

INCORPORAÇÃO DE NB EM ZEÓLITAS: USO COMO CATALISADORES NA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE OXIGÊNIO

Selma Calgaroto, Cléber Calgaroto, Fábio G. Penha

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim – RS.

Sibele B. C. Pergher*

Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Av. Senador Salgado Filho, 3000, 59.078-970 Natal – RN.

Luiz Carlos A. Oliveira

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000 Lavras-MG.

* e-mail: sibelegergher@gmail.com

NIOBIUM INCORPORATION ON ZEOLITES: USE AS CATALYSTS IN THE H_2O_2 DECOMPOSITION.

In this work, the commercial zeolites ZSM-5 and Y were submitted to previous ionic change with NH_4NO_3 , followed by the addition of Nb. The incorporation of Nb on its structure aims increasing the acidity and improved the catalyst activity of these zeolites. The materials obtained are characterized by X-Ray diffraction patterns, chemical analysis, SEM and textural analysis by N_2 adsorption. Furthermore, the materials were evaluated by decomposition reaction of the H_2O_2 . The Nb presence improved the catalytic activity for H_2O_2 decomposition. Moreover, high amounts of Nb incorporated into zeolites caused a partial destruction of the structure of the materials as evidenced by X-Ray diffraction patterns.

Palavras-chave: ZSM-5; Y; Nb; decomposição catalítica.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores contendo nióbio têm sido alvo de intensa pesquisa, principalmente devido à suas propriedades ácidas e redox [1-4]. Os compostos de nióbio exibem propriedades diferenciadas que não são observadas nos compostos de seus elementos vizinhos da tabela periódica. Algumas delas tais como a estabilidade ou a forte interação metal-suporte são muito importantes, dependendo da aplicação desejada [5]. Recentemente, o nióbio surgiu como um importante constituinte em catalisadores heterogêneos, agindo como componente cataliticamente ativo ou como promotor em formulações multicomponente, e estes catalisadores podem ser empregados em uma grande quantidade de reações de hidrogenação e oxidação [6]. Desta forma, uma alternativa interessante para se obter catalisadores com uma estrutura cristalina bem definida, com alta seletividade e com grande estabilidade térmica, seria a utilização de zeólitas [7] como matriz de estabilização.

Sendo assim, este trabalho tem por objetivo estudar a incorporação de Nb nas zeólitas ZSM-5 e Y visando aumentar a atividade destes materiais.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados, que apresentam um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 (T= Si, Al, Fe, P...) unidos entre si através de átomos de oxigênio. Nas zeólitas mais comuns, T representa aos elementos Si e Al. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura, que são neutralizadas por cátions de compensação intercambiáveis. A estrutura das Zeólitas apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram moléculas de água, adsorbatos e cátions compensadores de carga.

A zeólita sintética do tipo Y tem em sua estrutura [7], a unidade fundamental sodalita, que é um octaedro truncado constituído de unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 . Estes octaedros truncados são interligados através

de prismas hexagonais dando origem a vários tipos de cavidades. (Figura 1). A zeólita ZSM-5 caracteriza-se por um alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} > 15$). A cela unitária da ZSM-5 apresenta a seguinte fórmula empírica: $\text{M}_n \text{Al}_n \text{Si}_{(96-n)} \text{O}_{192} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, onde M é o cátion de valência n. A ZSM-5 possui muitas aplicações industriais devida à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida [8]. Esta zeólita não possui cavidade. (Figura 2).

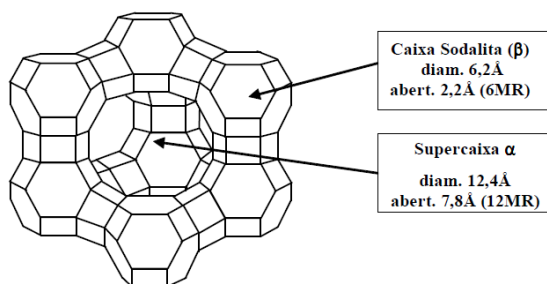


Figura 1. Estrutura da zeólita Y.

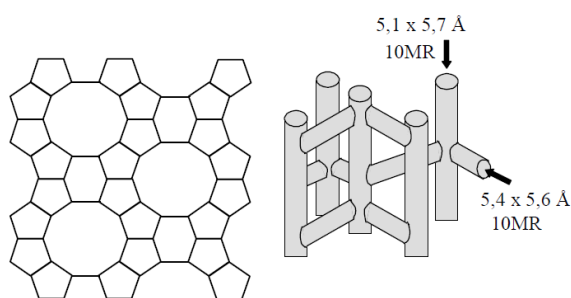


Figura 2. Estrutura da zeólita ZSM-5.

O Brasil é o maior produtor mundial de Nb, representando 96,6% do total [9], o que torna economicamente viável o seu uso em diversos materiais. Atualmente, a aplicação mais importante desse metal é como elemento de liga [10]. Recentemente, diversos estudos têm relatado o uso de compostos de nióbio como catalisadores para a ativação de agentes oxidantes visando a oxidação de poluentes em meio aquoso [11-13]. Carvalho e colaboradores (2009) utilizaram composto de Nióbio em meio aquoso (H_2O_2) e em fase gasosa (O_2) para degradação do corante azul de metileno. Em outro estudo [11], na degradação do mesmo corante, foram utilizados compostos de Nb associados com hematitas como catalisador em presença de H_2O_2 e luz UV. Assim, os catalisadores à base de nióbio são eficazes em processos de controle de poluição, oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, desidratação, hidratação, fotoquímica, eletroquímica e polimerização [14-15].

H_2O_2 é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há algumas décadas em aplicações ambientais em todo o mundo [16]. A destruição de cloro residual e componentes reduzidos, tais como tiosulfato, sulfetos e sulfitos; redução da demanda química e bioquímica de oxigênio [17-19] - oxidação de poluentes orgânicos [20]; oxidação de componentes inorgânicos [21-22] são apenas alguns dos usos desse oxidante. O tratamento de águas e esgotos e efluentes indústrias empregando-se H_2O_2 é uma prática comum há pelo menos 20-25 anos em países desenvolvidos [23 - 25].

O peróxido de hidrogênio é relativamente estável em solução, sendo necessária uma espécie orgânica, um metal de transição ou radiação para ativá-lo. Esta ativação pode ser feita de diferentes maneiras: (i) reagindo-se H_2O_2 com espécies metálicas capazes de gerar espécies metal-peroxo ou metal-hidroperoxo, como Ti (IV), V(V), Mo (VI), Nb(V), W(VI) e Re (VII); (ii) usando H_2O_2 como doador de oxigênio, produzindo espécies metal-oxo, que são muito reativas. Nesses casos, utilizam-se sistemas baseados em Fe (III), Mn (II) e Ru (II). Nas últimas décadas, as espécies peroxo e hidroperoxo formadas com os metais de transição, Mo, W, V, Nb, tem atraído especial atenção devido à sua coordenação química, importância biológica (atividade antitumoral), bem como seu papel como catalisador em diversos processos, como: oxidação de sulfetos, alquenos, álcoois, hidrocarbonetos e aromáticos e fosfinas [26].

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

As zeólitas ZSM-5 e Y utilizadas neste trabalho são zeólitas comerciais e foram fornecidas pelo Instituto de Tecnologia Química - ITQ de Valência. Os materiais preparados foram denominados conforme o tratamento recebido. Antes do nome da zeólita foi colocado o símbolo H para indicar que nestes materiais foi realizada uma troca iônica com H^+ . Após o nome da zeólita foi colocado o símbolo Nb para os materiais tratados com o composto de Nb e após este símbolo o número indicando a quantidade em gramas deste composto empregado no tratamento, exemplos: HZSM 5Nb0,5 e HYNb1.

Troca iônica

As zeólitas (ZSM-5 e Y) foram submetidas à

troca iônica com NH_4NO_3 . 12 g das zeólitas (ZSM-5 e Y) foram adicionadas a 180 mL de NH_4NO_3 1 mol/L. A mistura permaneceu em refluxo a 80°C por 8 horas. Após este período, o sólido foi separado por filtração, lavado com água destilada e seco na estufa a 100°C . As amostras foram calcinadas a 500° por 5 horas, obtendo-se então as zeólitas (HZSM-5, HY).

*Zeólitas Trocadas com Nb**

O composto de nióbio utilizado durante o trabalho foi o oxalato amoniacal de nióbio (Nb^*), cedido pela CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Foram misturadas 2g de zeólitas (HZSM-5, HY) em 40 mL de uma solução aquosa de oxalato amoniacal de nióbio contendo 0,5, 1; 5,0 g de Nb^* . Em seguida aqueceu-se a mistura a 80°C , deixando-a sob agitação durante 4 horas. Ao final desse tempo os sólidos são separados por filtração, lavados com água destilada e secos a 100°C .

Caracterização dos materiais

Todos os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas complementares: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise química e análises textural por adsorção de nitrogênio. A atividade catalítica foi avaliada através da reação de decomposição de H_2O_2 .

Difração de Raios-X

As análises foram realizadas em laboratório de difratograma de raios-X no centro de estudos em petrologia e geoquímica – CPGq Instituto de geociências – da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), sendo que o equipamento utilizado foi DIFFRAKTOMETER – modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu-Ka ($\lambda = 1,54 \text{ nm}$).

Análise Química

As amostras foram moídas em gral de ágata e decompostas em frasco de politetrafluoretileno com aquecimento por microondas sob pressão (190°C) por 30 min.

Foi usada a seguinte mistura ácida para a decomposição: 4 mL de HNO_3 , com 4 mL de HF concentrados. As determinações foram feitas na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em

um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), com nebulizador do tipo GemCone, câmara de nebulização Scott, 309,418 nm, 269,706 e 292,781.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um microscópio MEV SSZ 550 Shimadzu e as amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro.

Análise textural por adsorção de nitrogênio (Área BET)

As medidas de área superficial específica foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental da URI - Erechim por adsorção de Nitrogênio, utilizando o aparelho QuantaChrome Nova 2200e. Para as análises se utiliza aproximadamente 100 mg de amostra, e estas são tratadas a 150°C por aproximadamente 4 horas com fluxo de ar sintético, após este tratamento se realizam as medidas de adsorção/dessorção.

Teste Catalítico - Decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A decomposição de H_2O_2 , representada pela Equação 1, foi acompanhada pela medida volumétrica da quantidade de gás O_2 formado, utilizando o sistema mostrado na Figura 3.

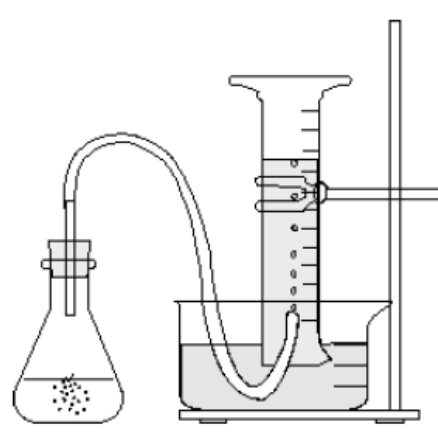


Figura 3. Sistema utilizado para estudar a decomposição de H_2O_2 catalisada pelos materiais com nióbio.

As reações foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando-se 4 mL de solução de H_2O_2 (30%

v/v), 5 mL de água mili-q e 100 mg do material (zeólitas ZSM5 e Y). A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética por aproximadamente 60 minutos. Anotaram-se os volumes de O₂ liberado.

Testes catalíticos também foram realizados empregando a zeólita HY0,5Nb e diferentes quantidades de catalisador (50, 100 e 200 mg) e diferentes quantidades de H₂O₂ (2, 4 e 8 mL).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais foram inicialmente caracterizados por difratometria de raios-X. As Figuras 4 e 5 apresentam os difratogramas das amostras.

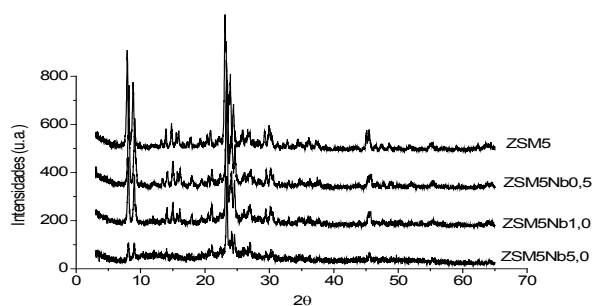


Figura 4. Difratograma de Raios X dos materiais obtidos da zeólita ZSM-5.

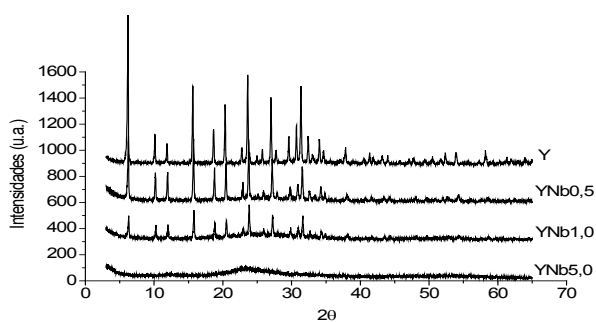


Figura 5. Difratograma de Raios X dos materiais obtidos da zeólita Y.

Os resultados de difração de raios-X (Figuras 4 e 5), apontaram que maiores teores de Nb levam a uma destruição parcial da estrutura, este efeito é mais evidenciado na zeólita Y. A Tabela 1 apresenta as cristalinidades relativas dos materiais comprovando que a perda de cristalinidade da zeólita Y é muito elevada. Isso também é observado através das micrografias (Figura 6), onde com o aumento do teor de Nb incorporado ocorre uma brusca modificação na morfologia dos materiais, tornando-se aparentemente menos cristalinos para teores elevados de Nb (5g de Nb*).

Tabela 1. Cristalinidades relativas dos materiais (%).

	Sem Nb	0,5 Nb	1 Nb	5 Nb
Zeólita Y	100	78	52	0
Zeólita ZSM-5	100	93	91	24

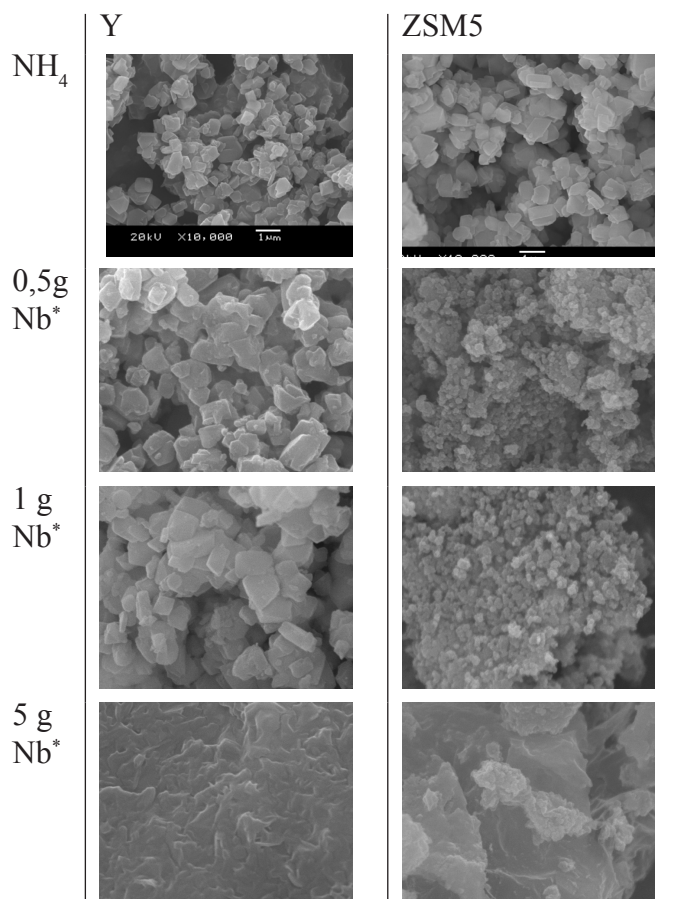


Figura 6. Micrografias dos materiais preparados.

Em todas as amostras foi realizada uma análise para determinar a área superficial específica por adsorção de Nitrogênio (BET), sendo que os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2. Observa-se que os valores mais altos de área BET são obtidos para as zeólitas com menores quantidades de Nb incorporado. Com isso, verifica-se, que maiores teores de Nb levam à modificações nas propriedades texturais dos materiais evidenciadas pela diminuição de área superficial e de volume de poros. Esse efeito, como observado nas análises de difratometria de Raios-X, é mais pronunciado na zeólita Y. Possivelmente, isso se deve ao fato de que essa zeólita possui poros formados por 12MR, tendo uma estrutura mais aberta que a ZSM-5 (poros de 10MR), por isso possui maior área e volume de poros. Ao incorporar Nb (Tabela 3), provavelmente, além de uma destruição parcial da estrutura, esteja ocorrendo bloqueio dos poros

diminuindo desta forma a acessibilidade da molécula de nitrogênio para as medidas de adsorção. A Tabela 3 apresenta a quantidade de Nb incorporada nas amostras e a efetividade de incorporação em relação à quantidade de Nb adicionada e a CTC (capacidade de troca catiônica) máxima. Observa-se que as amostras preparadas com 0,5g do composto de nióbio conduziram a materiais com teores de 4,3-4,6% de Nb incorporado indicando uma incorporação de aproximadamente 80% e valores abaixo da CTC máxima. Quando se empregam valores maiores de Nb, observa-se uma maior incorporação de Nb nas amostras alcançando valores acima de 100% em relação à CTC máxima. Isto significa que o excesso de Nb incorporado não está compensando carga, mas depositado na superfície do material.

Tabela 2. Áreas específicas e volume de poros para os materiais.

Amostras	S_{BET} (m ² /g)	S_{MICRO} (m ² /g)	S_{EXT} (m ² /g)	V_{TOTAL} (cm ³ /g)	V_{MICRO} (cm ³ /g)	V_{BHH} (cm ³ /g)
HY	503	453	50	0,280	0,234	0,0315
HY Nb* 0,5	388	341	47	0,219	0,175	0,0291
HY Nb* 1,0	302	256	46	0,173	0,131	0,0237
HY Nb* 5,0	248	157	91	0,145	0,0767	0,0274
HZSM5	364	268	96	0,296	0,136	0,109
HZSM5 Nb*0,5	322	218	104	0,244	0,110	0,097
HZSM5 Nb* 1,0	316	208	108	0,241	0,106	0,090
HZSM5 Nb* 5,0	277	206	71	0,228	0,105	0,178

Tabela 3. Análise Química dos materiais e efetividade de incorporação (%).

Amostra	Quantidade de Nb incorporado na amostra (%)	Efetividade da incorporação em relação a quantidade de Nb adicionada (%)	Efetividade da incorporação em relação a CTC de cada material (%)*
HY Nb0,5	4,6	83,6	89,5
HY Nb1	7,8	71,2	152,0
HY Nb5	15,5	28,3	301,7
HZSM5Nb0,5	4,3	78,9	86,7
HZSM5Nb1	6,6	60,3	132,4
HZSM5Nb5	16,8	30,7	338,0

* valores acima de 100% significam que o material incorporado não está compensando carga, e sim depositado na superfície.

A eficiência catalítica dos materiais foi testada na decomposição de peróxido de hidrogênio. Os perfis de decomposição de H₂O₂ são mostrados na Figura 7.

Observa-se, de maneira geral, que os materiais com teores elevados de Nb apresentaram menor atividade na decomposição do peróxido de hidrogênio, isto ocorre provavelmente pela perda estrutural das zeólitas e perda de área superficial. Além disso, com maiores quantidades de Nb no material, pode ocorrer bloqueio dos sítios ácidos pelo metal, acarretando perdas de atividade catalítica [27]. Ao aumentar a quantidade de Nb incorporado na zeólita ZSM-5 de 1 para 5%, a atividade na decomposição de H₂O₂ diminui, sendo que o tempo de decomposição passa de 15 a 30 minutos respectivamente. No caso da zeólita Y, que possui poros maiores e maior área superficial, o aumento inicial da quantidade de Nb incorporado (da amostra HYNb0.5 a HYNb1) leva a um acréscimo na atividade de decomposição do H₂O₂, entretanto para quantidades elevadas de Nb incorporado ocorre grande perda da atividade. Esta perda de atividade ocorre supostamente devido a destruição da estrutura zeolítica evidenciada pelo difratograma de raios-X.

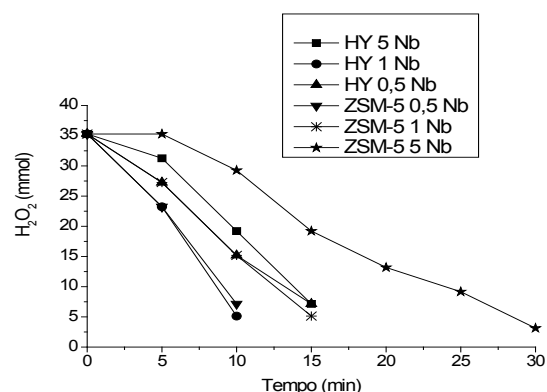


Figura 7. Decomposição de H₂O₂.

É consenso na literatura científica [11 – 28] que a decomposição de peróxido de hidrogênio pode ocorrer via mecanismos radicalar, com formação de radicais do tipo *OH, *OOH, entre outros. No entanto, existe a possibilidade de que a decomposição ocorra via sítios vacantes como descrito por Oliveira et al 2008 [29].

O gráfico da Figura 8 apresenta o acompanhamento cinético mostrando a concentração de água oxigenada com o tempo de reação para a zeólita HY impregnada com 0,5 % de Nb em três diferentes concentrações iniciais de água oxigenada. Nota-se, pela linearidade no gráfico concentração versus tempo, um comportamento teórico de uma cinética de ordem zero. Pela inclinação da reta obtém-se a constante de velocidade (k) da reação num valor de 1,6 mol/L.min.

A velocidade de decomposição da água oxigenada independe da sua concentração, entretanto, depende da massa de catalisador empregada como mostra o gráfico da Figura 9. Nota-se um aumento linear em k com o aumento da massa de catalisador.

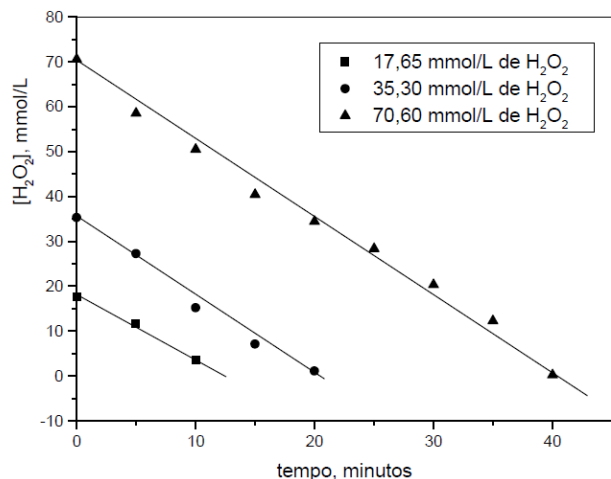


Figura 8. Concentração H₂O₂ em função do tempo para HY0, 5Nb.

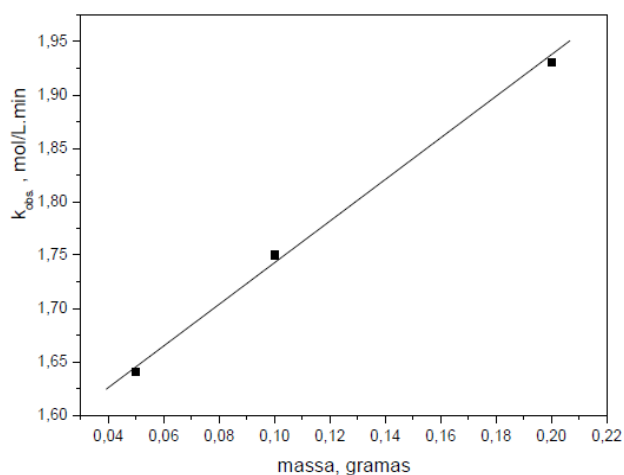


Figura 9. Constante de Velocidade (k) em função da massa do catalisador empregada.

CONCLUSÕES

A incorporação de Nb nas estruturas zeolíticas ZSM-5 e Y foi efetiva, entretanto elevados teores de Nb levam à obstrução dos poros e destruição parcial da estrutura cristalina. Os materiais zeolíticos impregnados com Nb foram ativos na decomposição do peróxido de hidrogênio, sendo que a atividade é influenciada principalmente pela estrutura do suporte zeolítico. Teores elevados de Nb incorporados levam a

uma diminuição da atividade na decomposição do H₂O₂ possivelmente pelas modificações nas propriedades cristalinas e texturais das zeólitas.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Ziolek, *Catal. Today*. 78 (2003) 47.
- [2] L. C. A. Oliveira, T. C. Ramalho, M. Gonçalves, F. Cereda, K. T. G. Carvalho, M. S. Nazzarro, K. Sapag, *Chem. Phys. Lett.* 446 (2007) 133.
- [3] A. Esteves, L. C. A. Oliveira, T. C. Ramalho, M. Gonçalves, A. S. Anastácio, H. W. P. Carvalho, *Catal. Commun.* 10 (3) (2008) 330.
- [4] T. C. Ramalho, L. C. A. Oliveira, K. T. G. Carvalho, E. F. Souza, M. Nazzarro, *Mol. Phys.* 107 (2009) 171.
- [5] E. L. Gomes, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2005.
- [6] A. O. Florentino, M. J. Saeki, P. Cartraud, P. Magnoux, M. Guisnet, *Quím. Nova* 20 (1997) 9.
- [7] G.G. Pace, A. M. Rendón, G. R. Fuentes, *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriale*, Editorial Innovación Tecnológica Facultad de Ingeniería, UCV, Venezuela, 2000.
- [8] F. Lemos; F. R. Ribeiro, M. Kern, G. Giannetto, M. Guisnet, *Appl. Catal.* 29 (1997) 43.
- [9] <http://www.dnpm.gov.br>, acessada em setembro de 2009.
- [10] <http://www.cbmm.com.br>, acessada em setembro de 2009.
- [11] A. C. Silva, D. Q. L. Oliveira, L. C. A. Oliveira, A. S. Anastácio, T. C. Ramalho, J. H. Lopes, H. W. P. Carvalho, C. E. R. Torres, *App. Catal. A: Gen.* 357 (1) (2009) 79.
- [12] L. C. A. Oliveira, M. Gonçalves, D. Q. L. Oliveira, A. L. N. Guarieiro, M. C. Pereira *Quím. Nova* 30 (4) (2007) 925.
- [13] M. Gonçalves, M. C. Guereiro, L. C. A. Oliveira, C. L. da Rocha, *Quím. Nova* 31 (7) (2008) 1636.
- [14] I. Nowak, M. Ziolek, *Chem. Rev.* 99 (12) (1999) 3603.
- [15] K. Tanabe, *Catal. Today* 78 (2003) 65.
- [16] E. Neyens, J. A. Baeyens, J. Harzad. *Mater.* 98(2003) 33.
- [17] B. C. Larisch, J. B. Duff, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 163.
- [18] W. Rempel, O. Turk, J. E. G. Sikes, *J. Pulp Pap. Sci.* 18 (1992) J77.
- [19] E. Simpura, K. Pakarinen, *Tappi Environ. Conf. Proc.* (1993) 865.

- [20] C. J. Lu, L. C. Fan, C. M. Lee, *Water Sci. Technol.* 34 (1996) 359.
- [21] N. J. Rossi, *Metal Finishing* 95 (1997) 16.
- [22] A. A. Christy, P. K. Egeberg, *Talanta* 51(2000) 1049.
- [23] W. J. Cooper, R. G. Zika, R. G. Petasne, J. M. C. Plane, *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 1156.
- [24] M. G. C. Baldry, *J. Appl. Bacteriol.* 54 (1983) 417.
- [25] NFPA - National Fire Protection Agency; catalog edition, 1990.
- [26] A. Maniatakou, C. Makedonas, C. A. Mitsopoulou, C. Raptopoulou, I. Rizopoulou, A. Terzis, A. Karaliota, *Polyhedron* 27 (2008) 3398.
- [27] I. C. L. Barros, V. S. Braga, D. S. Pinto, J. L. de Macedo, G. N. R. Filho, J. A. Dias, S. C. L. Dias, *Micropor Mesopor Mat.* 109 (2008) 485.
- [28] W. F. Souza, I. R. Guimaraes, D. Q. Lima, C. L. T. Silva, L. C. Oliveira, *Energy Fuels* 23 (2009) 4426.
- [29] L. C. A. Oliveira, T. C. Ramalho, E. F. Souza, M. Gonçalves, D. Q. L. Oliveira, M. C. Pereira, J. D. Fabris, *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 169.