,09	10,85

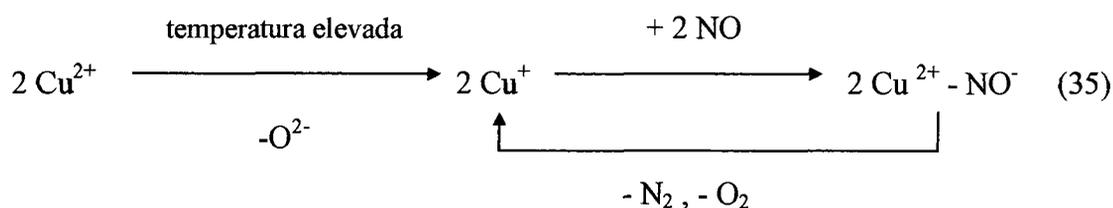
^a Teor de cobre = 8,4 % em peso.

^b Teor de cobre = 5,0 % em peso.

2.4.2.2 Mecanismo de Reação para a Decomposição do NO sobre Cu-ZSM-5

O mecanismo de reação para a decomposição do NO foi estudado através de várias técnicas combinadas tais como IR (infra-vermelho) combinado com um método de traçador isotópico, ESR (ressonância de *spin* de elétron), reflectância difusa de UV (ultra-violeta), XPS (espectroscopia fotoeletrônica por raio-X) e fosforescência. Adsorção de CO e experimentos TPD (termodesorção programada) foram empregados para medir, quantitativamente, o conteúdo de íons Cu^+ , NO adsorvido e O_2 remanescente na superfície do catalisador.

Baseando-se nesses testes, foi proposto um mecanismo de reação que inclui íons Cu^+ como sítios ativos e espécies NO^- como intermediárias [53]. O ciclo de reação é sugerido a seguir:



Giamello *et al.* [62], Centi [63] e Spoto *et al.* [64] reportaram também que adsorbatos de NO sobre íons Cu^+ agem como intermediários ativos da decomposição. Eles sugeriram a formação de espécies dinitrosil sobre o íon cobre: duas moléculas de NO adsorvidas sobre um íon cobre reagem para formar uma molécula de N_2 .

Shelef [65] sugeriu que o sítio ativo para a decomposição é um Cu^{2+} e que ciclo redox não acontece durante a reação.

A presença de espécies Cu-O-Cu na estrutura zeolítica e seu papel como sítios ativos têm sido sugeridos [66]. Sarkany *et al.* [67] reportaram, a partir de medidas de TPD e TPR (termorredução programada), que existem espécies do tipo $[\text{Cu-O-Cu}]^{2+}$ nas zeólitas ZSM-5 trocadas ionicamente com cobre, e que essas espécies podem mudar para 2Cu^+ após redução ou tratamento térmico com He a altas temperaturas. A formação de um complexo multi-nuclear na estrutura $[\text{Cu}_x(\text{OH})_y]^{(2x-y)+}$ foi descoberta durante o processo de

troca iônica em zeólita mordenita, e que a desidratação desse complexo pode resultar na formação de espécies Cu-O-Cu [68].

Recentemente, a possibilidade de ambos os íons Cu^+ e Cu^{2+} serem espécies ativas na decomposição de NO foi apontada por Valyon e Hall [69]. Eles explanaram ainda que a alta atividade de zeólitas ZSM-5 com alta razão sílica/alumina é causada pela alta estabilidade de complexos $\text{Cu}^{2+}(\text{NO})_2$ ou $\text{Cu}^{2+}(\text{NO})$.

Segundo Ha *et al.* [70], as espécies ativas para a decomposição do NO não são somente os íons Cu^+ e Cu^{2+} , mas também o óxido de cobre (CuO) formado após o processo de troca iônica seguido de tratamento térmico a 500 °C, e localizado na superfície externa dos cristais zeolíticos.

A literatura aponta muitos trabalhos que têm investigado, com mais detalhes, o mecanismo de reação de decomposição do NO sobre zeólita Cu-ZSM-5 [71,72,73].

A atividade excepcionalmente alta e estável das Cu-zeólitas, para a decomposição do NO, parece estar baseada na combinação dos seguintes fatores [53]:

- o oxigênio gerado através da decomposição não é estabilizado pela formação de óxido ou adsorção forte, e desorve facilmente a temperaturas relativamente baixas;

- as propriedades de troca iônica com o cobre;

- a redução do Cu^{2+} a Cu^+ na zeólita é mais difícil do que a dos íons paládio e platina e mais fácil do que a de outros íons de metais de transição. A fácil redutibilidade do Cu^{2+} e a estabilidade do Cu^+ conduzem ao comportamento redox reversível entre Cu^{2+} e Cu^+ , o que resulta no aparecimento da atividade catalítica peculiar;

- o comportamento redox dos íons cobre na zeólita é um fenômeno específico, pois em outros suportes, como sílica gel ou alumina, o Cu^{2+} é prontamente e diretamente reduzido a Cu^0 .

Segundo Cheung *et al.* [74], o desempenho catalítico do cobre na ZSM-5 está associado às suas propriedades redox e à maior estabilidade dos sítios catalíticos de Cu^+ .

2.4.3 Zeólitas Contendo o Cátion Ródio (Rh-Zeólitas)

Recentemente, Burch e Scire [75] reportaram que a zeólita ZSM-5 contendo o íon Rh é bastante ativa para a redução de NO por metano e etano, em presença e na ausência de oxigênio. Investigaram a atividade sobre a zeólita ZSM-5 contendo os metais Co, Cu, Pt e Rh e verificaram que a Rh-ZSM-5 foi a mais ativa em todas as condições experimentais testadas, conforme observa-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Variação na atividade para a redução do NO em diversos catalisadores sob diferentes condições experimentais [75].

Catalisador	Conversão de NO [%]					
	Etano			Metano		
	T [°C]	Sem oxigênio	Com oxigênio	T [°C]	Sem oxigênio	Com oxigênio
Co/ZSM-5	450	70 ^a (0) ^b	51 (0)	550	66 (0)	10 (0)
Rh/ZSM-5	400	100 (0)	72 (0)	450	100 (0)	30 (8)
Pt/ZSM-5	400	95 (0)	1 (21)	400	93 (0)	3 (27)
Cu/ZSM-5	400	0 (0)	18 (1)	550	0 (0)	6 (5)

^a Conversão de NO em N₂.

^b Conversão de NO em NO₂.

Burch e Scire [76] apontaram também que esses catalisadores são altamente ativos para a redução de NO por H₂ na ausência de oxigênio e que a atividade da zeólita Rh-ZSM-5 foi ultrapassada apenas pela Pt-ZSM-5.

O ródio é o principal constituinte dos catalisadores automotivos de três vias para o controle de emissões de NO. Possui alta seletividade para a redução de NO a N₂ com baixa formação de amônia [15,36].

Alguns trabalhos apontam a zeólita Rh-ZSM-5 como sendo bastante ativa na decomposição do N₂O [77,78]. Entretanto, a revisão da literatura não apresentou trabalhos que utilizassem Rh-ZSM-5 para a decomposição direta do NO.

2.5 Cinética da Reação de Decomposição do NO

Muitas atividades catalíticas de decomposição do NO sobre diversos catalisadores têm sido reportadas na literatura. Na Tabela 8 são listadas as atividades de vários catalisadores a 773 K, 873 K e 973 K e 0,04 atm de pressão de NO no gás de alimentação, extraídas de vários trabalhos.

Tabela 8 – Taxas de decomposição de NO e energias de ativação aparentes (E_a) para os diversos catalisadores.

Catalisador	Temperatura [K]	Taxa [mol NO/g.s]	E_a [Kcal/mol]	Referência
Cu-ZSM-5-12-140	773	$2,31 \times 10^{-5}$	22	79
Cu-ZSM-5-24-166	773	$6,51 \times 10^{-6}$	17	79
Cu-Y-2.5-74	773	$2,70 \times 10^{-7}$	5	79
Cu-M-5-62	773	$5,86 \times 10^{-7}$	17	79
Co ₃ O ₄	773	$5,08 \times 10^{-8}$	28	79
Mn ₂ O ₃	773	-	11	3
Mn ₃ O ₄	773	-	15	3
CuO	873	-	8	44
Mn ₂ O ₃	873	-	11	44
Mn ₃ O ₄	873	-	15	44
Co ₃ O ₄	873	-	28	44
CuO	973	-	8	44

Os dados da Tabela 8 mostram que o catalisador Cu-ZSM-5, primeiramente estudado por Iwamoto *et al.*, é muito mais ativo que os outros [79].

A energia de ativação aparente para diversos catalisadores relatadas por Hightower e van Leirsburg encontra-se na faixa de 10 a 40 Kcal/mol [80].

As ordens da reação reportadas na literatura para a decomposição catalítica do NO variam de zero a dois. Aminarzmi *et al.* [44] obtiveram a ordem da reação de decomposição do NO sobre Pt/Al₂O₃ e vários outros óxidos metálicos entre $1,0 \pm 0,1$ para uma faixa de pressão parcial de NO de 0,01 a 0,02 atm. Iwamoto *et al.* [4] investigaram a decomposição de NO sobre a zeólita do tipo Y trocada ionicamente com cobre (Cu-Y) em um reator de leito fixo à uma pressão parcial de 0,01-0,08 atm e encontraram a ordem da reação para o consumo de NO como sendo 1.6. Li e Hall [79] obtiveram ordens de reação entre $1,0 \pm 0,1$ para a decomposição do NO sobre a Cu-ZSM-5 a quatro diferentes temperaturas, entre 623 K e 823 K, e pressão parcial de NO variando na faixa de 0,01 a 0,04 atm. Para Campa *et al.* [81], a ordem da reação de decomposição do NO sobre a Cu-ZSM-5 variou entre 1,1 e 1,3 a 773 K e pressão de NO igual a 0,13 atm.

3 - METODOLOGIA

Estão descritos a seguir os procedimentos adotados para a síntese da zeólita ZSM-5, a preparação dos catalisadores monometálicos de cobre e ródio e bimetálico Cu-Rh suportados na ZSM-5 e suas respectivas caracterizações, o tipo de aparelhagem utilizada para efetuar os testes catalíticos de decomposição de NO e os procedimentos adotados para a realização desses testes.

3.1 Síntese da Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 empregada na decomposição catalítica de NO foi sintetizada no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores do Departamento de Engenharia Química da UFSC, utilizando o método desenvolvido por Cardoso *et al.* [82], que emprega a sílica dispersa (aerosil - DEGUSSA S/A, 380 m²/g) em substituição ao tri-silicato de sódio, que é normalmente utilizado como fonte de sílica na síntese da referida zeólita. A razão Si/Al teórica utilizada neste trabalho foi de 50.

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação da ZSM-5 foram os seguintes:

Aerosil (DEGUSSA S/A, 380 m²/g)

Sulfato de Alumínio Hidratado (Vetec: Al₂(SO₄)₃ . 18 H₂O)

Sulfato de Sódio Anidro (QM: Na₂SO₄)

Hidróxido de Sódio (Reagen: NaOH)

N-butilamina (Vetec: 99% , d = 0,74 g/cm³)

Água destilada

3.1.2 Etapas da Síntese

A obtenção da zeólita ZSM-5 pode ser dividida nas seguintes etapas:

3.1.2.1 Preparação da Mistura Reacional

A síntese da zeólita foi realizada da seguinte maneira: adicionou-se lentamente a solução de sulfato de alumínio sobre a solução de hidróxido de sódio que se encontrava em um béquer com agitação, em seguida acrescentou-se a solução de sulfato de sódio e por último, a n-butilamina. Posteriormente, adicionou-se esta mistura à sílica, sob agitação. O gel homogeneizado foi agitado vigorosamente por mais quinze minutos, obtendo-se, assim, a mistura reacional..

A solução de sulfato de alumínio foi preparada por dissolução de 4,42 g em 79,5 cm³ de água destilada.

A solução de sulfato de sódio foi preparada por dissolução de 14,80 g em 314,5 cm³ de água destilada.

A solução de hidróxido de sódio foi preparada por dissolução de 6,37 g em 81,2 cm³ de água destilada.

Utilizou-se 19,43 cm³ de n-butilamina e 39,89 g de aerosil 380.

3.1.2.2 Envelhecimento da Mistura Reacional

A mistura reacional contida no béquer foi envelhecida por 48 horas num banho termostático a 40 °C. O gel foi distribuído em quatro recipientes de teflon, que foram postos no interior de autoclaves de aço inox hermeticamente fechadas e levadas para a cristalização.

3.1.2.3 Cristalização da Mistura Reacional

A cristalização da zeólita foi realizada em estufa a 170 °C, por um período de 50 horas. As autoclaves foram levadas à estufa quando a temperatura desta última já tinha atingido os 170 °C.

3.1.2.4 Lavagem e Secagem

Após a etapa de cristalização, as autoclaves foram resfriadas em água corrente. O conteúdo dos recipientes de teflon foram filtrados a vácuo através de um funil de büchner e lavados com água destilada até o efluente atingir um pH igual a 8. O precipitado resultante (zeólita) foi seco em estufa a 100 °C por um período de 24 horas.

Na batelada sintetizada da zeólita ZSM-5, obteve-se cerca de 25 gramas.

3.2 Troca Iônica

Utilizou-se o método da troca iônica para obtenção dos seguintes catalisadores metálicos a partir da ZSM-5 original: Cu-ZSM-5(A), Cu-ZSM-5(N), Cu-Rh-ZSM-5 e Rh-ZSM-5, onde A e N correspondem ao acetato de cobre e nitrato de cobre, respectivamente, sais estes utilizados para a impregnação de cobre na ZSM-5. Estes catalisadores metálicos foram utilizados neste trabalho para o estudo da decomposição de NO.

3.2.1 Reagentes Utilizados na Troca Iônica

Os reagentes utilizados nas trocas iônicas foram os seguintes:

Nitrato Cúprico [Reagen: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]

Acetato Cúprico [Reagen: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$]

Cloreto de Ródio (Johnson Matthey Chemical: $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Hidróxido de Amônio (Merck: NH_4OH)

Nitrato de Sódio (Vetec: NaNO_3)

Água Destilada

3.2.2 Procedimento para a Troca Iônica

Foram realizadas quatro trocas iônicas, descritas a seguir:

3.2.2.1 Troca Iônica com Íon Cobre

Para a realização das trocas iônicas, na obtenção dos catalisadores monometálicos Cu-ZSM-5 (A e N), utilizou-se o método desenvolvido por Iwamoto *et al.* [58], que consiste na obtenção de zeólitas ZSM-5 com alto nível de troca iônica com Cu^{2+} . Este processo consiste no ajuste de pH da solução de troca pela adição de solução amoniacal para aumentar o grau de troca iônica.

3.2.2.1.1 Primeira Troca com Íon Cobre – Obtenção da Cu-ZSM-5(A)

Colocou-se 10,0 gramas de ZSM-5 em 500 cm^3 de solução aquosa de NaNO_3 (0,3 N) por três horas sob agitação, com o objetivo de saturar a zeólita com íons sódio. A suspensão foi então filtrada e lavada sob vácuo. A massa resultante foi posta em contato com 1,0 litro de solução aquosa de acetato cúprico ($10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Adicionou-se, lentamente, uma solução de hidróxido de amônia, a $3,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, até que a solução de troca atingisse $\text{pH} = 7,5$. Após 24 horas de agitação, filtrou-se a zeólita a vácuo, lavando a torta com 3,0 litros de água destilada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A seguir, a zeólita foi posta a secar em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

3.2.2.1.2 Segunda Troca com Íon Cobre - Obtenção da Cu-ZSM-5(N)

O procedimento de troca foi idêntico ao realizado na primeira troca com o íon cobre, mudando-se apenas o sal, que foi o nitrato cúprico.

3.2.2.2 Troca Iônica com Íon Ródio

Para a impregnação de ródio nas zeólitas, seguiu-se a metodologia utilizada por Turek [83] no que se refere a concentração de sal usada para o processo de troca iônica. O pH da solução de troca também não foi ajustado, pois o objetivo era impregnar uma pequena quantidade de íons ródio nas zeólitas.

3.2.2.2.1 Primeira Troca com Íon Ródio – Obtenção da Rh-ZSM-5

Adicionou-se 5,0 gramas de ZSM-5 em 1,0 litro de solução aquosa de cloreto de ródio a $6,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$, por 24 horas sob agitação. A seguir, filtrou-se a zeólita a vácuo, lavando-a com 3 litros de água destilada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A zeólita foi seca em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas.

3.2.2.2.2 Segunda Troca com Íon Ródio – Obtenção da Cu-Rh-ZSM-5

Pesou-se 5,0 gramas de zeólita Cu-ZSM-5(N) (obtida no item 3.2.2.1.2) e colocou-se em 1,0 litro de solução aquosa de cloreto de ródio a $6,0 \text{ mmol.dm}^{-3}$, por agitação durante 24 horas. A suspensão foi filtrada a vácuo e a torta foi lavada com água destilada a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A seguir, levou-se a zeólita à estufa para secar, a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

3.3 Preparo dos Catalisadores

Após a obtenção das zeólitas trocadas ionicamente (catalisadores), as mesmas foram calcinadas juntamente com a ZSM-5 original a 500 °C em mufla sob fluxo de gás inerte (mistura de nitrogênio e hélio) por duas horas, para decompor a base orgânica n-butilamina ocluída nos poros das zeólitas e retirar a água não eliminada durante a secagem. A seguir, por mais quatro horas sob fluxo de ar, com o objetivo de queimar algum coque que tenha se formado pela decomposição da base orgânica, bem como de eliminar possíveis impurezas agregadas durante o processo da troca iônica. Esta operação de calcinação foi baseada no trabalho de Choudhary *et al.* [84]. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/minuto [70]. Após a calcinação, os catalisadores foram prensados hidraulicamente a 1060 Kgf/cm². As pastilhas assim formadas foram trituradas em cápsula de porcelana e peneiradas. A granulometria dos catalisadores, a mesma usada Iwamoto *et al.* [4] e Egues [22] em seus testes catalíticos, foi entre 45 e 80 mesh.

3.4 Caracterização das Zeólitas

A caracterização das zeólitas foi realizada através de difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de absorção e emissão atômica e medida de área superficial específica.

O difratômetro utilizado para a caracterização das zeólitas foi o X'PERT da PHILIPS e o microscópio eletrônico de varredura, o XL 30 da PHILIPS, ambos do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

A microscopia eletrônica foi realizada somente na amostra ZSM-5 e com apenas uma das zeólitas trocadas ionicamente, a Cu-ZSM-5(A), pois o objetivo era verificar se após o processo de troca iônica ocorria alguma modificação na morfologia e tamanho dos cristais.

Foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica de chama (HITACHI, modelo V8230) da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, para análises dos teores de silício, sódio e alumínio da amostra ZSM-5 original e do teor de cobre e sódio da Cu-ZSM-5 (A e N), Cu-Rh-ZSM-5 e Rh-ZSM-5. Os teores de ródio da Cu-Rh-ZSM-5 e Rh-ZSM-5 foram determinados pelo espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio acoplado, da BAIRD, modelo PSX.

Efetuuou-se a medida da área superficial específica e do volume de microporos de todos os catalisadores, através de adsorção com N₂ por B.E.T.. Para isso, utilizou-se o equipamento GEMINI 2370 da MICROMETRICS. Esses testes foram realizados na Fábrica Carioca de Catalisadores – RJ.

A identificação quantitativa das amostras zeolíticas foi feita calculando-se a percentagem de ZSM-5 (cristalinidade) a partir da expressão (36) [85,86]. Considerou-se neste trabalho a soma das áreas dos picos dos difratogramas entre os ângulos de difração (2θ) de 22,71 a 24,91°. Tomou-se como amostra padrão a zeólita ZSM-5 original (sintetizada). No caso da zeólita ZSM-5, não existe um padrão comercial. Portanto, só foi possível comparar a cristalinidade relativa entre a amostra original e as amostras obtidas após troca iônica.

$$\% \text{ ZSM-5} = \frac{\text{Área sob os picos da amostra em estudo}}{\text{Área sob os picos da amostra padrão}} \times 100 \quad (36)$$

3.5 Unidade Experimental de Reação

A aparelhagem utilizada na decomposição catalítica do NO era constituída por uma única unidade experimental (Figura 9), localizada no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

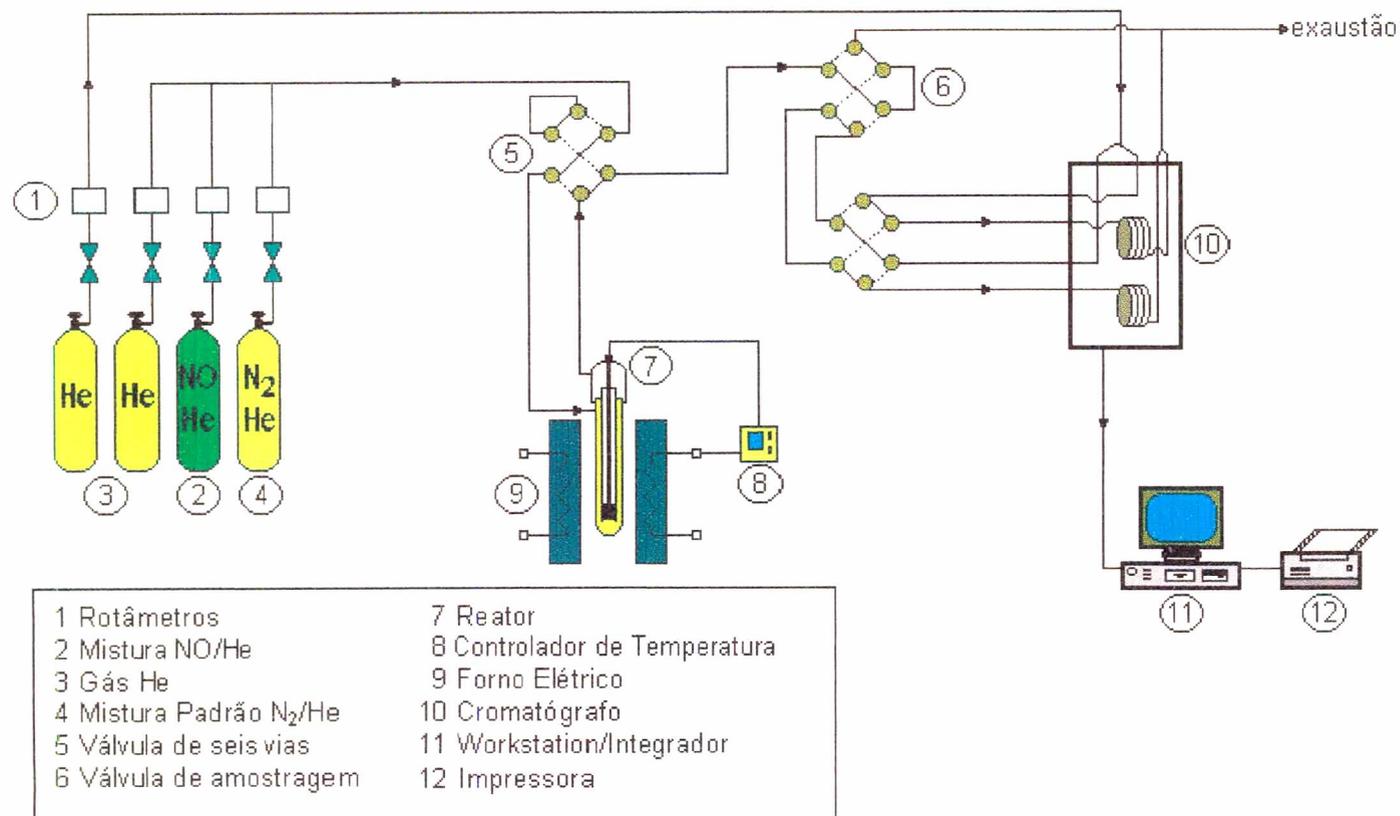


Figura 9 – Esquema da unidade experimental.

3.5.1 Descrição da Aparelhagem

A unidade experimental de reação (Figura 9) consistia basicamente em quatro rotâmetros (1) para a medida do fluxo dos gases; cilindro de mistura gasosa de 5,0 % de NO em He (2); cilindros de gás He (3), usados como gás de arraste do cromatógrafo e para diluição da mistura NO/He; cilindro de mistura gasosa de 2,0 % de N₂ em He (4), usado como padrão cromatográfico de N₂; válvula de seis vias (5); válvula de amostragem de 1,0 ml (6); reator (7); controlador de temperatura (8); forno elétrico (9), para aquecimento do reator; cromatógrafo (10), para análise dos gases; microcomputador em linha (11), com *software* para integração dos picos dos cromatogramas; impressora (12), para a listagem dos resultados.

A unidade funcionava à pressão atmosférica.

3.5.1.1 O Reator

Para o estudo da decomposição catalítica do NO foi utilizado um reator de leito fixo (Figura 10), fabricado em quartzo, constituído de três partes acopladas.

O catalisador era envolto com lã de quartzo formando uma cesta que era acomodada na parte inferior do reator. O reator possuía uma bainha que permitia a introdução em seu interior de um termopar para a medida da temperatura na zona central do leito catalítico.

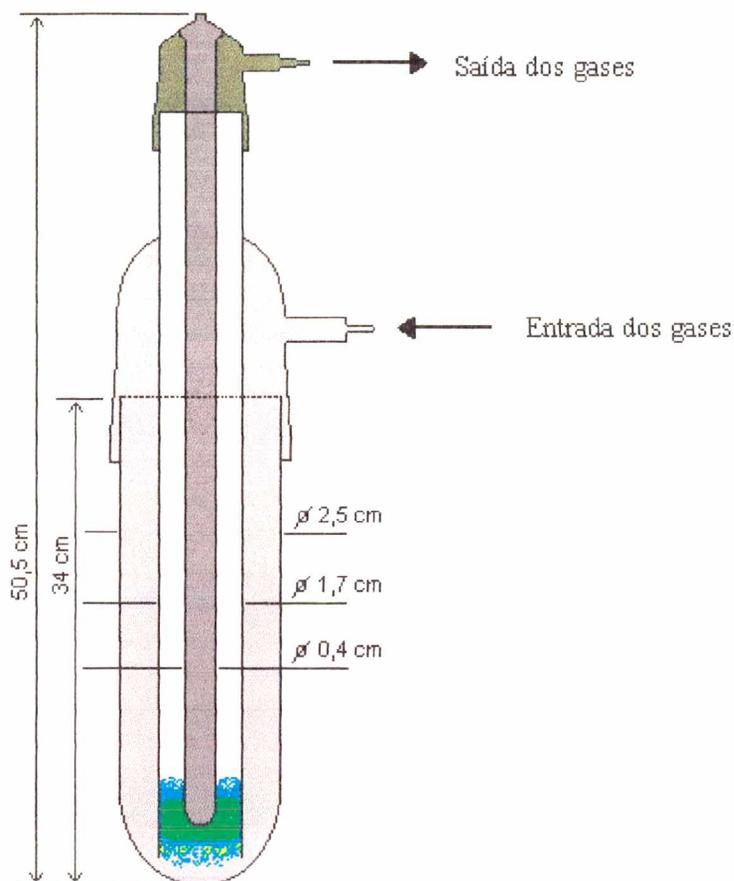


Figura 10 - Reator

3.5.1.2 O Forno

O forno do reator consistia em uma resistência elétrica enrolada, na forma de espiral, em um tubo de cerâmica refratária (diâmetro interno: 26 mm, comprimento: 300 mm). A resistência possuía um revestimento de cimento cerâmico para a sua proteção. Para o isolamento térmico do forno, o mesmo possuía uma manta KAOWOL 1400, constituída de fibras cerâmicas produzidas a partir de sílica e alumina.

3.5.2 Controle de Temperatura

O controle de temperatura do forno elétrico foi feito por um sistema controlador/programador fabricado pela empresa Eurotherm.

Para a medida da temperatura no centro do leito catalítico, utilizou-se um termopar tipo N (Nicrosil/Nisil) fabricado pela Thermocoax S. N. Q. Qualquer gradiente de temperatura no leito do catalisador era insignificante, pois o comprimento do leito era geralmente menor do que um centímetro.

3.6 Procedimento para Medidas da Atividade Catalítica

Para o estudo da atividade catalítica na reação de decomposição do NO foi necessária a definição das variáveis a serem investigadas e as regiões experimentais que seriam empregadas em cada uma dessas variáveis.

Assim sendo, as variáveis investigadas neste trabalho, bem como as regiões experimentais empregadas foram: tempo de contato (1,0 e 2,0 g.s.cm⁻³_N), concentração de NO no gás de alimentação (2,0, 3,0 e 5,0 %) e temperatura (573 a 923 K).

Os gases utilizados para a reação de decomposição do NO foram uma mistura de NO em He a 5,0 %, N₂ em He a 2,0 % (para os padrões cromatográficos de N₂) e He puro (para diluição da mistura de NO/He 5 %), fornecidos pela empresa White Martins.

A amostra (0,1 e 1,0 grama) foi inserida no reator e este, introduzido no forno elétrico. O catalisador foi aquecido primeiramente a 130 °C por uma hora e, a seguir, a 500 °C por três horas, à uma vazão de hélio de 60 cm³/min. A velocidade de aquecimento entre um patamar e outro foi da ordem de 10 °C/min. Esta etapa visava remover da superfície do catalisador impurezas tais como água, CO₂ e O₂, através de um pré-tratamento térmico sob fluxo de hélio.

O sistema foi, então, resfriado até a temperatura desejada.

Uma vez estabilizada a temperatura do reator e as condições do cromatógrafo, fechava-se o fluxo de He e a válvula do reator e conduzia-se o gás padrão N₂/He diretamente às colunas cromatográficas para a determinação do padrão cromatográfico

de N₂. Feito isso, purgava-se a linha com He até que não se detectasse mais N₂ nos cromatogramas. Procedia-se, então, o ajuste da diluição apropriada de NO/He com He. Liberavam-se os gases e o controle da relação era efetuado pelos rotâmetros correspondentes. Certificava-se, ainda, através de cromatogramas da correção da mistura.

Após a diluição dos gases, iniciava-se a etapa de reação, liberando a passagem dos gases pelo reator. Realizava-se um cromatograma a cada 5 minutos até as conversões serem constantes. Para realizar uma nova reação, purgava-se o reator com He até que não se detectasse NO nos cromatogramas e a seguir, elevava-se à temperatura seguinte. Repetia-se o experimento a partir do ajuste da diluição de NO/He.

3.7 Análise dos Gases

Para a análise dos gases foi utilizado um cromatógrafo de condutividade térmica, modelo CG-35, constituído de uma coluna de peneira molecular 5 Å, com 1,8 m de comprimento e 3,17 mm de diâmetro. A função da coluna era separar os gases NO, N₂ e O₂. O cromatógrafo foi conectado a um integrador processador da Varian-Star em linha. A análise dos gases foi feita antes e após a reação. Para evitar a saturação da coluna, procedeu-se o condicionamento da mesma em períodos iguais de operação.

As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes:

Temperatura da Coluna: 65 °C

Temperatura do Detector: 94 °C

Temperatura do Vaporizador: 55 °C

Gás da arraste: Hélio, 4,5 bar (Fluxo = 30 ml/s)

Corrente elétrica do Detector: 250 mA

3.8 Erro Experimental

A reprodutibilidade de experimentos são de fundamental importância e servem para determinar o erro experimental na resposta em estudo. Existem várias maneiras de se replicar um experimento, sendo que a escolha de uma abordagem é peculiar a cada experimento. Neste trabalho, optou-se por replicar apenas um experimento duas vezes, de modo que quando se replica uma única condição em todo o espaço experimental investigado, indiretamente é considerado que o erro é o mesmo em todas as condições experimentais.

O erro experimental para as medidas da atividade catalítica foi de 1,66 %, determinado pelo desvio padrão dos seguintes resultados de conversão de NO a N₂: 48,11 %, 44,96 % e 47,46 %. Estes testes foram realizados sobre a zeólita Cu-ZSM-5(N) nas mesmas condições: T = 723 K, tempo de contato (tc) = 2 g.s.cm⁻³_N e relação NO/He = 3,0 %.

Para o estudo da atividade catalítica no reator diferencial, o erro experimental foi de 0,04 %, calculado pelo desvio padrão dos seguintes resultados de conversão de NO a N₂: 5,70 %, 5,74 % e 5,68 %. Realizaram-se os testes sobre a zeólita Cu-Rh-ZSM-5 a 673 K, concentração de NO na alimentação de 5,0 % e taxa de fluxo de 55 cm³_N/min. As conversões foram calculadas pela utilização do polinômio da curva experimental para um tempo de reação de 60 minutos.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Zeólitas

4.1.1 Difração de Raio-X

A figura 11 apresenta um difratograma de raio-X para a zeólita ZSM-5 sintetizada neste trabalho, com alta cristalinidade. Este difratograma é típico para zeólitas ZSM-5.

As Figuras 12, 13, 14 e 15 correspondem aos difratogramas das zeólitas trocadas ionicamente Cu-ZSM-5(A), Cu-ZSM-5(N), Cu-Rh-ZSM-5 e Rh-ZSM-5, respectivamente. Esses difratogramas são semelhantes ao da Figura 11 e típicos da zeólita ZSM-5.

A Tabela 9 mostra os resultados quantitativos da fase cristalina presente em cada amostra de catalisador. A ZSM-5 original foi tomada com referência (padrão).

Tabela 9 – Percentagem de cristalinidade nos catalisadores.

Amostra	Cristalinidade [%]
ZSM-5 original	100
Cu-ZSM-5(A)	98,68
Cu-ZSM-5(N)	86,54
Cu-Rh-ZSM-5	94,50
Rh-ZSM-5	95,95

Pelos resultados da tabela pode-se observar uma diminuição na cristalinidade das zeólitas trocadas ionicamente em relação à ZSM-5 original. Isso é causado pelo efeito de absorção dos íons metálicos na ZSM-5.

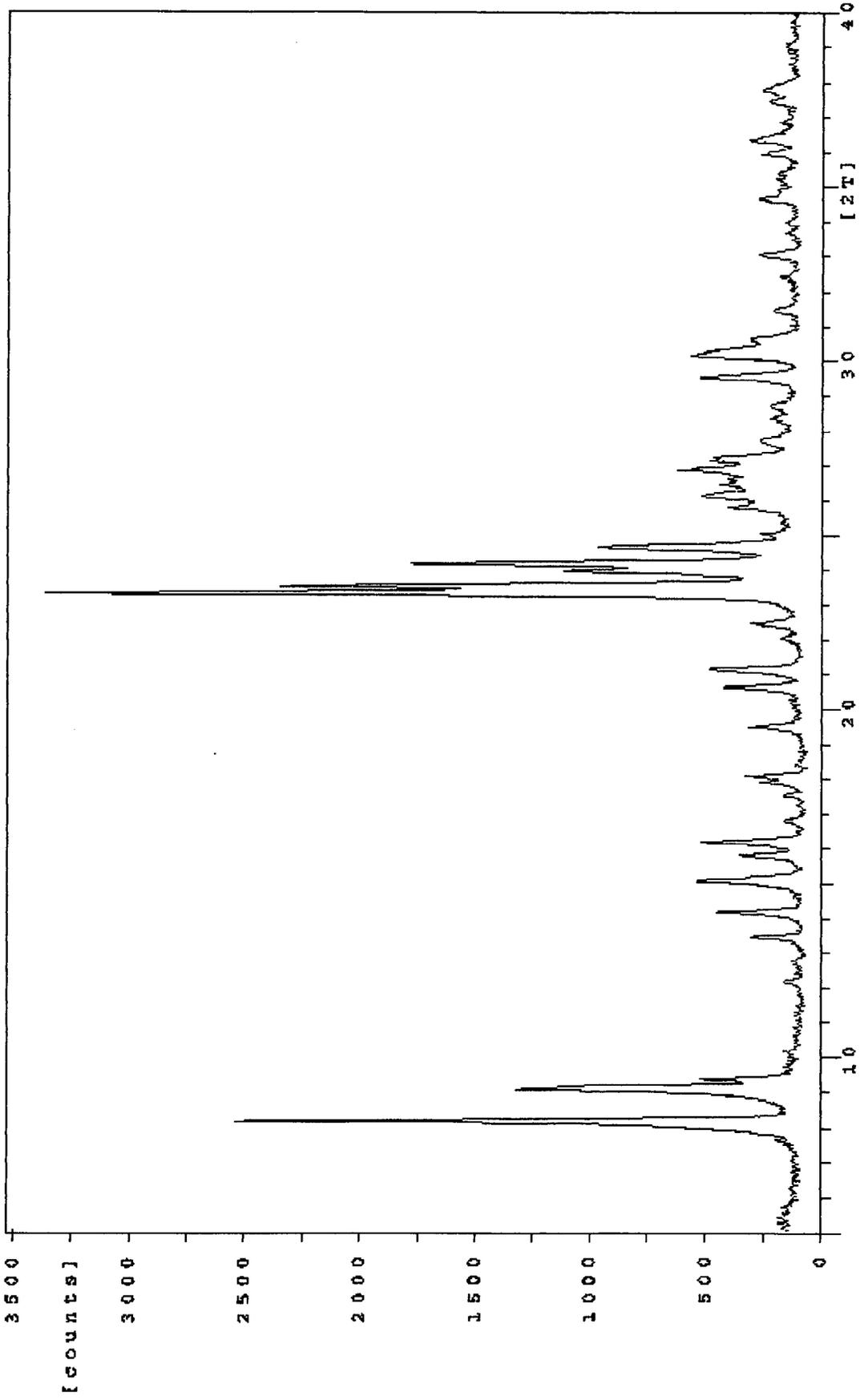


Figura 11 – Difratoograma da zeólita ZSM-5 sintetizada.

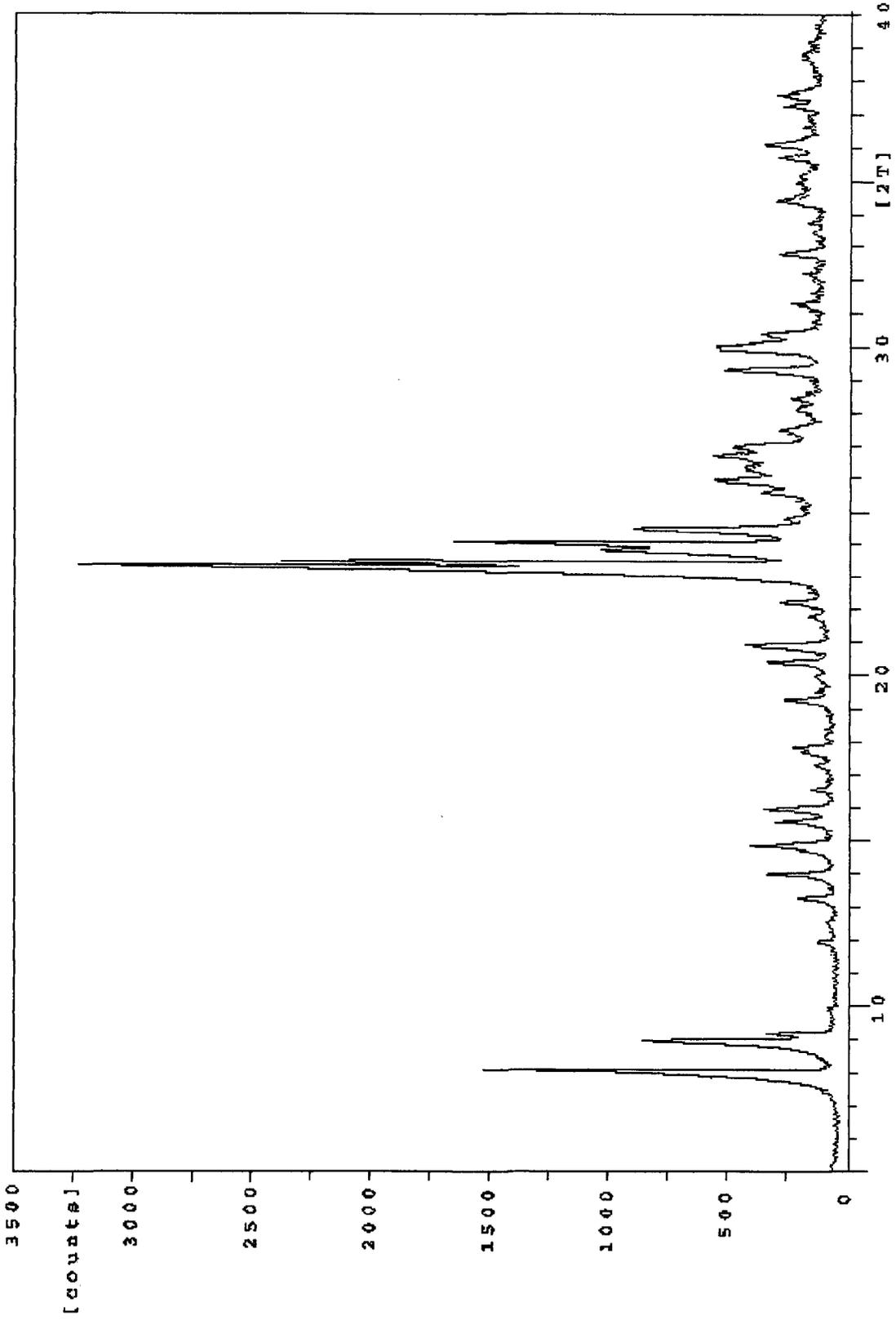


Figura 12 – Difratoograma da zeólita Cu-ZSM-5(A)

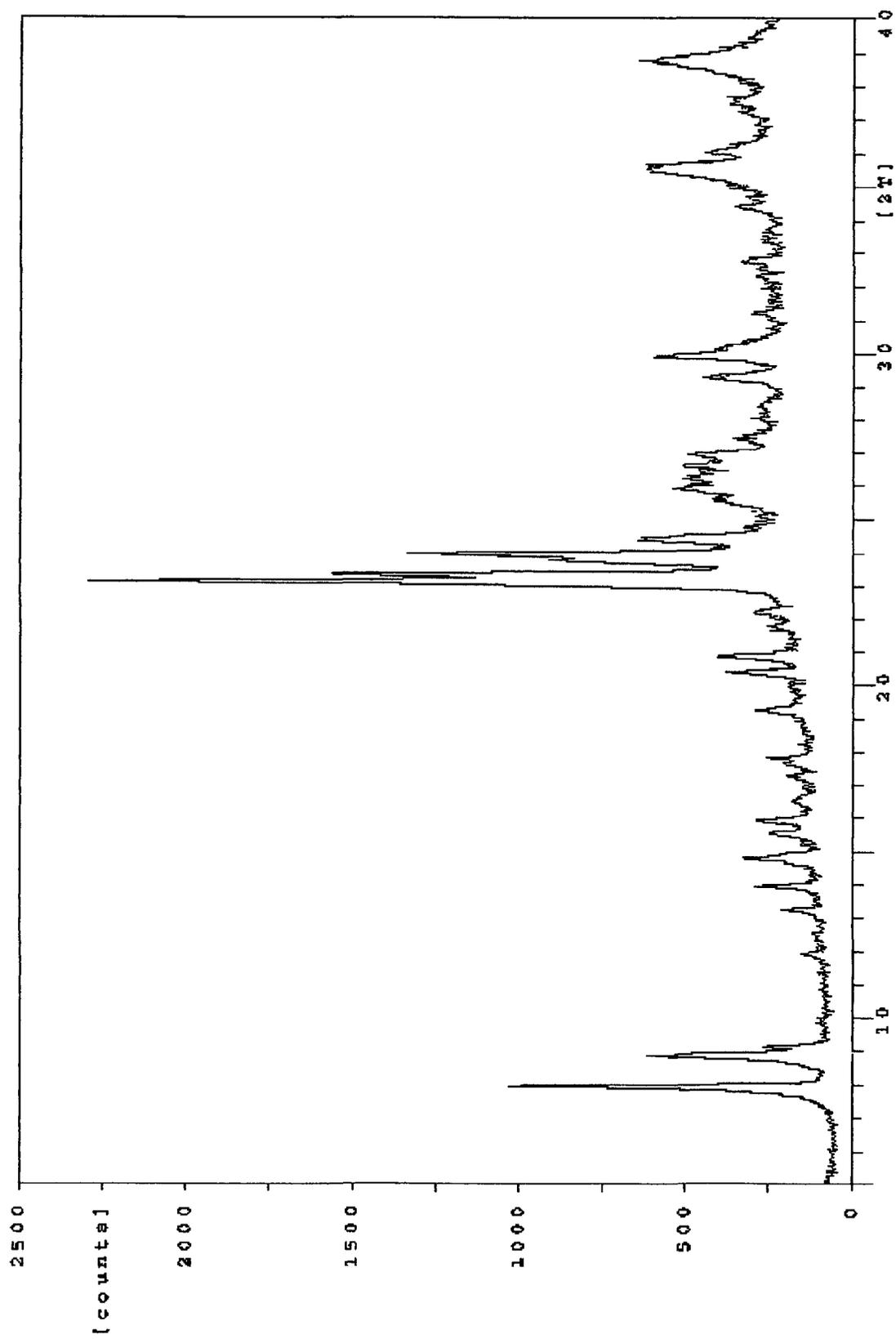


Figura 13 – Difratoograma da zeólita Cu-ZSM-5(N).

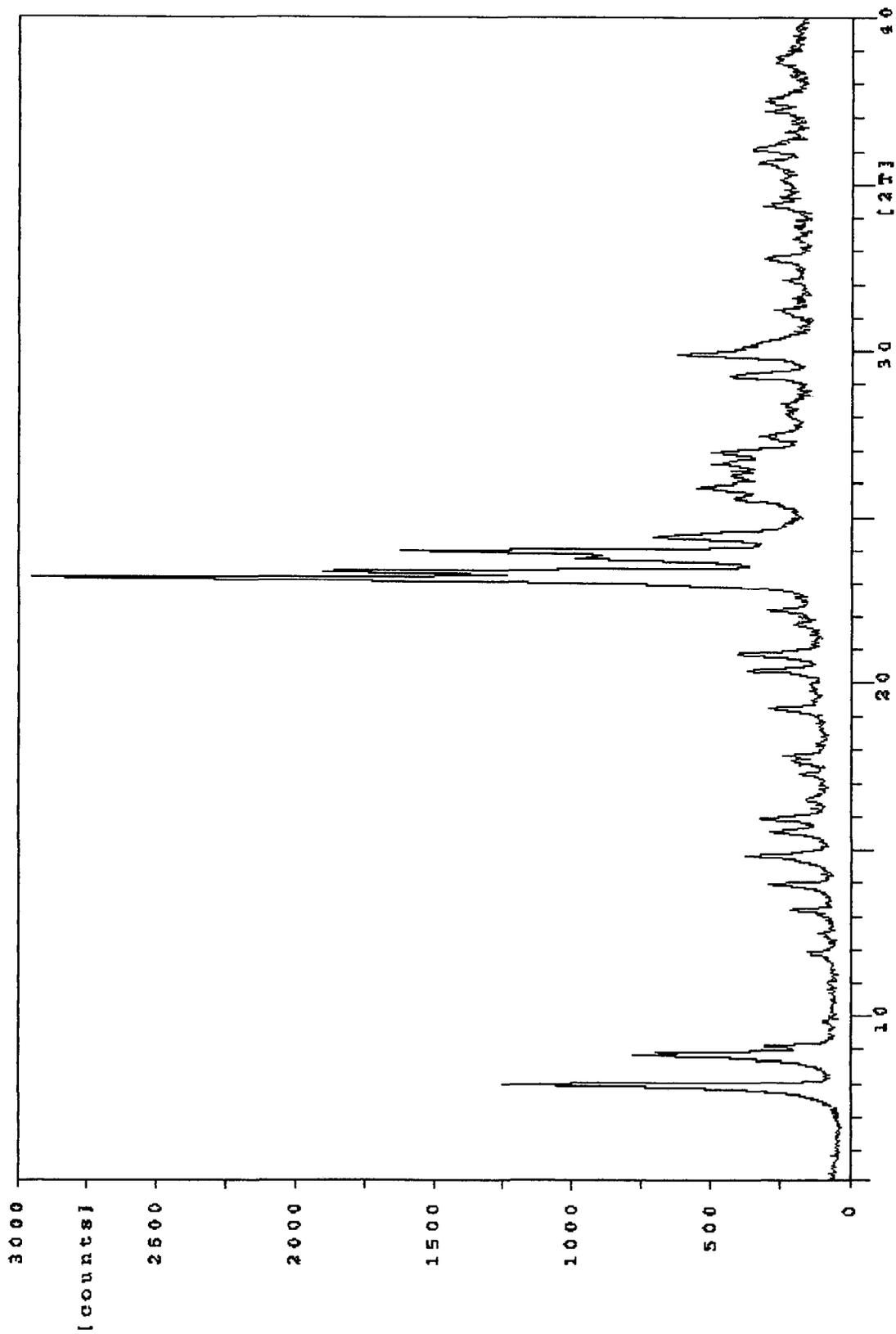


Figura 14 – Difratoograma da zeólita Cu-Rh-ZSM-5.

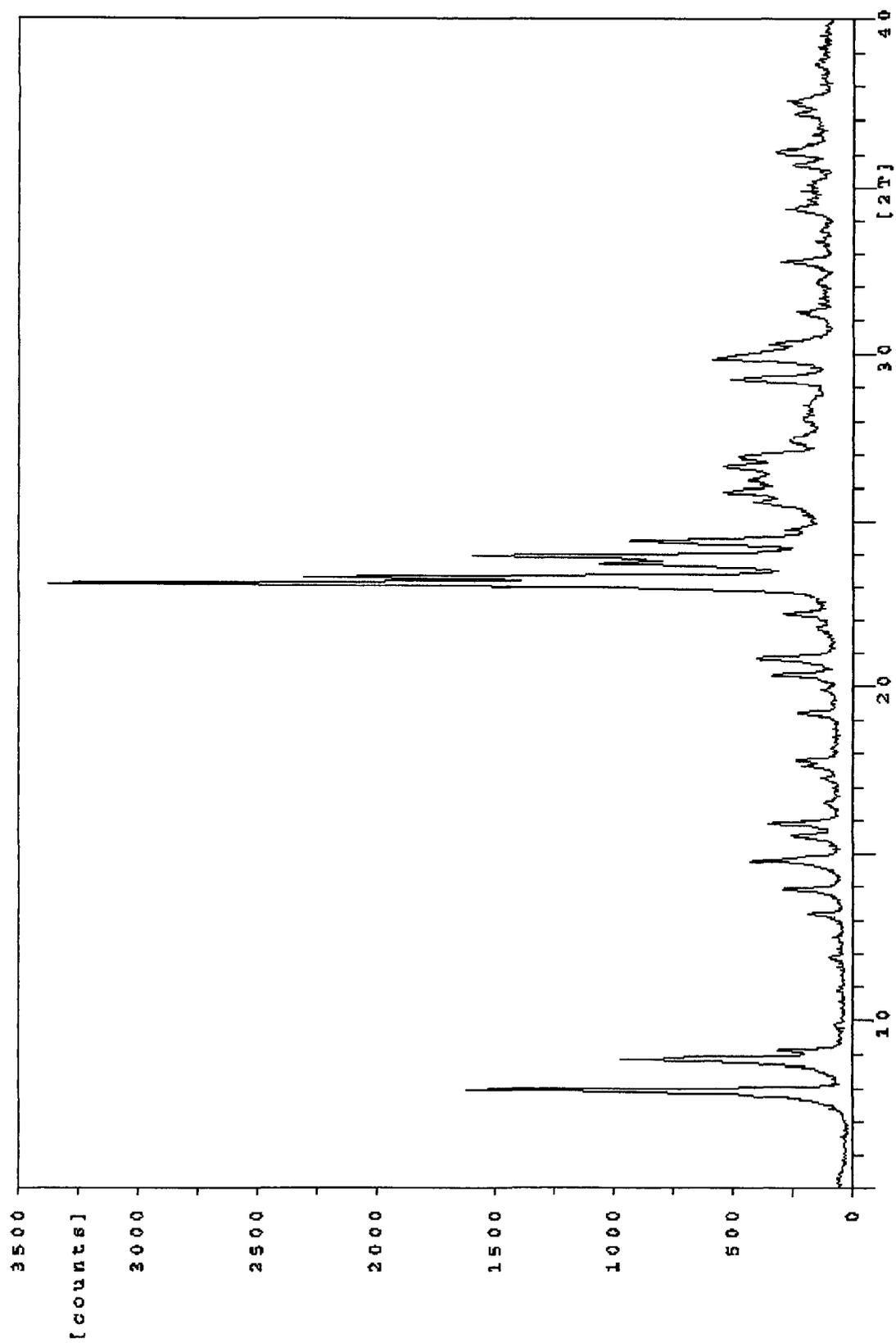


Figura 15 – Difratoograma da zeólita Rh-ZSM-5.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 16 e 17 são apresentadas as micrografias das amostras ZSM-5 sintetizada e Cu-ZSM-5(A), respectivamente.

As amostras apresentam uma morfologia bem definida. Os cristais possuem formas arredondadas, com dimensões de 18-28 μm .

Na zeólita sintetizada (Figura 16), as partículas apresentam-se limpas, isoladas e bem formadas, contendo uma pequena quantidade de aglomerados de cristais. Esses aglomerados são pequenos núcleos a partir dos quais as partículas irão crescer [19]. As partículas da zeólita Cu-ZSM-5(A) apresentam-se com a presença de uma pequena quantidade de material sem forma definida, possivelmente pequenos aglomerados de cristais. Comparando as duas micrografias, percebe-se que não houve modificação na morfologia e tamanho dos cristais com o processo de troca iônica.

4.1.3 Análises Químicas

As análises químicas dos catalisadores determinadas por absorção e emissão atômica estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição química dos catalisadores.

Amostra	Si [%]	Al [%]	Cu [%]	Rh [%]	Na [ppm]
ZSM-5	42,07	1,11	-	-	69,20
Cu-ZSM-5(A)	-	-	2,19	-	4,04
Cu-ZSM-5(N)	-	-	6,62	-	4,40
Cu-Rh-ZSM-5	-	-	2,96	0,141	2,40
Rh-ZSM-5	-	-	-	0,045	2,30

Na síntese da zeólita ZSM-5, a razão Si/Al da mistura reacional é 50 (teórica). A zeólita sintetizada teve razão Si/Al igual a 38, menor que a teórica. Este fato, segundo Gomes [87] está associado à inclusão preferencial do alumínio durante a cristalização.

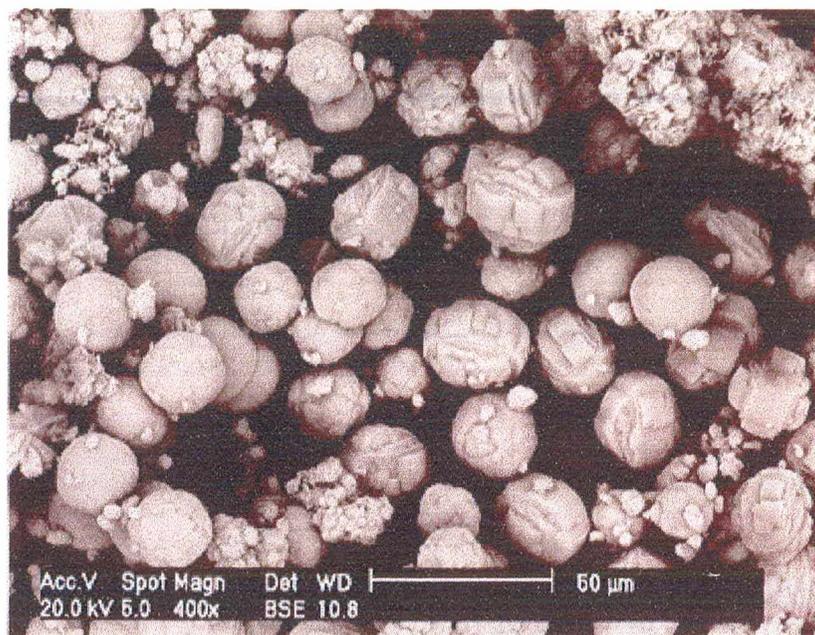


Figura 16 – Micrografia da zeólita ZSM-5 com aumento de 400 vezes.

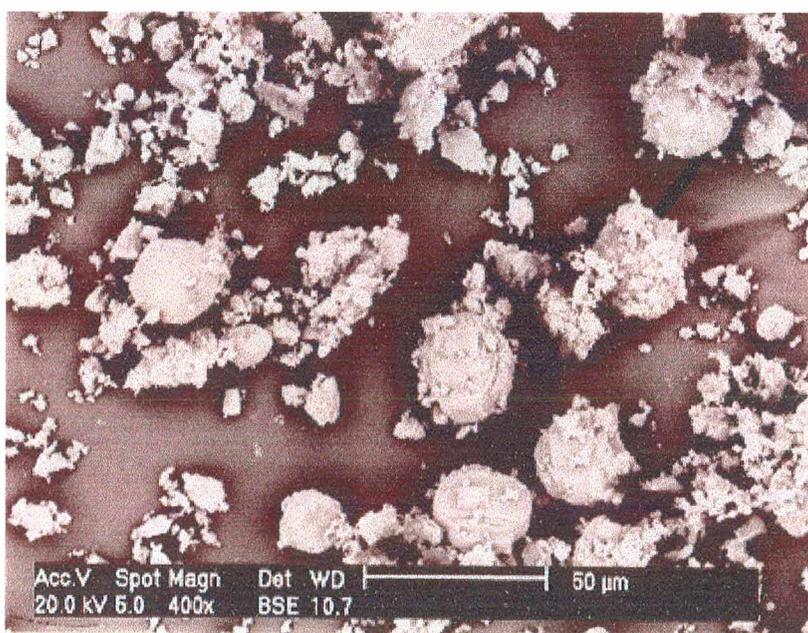


Figura 17 – Micrografia da zeólita Cu-ZSM-5(A) com aumento de 400 vezes.

4.1.4 Área Superficial e Volume de Microporos

Além das características das zeólitas já apresentadas nas seções anteriores, determinou-se ainda as áreas superficiais específicas que foram de 307, 306, 248, 274 e 309 m²/g para as zeólitas ZSM-5, Cu-ZSM-5(A), Cu-ZSM-5(N), Cu-Rh-ZSM-5 e Rh-ZSM-5, respectivamente.

Quanto ao volume de microporos, obteve-se os seguintes resultados: 0,103 cm³/g para a zeólita ZSM-5; 0,099 cm³/g para a Cu-ZSM-5(A); 0,076 cm³/g para a Cu-ZSM-5(N); 0,087 cm³/g para a Cu-Rh-ZSM-5 e 0,098 cm³/g para a Rh-ZSM-5.

4.2 Medidas da Atividade Catalítica

Nesta seção foi feita a avaliação da atividade dos catalisadores, verificando-se influência do tempo de contato, da concentração de NO, da temperatura e os efeitos dos cátions metálicos trocados sobre a conversão do NO em N₂.

A medida da atividade catalítica foi feita em termos de conversão de NO em N₂, através da seguinte expressão [61]:

$$x = \{(2[N_2] / [NO]_o) \times 100\}, \quad (37)$$

onde:

[N₂] = concentração de nitrogênio na saída do reator

[NO]_o = concentração de NO na alimentação do reator

Testes preliminares mostraram que após o tempo de reação igual a 60 minutos, não houve variação significativa da conversão de NO, e todos os dados foram determinados durante o período de atividade constante.

4.2.1 Influência do Tempo de Contato

Os experimentos para o estudo da influência do tempo de contato na conversão de NO a N₂ foram realizados a 723 K e relação NO/He no gás de alimentação de 3,0 %, para os catalisadores Cu-ZSM-5(A), Cu-ZSM-5(N), Cu-Rh-ZSM-5. Os resultados dos testes catalíticos são mostrados na Tabela 11 e no gráfico da Figura 18.

Tabela 11 - Influência do tempo de contato na decomposição do NO sobre os catalisadores, à T = 723 K e relação NO/He = 3,0 %.

Catalisador	Tempo de Contato [g.s.cm ⁻³ _N]	Conversão de NO em N ₂ [%]
Cu-ZSM-5(A)	1	38,98
	2	48,58
Cu-ZSM-5(N)	1	38,31
	2	47,46
Cu-Rh-ZSM-5	1	34,26
	2	41,05

O grau de conversão de NO em N₂ aumentou com o aumento do tempo de contato de 1 para 2 g.s.cm⁻³_N para todos os catalisadores. Esperava-se que isso ocorresse, pois Iwamoto *et al.* [56] reportam o aumento da conversão de NO com o aumento do tempo de contato.

A zeólita Cu-ZSM-5(A) foi a mais ativa no tempo de contato de 2,0 g.s.cm⁻³_N, seguida da Cu-ZSM-5(N) e Cu-Rh-ZSM-5. Mesmo para o menor tempo de contato, tc = 1,0 g.s.cm⁻³_N, essa ordem de atividade se manteve.

Os resultados obtidos demonstram que estes catalisadores são bastante ativos para a decomposição do NO, mesmo a um baixo tempo de contato.

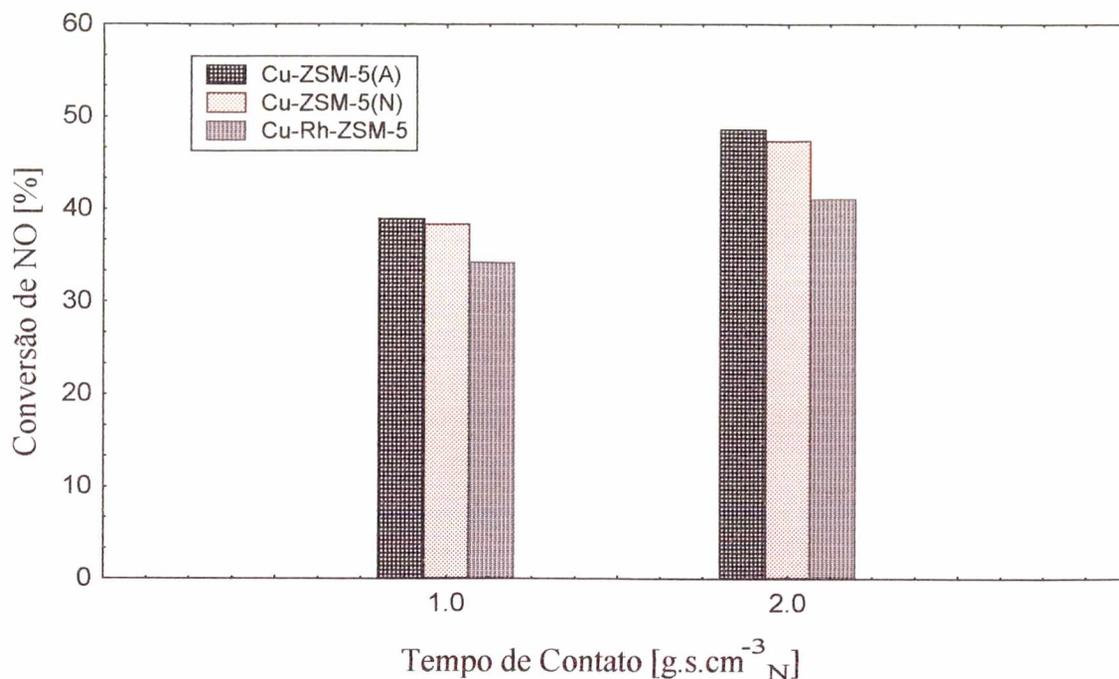


Figura 18 - Influência do tempo de contato na decomposição do NO sobre ZSM-5 com diferentes íons metálicos, à $T = 723 \text{ K}$ e relação $\text{NO/He} = 3,0 \%$.

4.2.2 Influência da Concentração de NO

Os testes catalíticos para o estudo do efeito da concentração de NO no gás de alimentação foram realizados a 723 K e no melhor tempo de contato, $2 \text{ g.s.cm}^{-3}_{\text{N}}$. Na Tabela 12 e Figura 19 são apresentados os resultados obtidos nos catalisadores Cu-ZSM-5(A), Cu-ZSM-5(N) e Cu-Rh-ZSM-5.

Tabela 12 – Influência da concentração de NO na decomposição do NO sobre os catalisadores, à $T = 723 \text{ K}$ e $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}_{\text{N}}$.

Catalisador	Concentração de NO	Conversão de NO em N_2
	[%]	[%]
Cu-ZSM-5(A)	2	39,56
	3	48,58
	5	56,42
Cu-ZSM-5(N)	2	38,88
	3	47,46
	5	53,11
Cu-Rh-ZSM-5	2	32,91
	3	41,05
	5	47,53

A conversão a N_2 aumentou variando-se a concentração de NO/He no gás de alimentação de 2,0 para 5,0 %.

O aumento da concentração de 2,0 para 5,0 % mostrou um aumento de conversão relevante para todos os catalisadores. A literatura reporta o aumento da conversão de NO com a concentração do NO no gás de alimentação [56].

A ordem de atividade para as zeólitas em todas as concentrações estudadas foi: Cu-ZSM-5(A) > Cu-ZSM-5(N) > Cu-Rh-ZSM-5.

Na concentração de NO de 5,0 % constatou-se as maiores conversões em N_2 : 56,42 % (Cu-ZSM-5(A)), 53,11 % (Cu-ZSM-5(N)) e 47,53 % (Cu-Rh-ZSM-5).

Comparando-se o resultados obtidos com os da literatura previamente apresentados [22,40], percebe-se que estes catalisadores possuem boa atividade para a decomposição do NO.

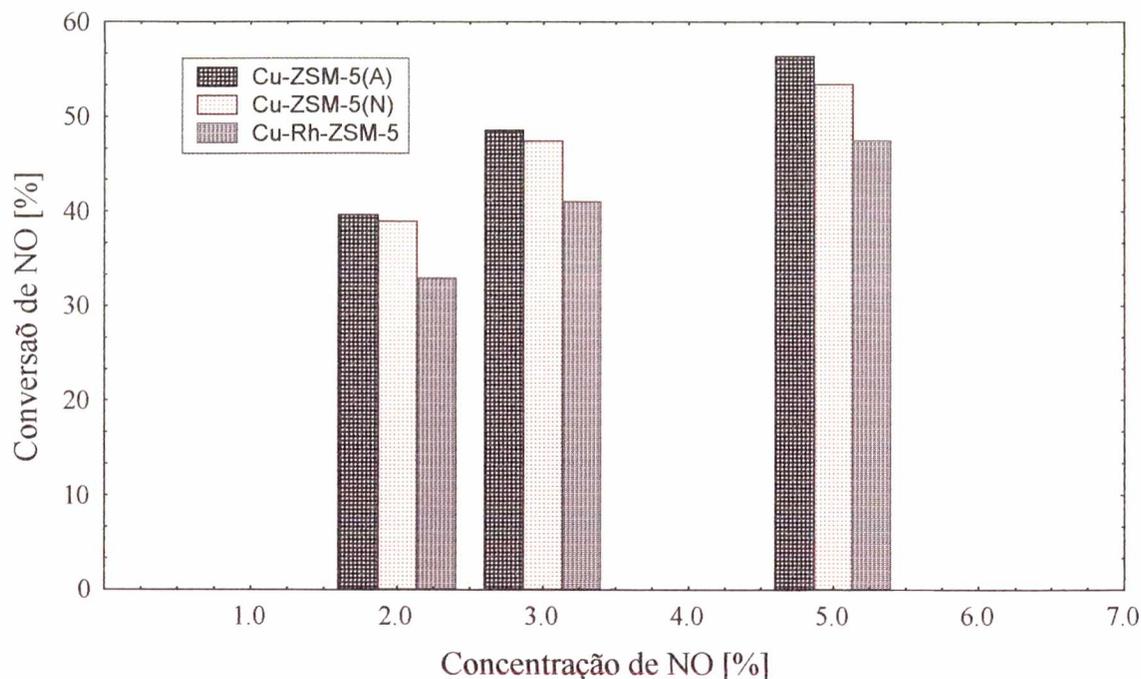


Figura 19 – Influência da concentração de NO na decomposição do NO sobre os catalisadores, à $T = 723 \text{ K}$ e $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}_{\text{N}}$.

Para melhor entender a influência da concentração de NO sobre a taxa de reação, foram realizados experimentos com o catalisador Cu-ZSM-5(A), a 573 K e pressões parciais de NO de $0,03 \text{ atm}$, $0,04 \text{ atm}$ e $0,05 \text{ atm}$. A quantidade de catalisador utilizado nos testes foi de $0,100 \text{ gramas}$. A vazão do gás passado pelo reator foi mantida constante e igual a $55 \text{ cm}^3_{\text{N}}/\text{min}$.

A conversão de NO em N_2 ficou abaixo de $5,0 \%$, mantendo-se assim, um modelo de reator diferencial. A taxa de decomposição do NO foi calculada em moles de NO convertidos a N_2 por grama de catalisador por segundo, dada pela seguinte expressão [25]:

$$r = \frac{F_{\text{NO}} \cdot X}{W} \quad (38)$$

onde:

r = Taxa de decomposição do NO [$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

F_{NO} = Taxa de NO na alimentação [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]

X = Grau de conversão de NO

W = Massa do catalisador [g]

Para a confecção dos gráficos de conversão de NO versus tempo de reação, para todos os catalisadores, foi realizado o ajuste polinomial tipo $X = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + a_m \cdot t^m$, sendo que para todas as curvas, foi utilizado $m = 3$.

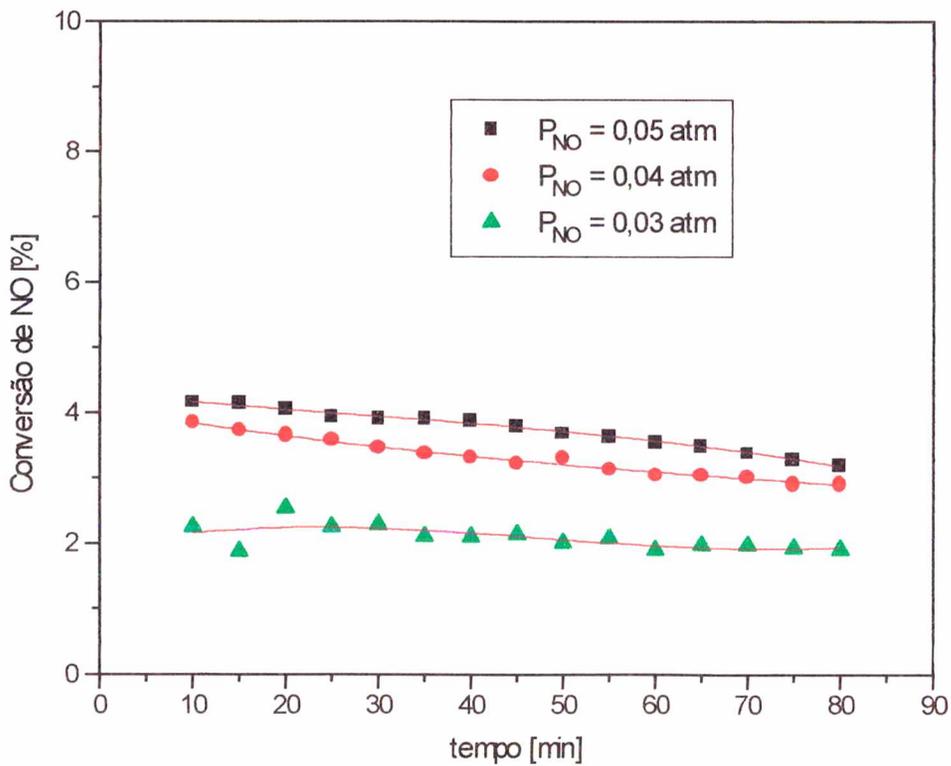


Figura 20 – Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-ZSM-5(A), a diferentes pressões parciais de NO, na temperatura de 573 K.

As taxas de reação para as diferentes pressões de NO, na temperatura de 573 K, obtidas através dos valores de conversão de NO (Gráfico 20), foram: $0,24 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (0,05 atm), $0,53 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (0,04 atm) e $0,72 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (0,03 atm).

As taxas de reação em função das diferentes pressões parciais de NO, na temperatura de 573 K, estão apresentadas na Figura 21. Pela inclinação da reta, obtida da regressão linear de $\log(r)$ versus $\log P_{\text{NO}}$, obtêm-se a ordem da reação.

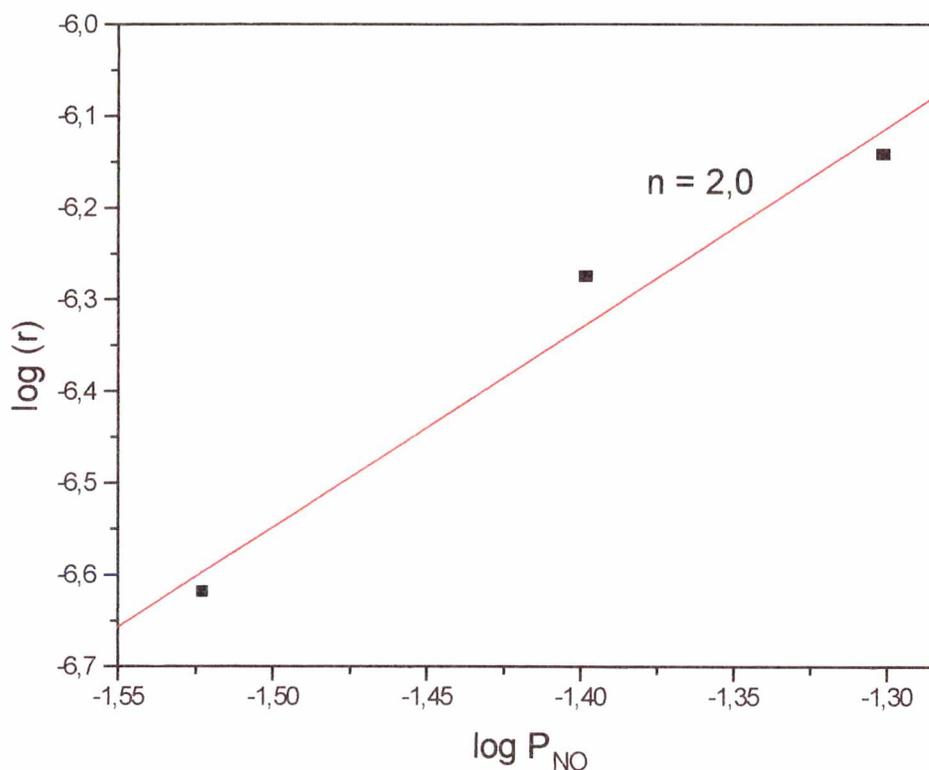


Figura 21 – Dependência da taxa de reação com a pressão parcial de NO, à T = 573 K.

Através do Gráfico 21, obteve-se a ordem (n) da reação de decomposição do NO, que foi igual a 2. Como reportado previamente [62,63,64], isso indica que duas moléculas de NO adsorvidas sobre um íon cobre reagem para formar uma molécula de N_2 . A reta acima nos forneceu um coeficiente de correlação de 0,9843.

4.2.3 Influência da Temperatura

A primeira etapa do estudo da influência da temperatura na decomposição do NO consistiu em verificar a temperatura onde ocorria a maior conversão de NO, para todos os catalisadores, na faixa de temperatura de 573 K a 923 K.

A Tabela 13 e a Figura 22 relacionam as conversões de NO em N₂ com a temperatura de reação para as zeólitas Cu-ZSM-5(A), Cu-ZSM-5(N), Cu-Rh-ZSM-5 e Rh-ZSM-5.

Tabela 13 – Influência da temperatura na decomposição do NO sobre os catalisadores, a $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}_N$ e relação NO/He = 3,0 %.

Temperatura [K]	Conversão de NO [%]			
	Cu-ZSM-5(A)	Cu-ZSM-5(N)	Cu-Rh-ZSM-5	Rh-ZSM-5
573	10,03	8,30	10,12	0,28
623	31,03	26,84	26,13	1,11
673	45,63	42,10	37,02	1,24
723	48,58	47,46	41,05	1,98
773	45,78	45,90	39,91	2,17
823	38,95	39,84	36,56	2,39
873	30,21	29,74	28,60	2,46
923	18,26	11,07	13,89	2,45

A atividade catalítica aumentou progressivamente com a temperatura, atingindo seu máximo a 723 K, para todos os catalisadores, com exceção da Rh-ZSM-5, que não apresentou atividade. Quando a temperatura de reação ultrapassou os 723 K, o valor da atividade decaiu. O decaimento da atividade com o aumento de temperatura não está associada à desativação do catalisador, pois os experimentos não foram realizados em ordem crescente de temperatura. Iwamoto *et al.* [40] sugerem que isso ocorreu devido a

mudanças no mecanismo de reação e/ ou estado dos sítios ativos no catalisador. Isto pode ocorrer, também, devido a possíveis efeitos de difusão nos poros do catalisador [83].

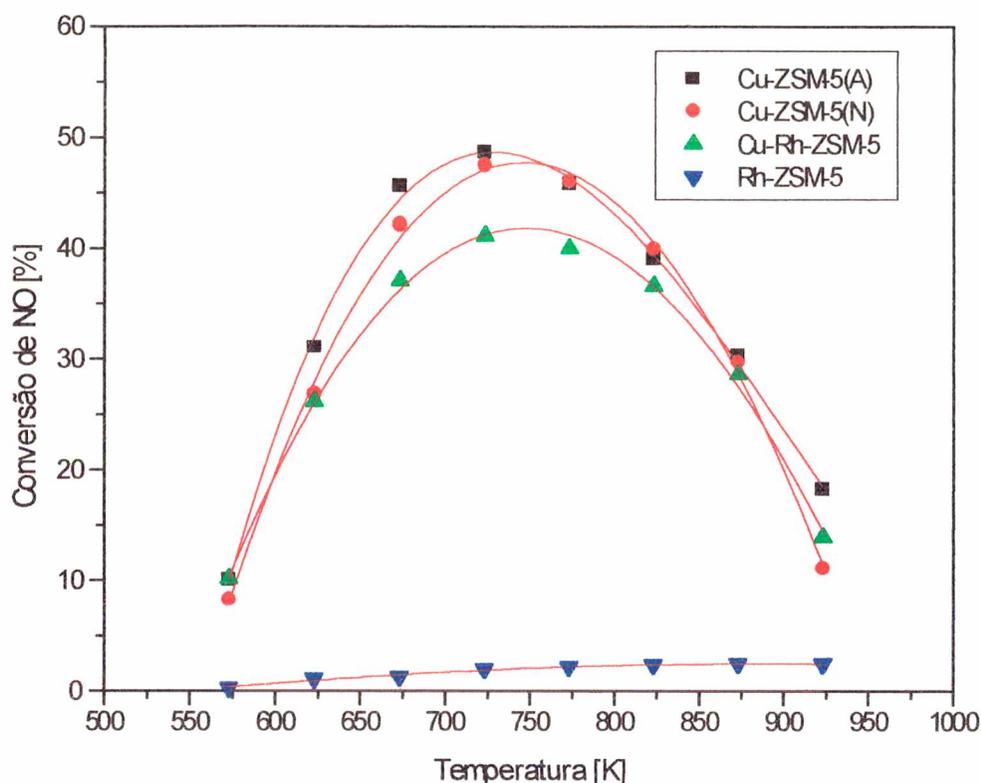


Figura 22 - Influência da temperatura na decomposição do NO sobre ZSM-5 com diferentes íons metálicos, a $t_c = 2,0 \text{ g.s.cm}^{-3}_N$ e relação NO/He = 3,0 %.

As zeólitas Cu-ZSM-5(A) e Cu-ZSM-5(N) foram as mais ativas para a decomposição do NO em N_2 a 723 K, seguida da Cu-Rh-ZSM-5, que apresentou atividade ligeiramente menor na mesma temperatura. Era de se esperar que a zeólita Cu-ZSM-5(N) apresentasse uma atividade superior à da Cu-ZSM-5(A), por apresentar um teor de cobre maior, 6,62 %, contra 2,19 % da Cu-ZSM-5(A). A literatura reporta a dependência do teor de cobre na decomposição do NO [57,81]. Entretanto, a zeólita Cu-ZSM-5(N) apresentou um percentual de cristalinidade significativamente menor que a Cu-ZSM-5(A) e uma área superficial e volume de microporos também menor. Possivelmente, estas podem ter sido as causas do seu menor desempenho com relação à Cu-ZSM-5(A).

A zeólita Cu-Rh-ZSM-5, apesar de possuir um teor de cobre maior que a Cu-ZSM-5(A), apresentou menor atividade catalítica que esta. A Cu-Rh-ZSM-5 apresentou também menor cristalinidade e menor área superficial e volume de microporos em relação à Cu-ZSM-5(A).

A zeólita Cu-ZSM-5(A) apresentou o melhor desempenho para a decomposição do NO em N₂ (48,58 %), seguida da Cu-ZSM-5(N) (47,46 %) e da Cu-Rh-ZSM-5 (41,05 %).

A Rh-ZSM-5 não apresentou atividade na decomposição do NO nas condições experimentais empregadas, embora seja altamente ativa na redução do NO com hidrocarbonetos e H₂. Provavelmente com o íon ródio não ocorre a química redox como no caso do cobre quando trocado na ZSM-5, fato essencial para a atividade de decomposição direta do NO. Assim, ficou evidenciado que o cátion cobre participa diretamente do mecanismo de decomposição do NO, como reporta Iwamoto *et al.* [40].

A segunda etapa do estudo da influência da temperatura na reação de decomposição do NO foi determinar os parâmetros cinéticos. Utilizou-se para os testes 0,100 gramas de catalisador. A faixa de temperatura estudada foi entre 573 K a 673 K e a concentração de NO na alimentação foi de 5,0 %. A taxa de fluxo de NO foi mantida constante e igual a 55cm³_N/min. Nessa etapa a conversão de NO em N₂ ficou abaixo de 12,50 %, mantendo-se assim, um modelo de reator diferencial.

Através das Figuras 23, 24 e 25 pode-se avaliar a dependência da conversão de NO com o tempo de reação para os catalisadores Cu-ZSM-5(A) (Figura 23), Cu-ZSM-5(N) (Figura 24) e Cu-Rh-ZSM-5 (Figura 25), nas temperaturas de 573 a 673 K e concentração de NO de 5,0 %.

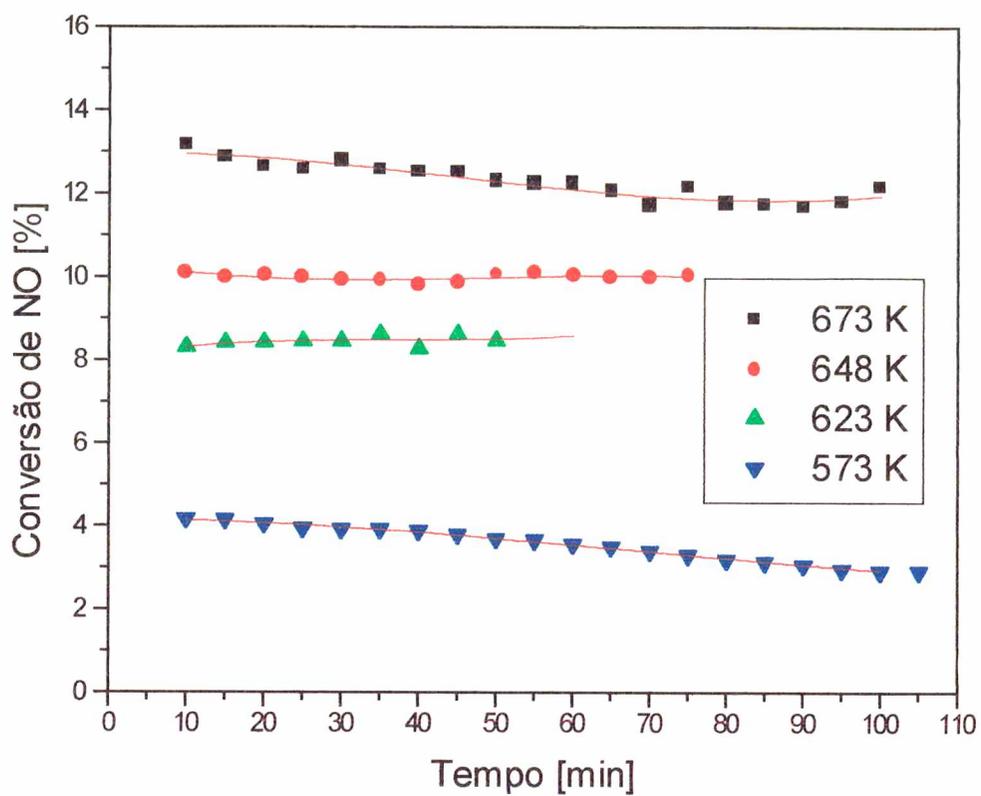


Figura 23 – Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-ZSM-5(A) a diferentes temperaturas.

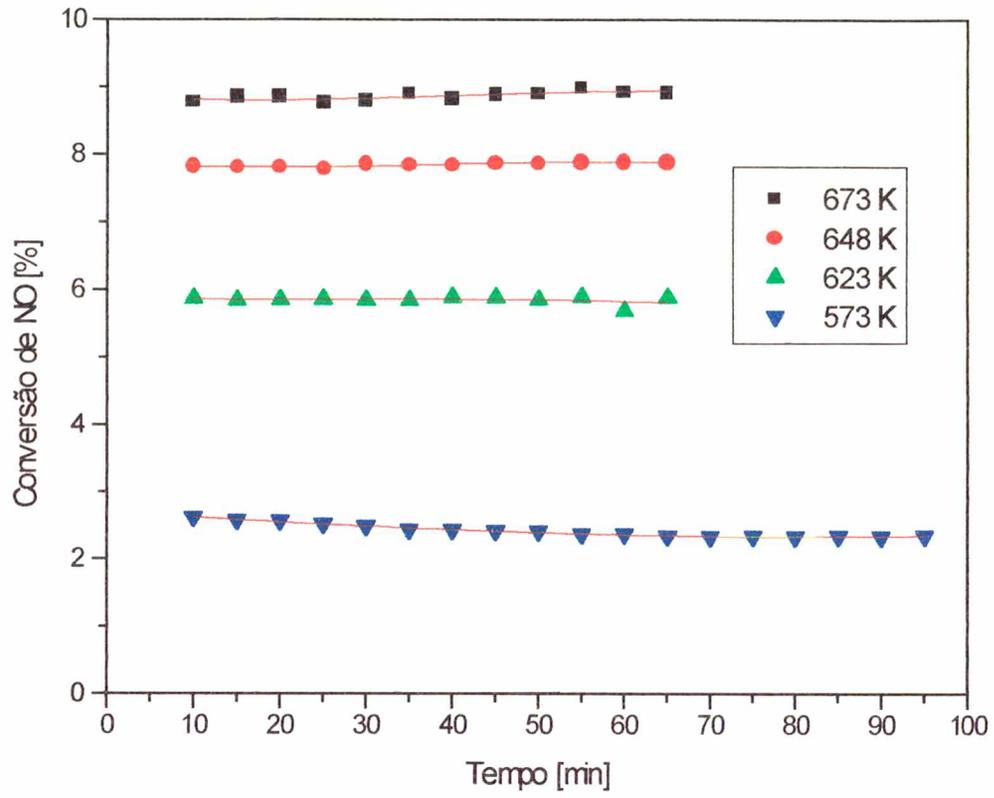


Figura 24 – Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-ZSM-5(N) a diferentes temperaturas.

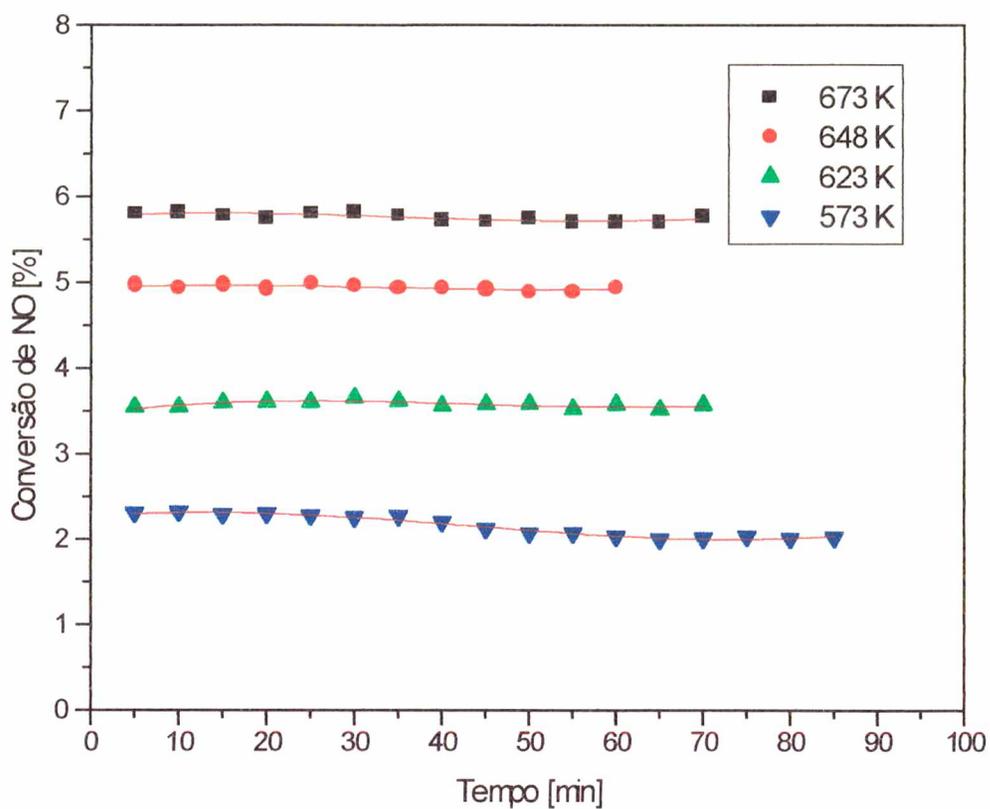


Figura 25 – Conversão de NO com o tempo de reação para Cu-Rh-ZSM-5 a diferentes temperaturas.

Através das Figuras 23, 24 e 25 percebeu-se que as conversões de NO atingiram o estado estacionário em pouco tempo de reação. Observou-se, ainda, que a conversão de NO aumentou com o aumento da temperatura, em todos os casos, dentro da faixa de temperatura estudada.

A dependência da taxa de reação com a temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius:

$$r = r_0 \exp(-E_a/RT) \quad (39)$$

onde:

r = Taxa de reação [$\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$]

r_0 = Fator de Freqüência [$\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$]

E_a = Energia de Ativação [Kcal.mol^{-1}]

R = Constante Universal dos Gases [$1,987 \text{ Kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

T = Temperatura [K]

Os taxas foram calculadas para um tempo de reação de 60 minutos, pois a partir deste tempo, a conversão de NO se manteve constante com todos os catalisadores, em toda a faixa de temperatura estudada.

A taxa de reação como função da temperatura para o sistema NO/cátion-ZSM-5 é apresentada na Figura 26 em forma de um diagrama de Arrhenius. Pela inclinação das retas, obtidas da regressão linear de $\ln(r)$ versus $1/T$, tem-se a determinação dos valores da energia de ativação e do fator de freqüência dos catalisadores em estudo.

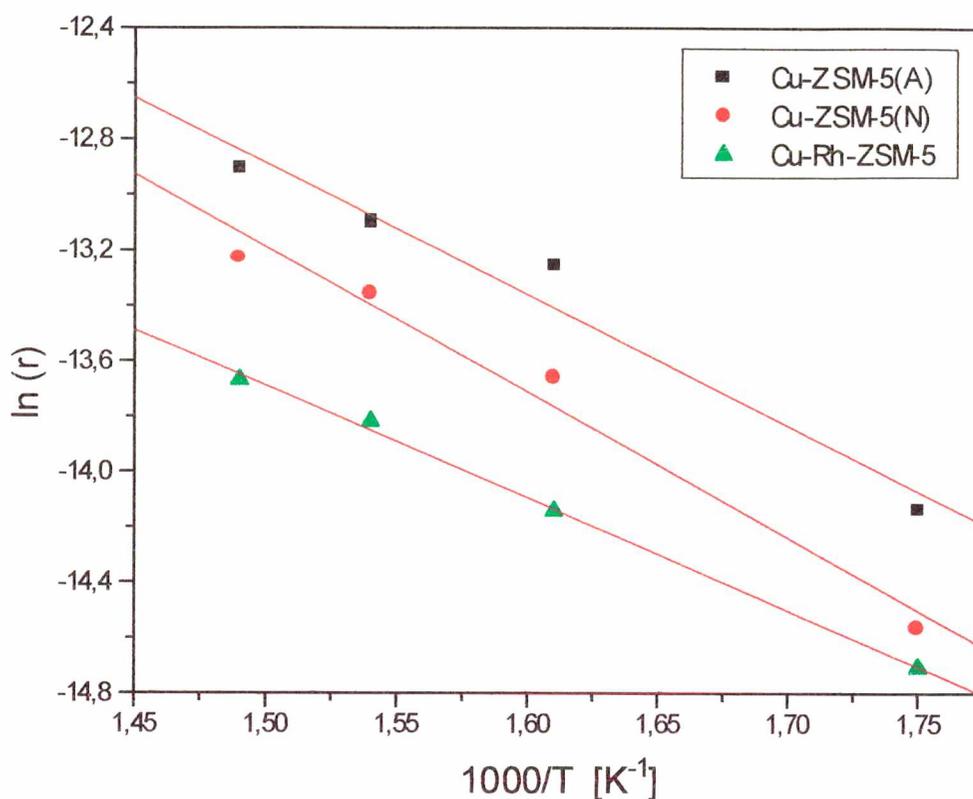


Figura 26 – Diagrama de Arrhenius para obtenção das energias de ativação aparentes e dos fatores de frequência.

Na Tabela 14 estão relacionadas as energias de ativação e os fatores de frequência para os catalisadores avaliados.

Tabela 14 – Energias de ativação aparentes e fatores de frequência para os catalisadores.

Catalisador	E_a [Kcal/mol]	r_0 [mol.g ⁻¹ .s ⁻¹]	Coefficiente de Correlação
Cu-ZSM-5(A)	9,55	$3,41 \times 10^{-3}$	0,9794
Cu-ZSM-5(N)	10,55	$5,34 \times 10^{-3}$	0,9886
Cu-Rh-ZSM-5	8,15	$0,53 \times 10^{-3}$	0,9967

Observa-se através da Tabela 14 que o catalisador Cu-ZSM-5(N) apresentou a maior energia de ativação para a reação de decomposição do NO ($E_a = 10,55$ Kcal/mol), seguido do Cu-ZSM-5(A) ($E_a = 9,55$ Kcal/mol) e Cu-Rh-ZSM-5 ($E_a = 8,15$ kcal/mol). Comparando com os valores apresentados na literatura (Tabela 8), as energias de ativação dos catalisadores estudados neste trabalho foram ligeiramente mais baixas com relação aos catalisadores do tipo Cu-ZSM-5 e ligeiramente maiores com relação a outros tipos.

A partir da equação de Arrhenius foram recalculadas as taxas de reação para os diferentes catalisadores, conforme apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 – Taxas de decomposição do NO para os catalisadores nas temperaturas de 573 K a 673 K.

Catalisador	Taxa de decomposição [mol.g ⁻¹ .s ⁻¹]			
	573 K	623 K	648 K	673 K
Cu-ZSM-5(A)	$0,78 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-6}$	$2,05 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$
Cu-ZSM-5(N)	$0,51 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-6}$	$1,48 \times 10^{-6}$	$2,00 \times 10^{-6}$
Cu-Rh-ZSM-5	$0,42 \times 10^{-6}$	$0,74 \times 10^{-6}$	$0,95 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^{-6}$

Pelos valores das taxas de reação de decomposição do NO , apresentadas na tabela acima, notou-se que, dentre os catalisadores estudados, o catalisador Cu-ZSM-5(A) foi o mais ativo em todas as temperaturas, seguido do Cu-ZSM-5(N) e Cu-Rh-ZSM-5. Isto deve-se ao fato de, como reportado anteriormente, o catalisador Cu-ZSM-5(A) ter apresentado maior cristalinidade e área superficial.

5 - CONCLUSÕES

A primeira parte deste trabalho constou da obtenção dos catalisadores para o estudo da decomposição do NO. Com relação a isto, conclui-se que:

A síntese da zeólita ZSM-5 foi realizada com sucesso, apresentando alta cristalinidade e grande área superficial.

Após o processo de troca iônica, ocorreu pequena diminuição da cristalinidade dos catalisadores devido à absorção dos íons metálicos na zeólita ZSM-5 original.

Não houve mudanças na morfologia e tamanho dos cristais dos catalisadores após o processo de troca iônica seguido de tratamento térmico.

Na segunda parte, avaliou-se a atividade dos catalisadores na decomposição do NO com relação ao tempo de contato, concentração de NO na alimentação e temperatura de reação. Com relação a isto, conclui-se que:

A zeólita ZSM-5 com razão Si/Al = 40 trocada ionicamente com cobre foi bastante ativa para a decomposição do NO.

As zeólitas Cu-ZSM-5(A) e Cu-ZSM-5(N) mostraram excelente atividade catalítica para a decomposição do NO, com conversões de 56,42 % e 53,11 %, respectivamente, a 723 K, concentração de NO de 5,0 % e tempo de contato de 2,0 g.s.cm⁻³_N. Apesar da zeólita Cu-ZSM-5(N) possuir um teor de cobre maior, a Cu-ZSM-5(A) foi a mais ativa, possivelmente devido à sua maior cristalinidade, área superficial e volume de microporos.

O catalisador Rh-ZSM-5 não se mostrou ativo para a decomposição direta do NO nas condições de estudo. Provavelmente não ocorreu a química redox com o íon ródio, fato este que dá ao cobre o bom desempenho na atividade catalítica para a decomposição direta do NO.

O catalisador Cu-Rh-ZSM-5 foi ativo na decomposição do NO, mas apresentou um menor desempenho comparado com os catalisadores contendo apenas cobre em suas estruturas. A atividade desse catalisador na decomposição do NO pode ser atribuída apenas à presença dos íons cobre.

As conversões de NO sobre os catalisadores aumentaram com o aumento do tempo de contato de 1,0 para 2,0 g.s.cm⁻³_N.

As atividades catalíticas foram maiores para a maior concentração de NO empregada, 5,0 %.

A ordem da reação de decomposição do NO foi igual a 2, indicando que duas moléculas de NO adsorvidas sobre um íon cobre reagem para formar uma molécula de N₂.

Os catalisadores testados apresentaram um máximo de atividade catalítica a 723 K.

A atividade catalítica mostrou-se dependente do cátion trocado. O cobre tornou a ZSM-5 mais ativa, evidenciando sua participação direta no mecanismo de decomposição do NO.

O catalisador Cu-ZSM-5(N) apresentou a maior a energia de ativação, 10,55 Kcal/mol, seguido do Cu-ZSM-5(A) com 9,55 Kcal/mol, e por último, o Cu-Rh-ZSM-5, com 8,15 Kcal/mol.

A ordem de atividade para os catalisadores em todas as condições de testes empregadas foi: Cu-ZSM-5(A) > Cu-ZSM-5(N) > Cu-Rh-ZSM-5.

6 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudar a decomposição catalítica do NO em presença de atmosferas tais como O₂, CO, SO₂.

Realizar um estudo cinético para determinar o mecanismo da reação de decomposição do NO.

Estudar a influência do tamanho das partículas dos catalisadores na reação de decomposição do NO.

Realizar estudos de redução de NO com hidrocarbonetos sobre catalisadores zeolíticos metálicos.

Sintetizar zeólitas ZSM-5 com razões Si/Al diferentes da utilizada neste trabalho e impregnar com vários teores de cobre para testar a atividade catalítica na decomposição do NO.

Estudar a reação de decomposição do NO utilizando técnicas como TPD (dessorção à temperatura programada), TPR (redução à temperatura programada) e TPO (oxidação à temperatura programada) para que se possa fazer um estudo mais minucioso da reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ARMOR, J. N. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 1, p. 221-256, 1992.
- [2] HUANG, TA-SUANG; TENG, H. Control of NO_x emissions through combustion modifications for reheating furnaces in steel plants. *Fuel*, v. 75, n. 2, p. 149-156, 1996.
- [3] YAMASHITA, T. *NO_x decomposition over different manganese oxides*, Tese de doutorado, Universidade do Estado da Pensilvânia, Estados Unidos, Janeiro, 1996.
- [4] IWAMOTO, M.; YOKOO, S.; SAKAI, K.; KAGAWA, S. Catalytic decomposition of nitric oxide over copper(II)-exchanged Y-type zeolites. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans. 1*, v. 77, p. 1629-1638, 1981.
- [5] HARRISON, B.; WYATT, M.; GOUGH, G. Catalysis of reactions involving the reduction or decomposition of nitrogen oxides. *Catalysis*, London: Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 127-171, 1982.
- [6] GODISH, T. *Air quality*, 2^o ed., Michigan: Lewis Publishers, Inc., 1991.
- [7] ISMAGILOV, Z. R.; KERZHENTSEV, M. A. Catalytic fuel combustion - a way of reduction emission of nitrogen oxides. *Catalysis Review - Science Engineering*, v. 32, n. 1-2, p. 51-103, 1990.
- [8] WARK, K.; WARNER, C. F. *Air Pollution: Its Origin and Control*, IEP - Dun-Donnelly, Harper and Row, New York, 1976 (citada na referência 7).

- [9] BOSCH, H.; JANSSEN, F. Catalytic reduction of nitrogen oxides - a review on the fundamentals and technology. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 2, n. 4, p. 369-532, 1988.
- [10] FABIAN, P. *Atmosphere and environment: chem. processes, human interference, ozone layer, air pollution, smog, acid chain*. Springer-Verlag, Berlim, 1984 (citada na ref. 9).
- [11] NAKAJIMA, F. Air pollution control with catalysis - past, present and future. *Catalysis Today*, v. 10, n. 1, p. 1-20, 1991.
- [12] CRUCQ, A.; FRENNET, A. (ed.) Catalysis and automotive pollution control. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, v.30, 1987.
- [13] OZEKI, T.; KOIDE, K.; KIMOTO, T. Evaluation of sources of acidity in rainwater using a constrained oblique rotational factor analysis. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 1638-1645, 1995.
- [14] SILVA, E. V.; MARIANI, R. L. C.; MADDOCK, J. E. L. Chove chuva...ácida! *Ciência Hoje*, v. 15, n. 51, p. 20-26, 1993.
- [15] TAYLOR, K. C. Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems. *Catalysis Review - Science Engineering*, v. 35, n. 4, p. 457-481, 1993.
- [16] MURGEL, E. M. In: *Veículos automotores. O Proálcool e a qualidade do ar*. Rio de Janeiro: CNI, COASE, p. 22, 1990.
- [17] SEGOVIA, F. M. Tamices moleculares. In: *1º Curso Iberoamericano Tamices Moleculares*, Caracas, p. 1-24, 1993.

- [18] GIANNETTO, G. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: *1º Curso Iberoamericano Tamices Moleculares*, Caracas, p. 25-49, 1993.
- [19] CAVALHO, C. C. *Influência dos íons inorgânicos na síntese da ZSM-5*. Tese de Mestrado, UFSCar, São Carlos - SP, 1993.
- [20] MONTEIRO, J. L. F. Introdução a peneiras moleculares. In: *2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares*, São Carlos - SP, p. 1-18, 1995.
- [21] BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (eds). Introduction to zeolite science and practice. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Advisory editors: Delmon and Yates, p. 58, 1991 (citada na ref. 19).
- [22] EGUES, S. M. S. *Utilização de zeólitas ZSM-5 na decomposição direta do monóxido de nitrogênio*. Tese de Mestrado, UFSC, Florianópolis - SC, 1996.
- [23] JÚNIOR, A. H. M. *Síntese de NH₄ZSM5 e NaZSM5 em escala de laboratório*. Tese de Mestrado, USP, São Paulo, 1992.
- [24] GATES, B. C. *Catalytic Chemistry*, New York: John Wiley & Sons, p. 260-261, 1992.
- [25] LI, Y.; ARMOR, J. N. Selective reduction of NO_x by methane on co-ferrierites. *Journal of Catalysis*, v. 150, p. 376-387, 1994.
- [26] YOKOYAMA, C.; MISONO, M. Catalytic reduction of nitrogen oxides by propene in the presence of oxygen over cerium ion-exchanged zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 150, p. 9-17, 1994.

- [27] KOMATSU, T. K.; NUNOKAWA, M.; MOON, I. S.; TAKAHANA, T. Kinetic studies of reduction of nitric oxide with ammonia on Cu^{2+} -exchanged zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 148, p. 427-437, 1994.
- [28] ZHANG, X.; WALTERS, A. B.; VANNICE, M. B. Catalytic reduction of NO by CH_4 over Li-promoted MgO. *Journal of Catalysis*, v. 146, p. 568-578, 1994.
- [29] LUKYANOV, D. B.; SILL, G.; D'ITRI, J. L.; HALL, W. K. Comparison of catalyzed and homogeneous reactions of hydrocarbons for selective catalytic reduction (SCR) of NO_x . *Journal of Catalysis*, v. 153, p. 265-274, 1995.
- [30] LIONTA, G. D.; CHRISTOFOROU, D. C.; EFTHIMIADIS, E. A.; VASALOS, I. A. Selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons: experimental and simulation results. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 2508-2515, 1996.
- [31] SATSUMA, A.; YAMADA, K.; SATO, K. et al. Low-temperature selective reduction for NO with propene over alkaline-exchanged mordenites. *Catalysis Letters*, v. 45, n. 3-4, p. 267-269, 1997.
- [32] LEZCANO, M.; RIBOTTA, A.; MIRÓ, E.; LOMBARDO, E.; PETUNCHI, J. *Deactivation of H-modernite during the SCR of NOx: the role of different aluminum species and acid sites*. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ, UNL-CONICET), Santa Fé - Argentina, 1997.
- [33] GANDHI, H. S.; SHELEF, M. The role of research in the development of new generation automotive catalysts. In: Crucq, A.; Frennet, A. (eds.), *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Amsterdam, p. 199-214, 1987.

- [34] GONZALEZ-VELASCO, S. A.; BOTAS, J. A.; GONZALEZ-MARCOS, A. et al. Influence of water and hydrocarbon processed in feedstream on the three-way behaviour of platinum-alumina catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 12, n.1, p. 61-79, 1997.
- [35] TAYLOR, K. C. Automobile catalytic converters. In: Anderson, J. R.; Boudart, M. (ed.). *Catalysis: Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlim, v. 5, cap.2, p. 119-170, 1984.
- [36] SHELEF, M.; GRAHAM, G. W. Why rhodium in automotive three-way catalysts? *Catalysis Review - Science Engineering*, v. 36, n. 3, p. 433-457, 1994.
- [37] TAYLOR, K. C. Automobile catalytic converters. In: Crucq, A.; Frennet, A. (ed.). *Catalysis and Automotive pollution Control*, Amsterdam, p. 97-116, 1987.
- [38] KUHNEN, N. C.; UAHINO, H.; IWAMOTO, M. Redução seletiva do monóxido de nitrogênio por hidrocarbonetos em atmosfera oxidante. In: 7º *Seminário Brasileiro de Catálise*, Gramado-RS, Anais, IBP, v. 1, p. 313-321, 1993.
- [39] NAKATSUJI, O.; MIYAMOTO, K. Removal technology for nitrogen oxides and sulfur oxides from exhaust gases. *Catalysis Today*, v. 10, n. 1, p. 21-32, 1991.
- [40] IWAMOTO, M. Catalytic decomposition of nitrogen monoxide. In: Misono, M.; Moro-Oka, Y.; Kimura, S., (eds.), *Future opportunities in catalytic and separation technology*, p. 121-143, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [41] TABATA, K.; FUKUDA, H.; KOHIKI, S. et al. Uptake of nitric oxide gas by yttrium barium copper oxide (YBa₂Cu₃O_y). *Chemistry Letters*, v.5, p. 799-802, 1988.
- [42] SCHROD, M.; SEMEL, J.; STEINER, R. Processes for lowering NO_x emissions in flue gases. *Chem. Ing. – Techn.*, v. 57, p.716, 1985 (citada na ref. 7).

- [43] TOSHIMA, N.; ASANUMA, H.; YAMAGUCHI, K. et al. The adsorption and desorption of nitrogen oxide by the aqueous dispersion of the chelate resin-immobilized iron(II) complex. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 62, n. 2, p. 563-570, 1989.
- [44] AMIRNAZMI, A.; BENSON, J. E.; BOUDART, M. Oxygen inhibition in the decomposition of NO on metal oxides and platinum. *Journal of Catalysis*, v. 30, p. 55-65, 1973.
- [45] WINTER, E. R. S. The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides. *Journal of Catalysis*, v. 22, p. 158-170, 1971.
- [46] WINTER, E. R. S. The catalytic decomposition of nitric oxide by metallic oxides – The effect of oxygen. *Journal of Catalysis*, v. 34, p. 440-444, 1974.
- [47] HAMADA, H.; KINTAICHI, Y.; SASAKI, M. et al. Silver-promoted cobalt oxide catalysts for direct decomposition of nitrogen monoxide. *Chemistry Letters*, p. 1069-1070, 1990.
- [48] SHIN, S.; ARAKAWA, H.; HATAKEYAMA, Y. et al. Absorption of nitric oxide in the lattice of an oxygen-deficient perovskite strontium iron oxide (SrFeO_{3-x}) and the infrared spectroscopic study of the system NO-SrFeO_{3-x}. *Mat. Res. Bull.*, v. 14, n. 5, p. 633-639, 1979.
- [49] UCHIJIMA, T. Nitrogen(II) oxide catalytic decomposition. *Hyomen*, v. 18, n. 3, p. 132-139, 1980 (citada na referência 3).
- [50] SHIMADA, H.; MIYAMA, S.; KURODA, H. Decomposition of nitric oxide over Y-Ba-Cu-O mixed oxide catalysts. *Chem. Lett.*, n. 10, p. 1797-1800, 1988.

- [51] TABATA, K. Decomposition of nitric oxide by barium yttrium copper oxide ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7.8}$). *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 7, n. 2, p. 147-148, 1988.
- [52] YASUDA, H.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Role of valency of copper in the direct decomposition of nitrogen monoxide over well characterized $\text{La}_{2-x}\text{A}'_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_4$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1094-1096, 1990.
- [53] IWAMOTO, M.; YAHIRO, H. Novel catalytic decomposition and reduction of NO. *Catalysis Today*, v. 22, n. 1, p. 5-18, 1994.
- [54] TERAOKA, Y.; FUKADA, H.; KAGAWA, S. Catalytic activity of parovskite-type oxides for the direct decomposition of nitrogen monoxide. *Chemistry Letters*, p. 1-4, 1990.
- [55] LI, Y.; HALL, K.W. Stoichiometric catalytic decomposition of nitric oxide over Cu-ZSM-5 catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 94, n. 16, p. 6145-6148, 1990.
- [56] IWAMOTO, M. Copper ion-exchanged zeolites as active catalysts for direct decomposition of nitrogen monoxide. In: International Symposium on Chemistry of Microporous Crystals (1990:Tokyo), Kodansha Ltd., p. 327-334, 1991.
- [57] IWAMOTO, M.; YAHIRO, H.; TANDA, K. et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively ion exchanged ZSM-5 zeolites. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 9, 1991.
- [58] IWAMOTO, M.; MIZUNO, N.; YAHIRO, H. Removal of nitrogen monoxide over copper ion-exchanged zeolite catalysts. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 43, n. 5, p. 375-390, 1991.

- [59] IWAMOTO, M.; HAMADA, H.; Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 10, p. 57-71, 1991.
- [60] IWAMOTO, M.; FURUKAWA, H.; MINE, Y. et al. Copper(II) ion-exchanged ZSM-5 zeolites as highly active catalysts for direct and continuous decomposition of nitrogen monoxide. *Journal of Chemical Society, Chem. Commun.*, p. 1272-1273, 1986.
- [61] KAGAWA, S.; OGAWA, H.; FURUKAWA, H. et al. Cocation effect in catalytic property of copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites for the direct decomposition of nitrogen monoxide. *Chemistry Letters*, p. 407-410, 1991.
- [62] GIAMELLO, E.; MURPHY, D.; MAGNACCA, G. et al. The interaction of NO with copper ions in ZSM-5: an EPR and IR investigation. *Journal of Catalysis*, v. 136, p. 510-520, 1992.
- [63] CENTI, G.; NIGRO, C.; PERATHONER, S. et al. Role of the support and of adsorbed species on the behavior of copper-based catalysts for nitric oxide conversion. *Catal. Today*, v. 17, n. 1-2, p. 159-166, 1993.
- [64] SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; BORDIGA, S. et al. Cu(I)-ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide. *Appl. Catal. B: Environmental*, v. 3, p. 151-172, 1994.
- [65] SHELEF, M. On the mechanism of nitric oxide decomposition over Cu-ZSM-5. *Catal. Lett.*, v. 15, n. 3, p. 305-310, 1992.

- [66] IWAMOTO, M.; YAHIRO, H.; MIZUNO, N. et al. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 2. Infrared study on surface reaction of nitrogen monoxide adsorbed on copper ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *J. Phys. Chem.*, v. 96, n. 23, p. 9360-9366, 1992.
- [67] SARKANY, J. ; SACHTLER, W. M. H. Redox chemistry of Cu/NaZSM-5: detection of cuprous ions by FTIR. *Zeolites*, v. 14, n. 1, p. 7-11, 1994 (citada na ref. 53).
- [68] KURODA, Y.; KOTANI, A.; MAEDA, H. et al. The state of excessively ion-exchanged copper in mordenite: formation of tetragonal hydroxy-bridged copper ion. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 88, n. 11, p. 1583-1590, 1992.
- [69] VALYON, J.; HALL, W. K. Studies of the surface species formed from nitric oxide on copper zeolites. *J. Phys. Chem.*, v. 97, n. 6, p. 1204-1212, 1993.
- [70] HA, B. H. et al. Catalytic decomposition of nitric oxide on copper/zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 5, p. 7-21, 1994.
- [71] PARILLO, D. J.; DOLENEC, D.; GORTE, R. J. et al. Adsorption studies on Cu-ZSM-5: characterization of the unique properties of ion-exchanged Cu. *Journal of Catalysis*, v. 142, p. 708-718, 1993.
- [72] HALL, W. K.; VALYON, J. Mechanism of nitric oxide decomposition over Cu-ZSM-5. *Catal. Lett.*, v. 15, n. 3, p. 311-315, 1992.
- [73] YOKOMICHI, Y.; NAKAYAMA, T.; OKADA, O. et al. Fundamental study on the NO_x direct decomposition catalysis. *Catalysis Today*, v. 29, p. 155-160, 1996.
- [74] CHEUNG, T.; BHARGAVA, S.K.; HOBDAY, M. et al. Adsorption of NO on Cu exchanged zeolites, an FTIR study: effects of Cu levels, NO pressure, and catalyst pretreatment. *Journal of Catalysis*, n. 158, p. 301-310, 1996.

- [75] BURCH, R.; SCIRE, S. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethane and methane on some metal exchanged ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 3, n. 4, p. 295-318, 1994.
- [76] BURCH, R.; SCIRE, S. An investigation of the mechanism of the selective catalytic reduction of NO on various metal/ZSM-5 catalysts: reactions of H₂/NO mixtures. *Catalysis Letters*, v. 27, n. 1-2, p. 177-186, 1994.
- [77] IMAMURA, S.; KITAO, T.; KANAI, H. et al. Decomposition of N₂O on Rh-loaded zeolites. *React. Kinet. Lett.*, v. 61, n. 1, p. 201-207, 1997.
- [78] LI, Y.; ARMOR, J. N. Catalytic decomposition of nitrous oxide on metal exchanged zeolites. *Appl. Catal., B*, v. 1, n. 3, p. 21-29, 1992.
- [79] LI, Y.; HALL, W. K. Catalytic Decomposition of nitric oxide over Cu-zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 129, p. 202-215, 1991.
- [80] HIGHTOWER, J. W.; VAN LEIRSBURG, D. A. *The catalytic chemistry of nitrogen oxides*. Klimish, R. L. & Larson, J. G., eds., Plenum Press, New York, p. 63, 1975 (citada na ref. 5).
- [81] CAMPA, M. C.; INDOVINA, V.; INELLI, G. et al. The catalytic activity of Cu-ZSM-5 and Cu-Y zeolites in NO decomposition: dependence on copper concentration. *Catalysis Letters*, v. 23, p. 141-149, 1994.
- [82] CARDOSO, D.; ALMEIDA, F. E. F.; FRANCISCO, R. P. Utilização de sílica dispersa na síntese da zeólita ZSM-5. In: 8º *Seminário Brasileiro de Catálise*, Nova Friburgo-RJ, Anais, IBP, v. 2, p. 295-302, 1995.
- [83] TUREK, T. Kinetics of nitrous oxide decomposition over Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 9, p. 201-210, 1996.

- [84] CHOUDARY, V. R.; SING, P. A. Influence of decomposition conditions of TPA-ZSM-5 on surface and catalytic properties of the resulting H-Na-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, v. 94, p. 573-575, 1985 (citada na ref. 19).
- [85] ZHDANOV, S. P. *Adv. Chem. Ser.*, v. 20, p. 101, 1971 (citada na referência 82).
- [86] ASTM- Designação: D 3906 - 85a, Standard test method for relative zeolite diffraction intensities, 1985.
- [87] GOMES, E. L.; CARDOSO, D. *Influência do tamanho dos cristalitos da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al constante no desproporcionamento do etilbenzeno*. Tese de Mestrado, 1991 (citada na ref. 19).