

Estudo do Mecanismo da Reação de Redução do NO_x em N₂ sobre Fe₂O₃-WO₃ empregando o Método PM6

Polena do Nascimento Peixoto¹(IC)*, Vanessa Castro de Souza¹(IC), Sidney Ramos Santana¹(PQ), Regiane C. M. U. Araújo¹(PQ)

¹Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

*polena9@yahoo.com.br

Palavras Chave: *Catálise Heterogênea, redução de NO_x, PM6.*

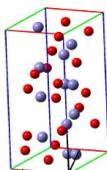
Introdução

Os esforços no campo da catálise heterogênea culminaram no desenvolvimento de um dispositivo chamado conversor catalítico, que é um material cerâmico envolto em uma blindagem metálica capaz de promover a redução seletiva de NO_x para N₂, visando solucionar problemas ambientais. Ele é geralmente colocado após a saída dos gases dos motores automobilísticos. O estudo da reação, onde temos a representação de um sólido e um gás, foi feito baseado em cálculos teóricos. Os mecanismos desta reação ainda não foram completamente elucidados, pois a reação SCR pode ocorrer com NH₃, CO, ou até mesmo CH₄. Contudo, o Fe₂O₃ dopado com tungstênio[1], possui uma reação SCR com NH₃, mas diminui a temperatura de máximo rendimento na conversão NO_x para N₂, de 450°C para 250°C. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar qual é o efeito do tungstênio no Fe₂O₃ de modo a validar o mecanismo SCR com NH₃ neste material.

Resultados e Discussão

O modelo foi criado baseando-se em superfícies geradas a partir da estrutura cristalográfica do Fe₂O₃, para gerar o plano de adsorção (001), obtidas do banco de dados de estruturas inorgânicas ICSD[2].

Figura 1. Estrutura cristalográfica do Fe₂O₃ (célula unitária).



Utilizamos o método PM6[3], e condições periódicas de contorno (PBC), implementado no programa MOPAC2007[4], para o cálculo de propriedades termodinâmicas do sistema.

Iniciamos o mecanismo proposto para reação de redução do NO_x para N₂ como mostrado no artigo de Jug e colaboradores[5], que emprega o agregado V₂O₇H₄Ti₃₃O₆₆(H₂O)₁₇ segundo a reação abaixo:



Foram realizados cálculos de otimização das geometrias para a reação de adsorção do NH₃ sobre a superfície Fe₂O₃ no plano (001), usando um

supercélula (n.m.p), onde estes número correspondem a n.a, m.b, e p.c, para n=m=3 e p=1, sendo a,b,e c os parâmetros da célula unitária do Fe₂O₃. Também analisamos supercélula dopada com tungstênio, segundo o procedimento descrito por Orita e colaboradores[6].

Na Tabela 1 vemos os valores de energia de adsorção do NH₃ para os sistemas estudados em comparação com o agregado V₂O₇H₄Ti₃₃O₆₆(H₂O)₁₇.

Nossos resultados são compatíveis com os obtidos neste agregado, e a dopagem com tungstênio diminui em 5 vezes esta energia. Isto indica que a dopagem com tungstênio está diretamente relacionada com a redução na temperatura de máximo rendimento da reação SCR.

Tabela 1. Comparação entre a energia de adsorção do NH₃ na superfície 3x3x1 Fe₂O₃, 3x3x1 W:Fe₂O₃ e no agregado V₂O₇H₄Ti₃₃O₆₆(H₂O)₁₇stilo

Estruturas	Energia de adsorção
Fe ₂ O ₃	- 121 kJ/mol
Fe ₂ O ₃ -WO ₃	- 642 kJ/mol
V ₂ O ₇ H ₄ Ti ₃₃ O ₆₆ (H ₂ O) ₁₇	-128 kJ/mol

Conclusões

A superfície de Fe₂O₃ estudada apresenta resultados comparáveis com outros modelos da literatura para a adsorção de NH₃. A dopagem com tungstênio no sítio de adsorção da superfície (001) do Fe₂O₃ está intimamente relacionada com a energia de adsorção da reação SCR com NH₃.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPESQ/PB, UFPB, LQQC

[1] N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M.T. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, Appl. Catal. B: Environ. 62 (2006) 104-114.

[2] http://icsdweb.fiz_karlsruhe.de. (acessado em 10/05/09).

[3] Stewart, J. J. P., J. Mol. Model. 14 (2008) 499-535.

[4] <http://www.openmopac.net> (acesso em 10/05/09)

[5] K. Jug, T. Homann, and T. Bredow, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 2966-2971.

[6] Orita et al., Appl Cat. A: General 258 (2004) 115-120