

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Catalisadores à Base de Cu, Co ou Fe Trocados ou Suportados em Zeólita USY – Avaliação na Redução de NO com CO”

EDILENE DEISE DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antônio Urquieta-González

SÃO CARLOS – SP
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Catalisadores à Base de Cu, Co ou Fe Trocados ou Suportados em Zeólita USY – Avaliação na Redução de NO com CO”

EDILENE DEISE DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

SÃO CARLOS – SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586cb

Silva, Edilene Deise da.

Catalisadores à base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados em zeólita USY – avaliação na redução de NO com CO / Edilene Deise da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

105 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Catálise. 2. Zeólita FAU. 3. Redução de NO. I. Título.

CDD: 660.2995 (20ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **EDILENE DEISE DA SILVA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 08 DE ABRIL DE 2008.

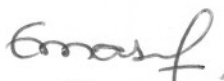
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez
Orientador, PPG-EQ/UFSCar



Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista
UNIVASF



Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf
IQ-SC/USP

"Talvez não tenhamos
conseguido fazer o melhor,
mas lutamos para que
o melhor fosse feito...
não somos o que deveríamos ser,
não somos o que iremos ser.
Mas, graças a Deus,
não somos mais o que éramos."

Martin Luther King

Aos meus pais, José e Maria Tereza,
a minha irmã, Denise,
e ao meu namorado Eleandro.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus por permitir que eu esteja aqui, aprendendo e progredindo nessa vida.

Ao Prof. Dr. **Ernesto A. Urquieta-González** pela orientação, pelos ensinamentos, paciência e amizade.

Ao Prof. **Marcelo Batista**, pelos ensinamentos, ajudas experimentais, conselhos, amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À **Rita Karolinny Chaves de Lima, Camila Ramos da Silva, Antônio Vieira Lima Neto, Ediane Scherer e Eduardo Baston** pelos conselhos, ajudas experimentais e amizade que foram de grande importância.

Aos meus amigos **Marli Lansoni, Laura Siqueira, Eduardo Tanabe, Alexandre Bôscaro, Elyzabeth Fontoura, Karina Almeida, Fabrício Barsi, Demian Fabiano, Carlos Minoru e Ana Beatriz, Vanessa Mortola, Cezar da Rosa, Joseane Rodrigues, Lidiane Faria, Miriam Tokumoto, Ivana Cruz, Letícia Marciniuk, Cristhiane Maciel e Leandro Martins** que estiveram presentes em todo o momento com apoio, carinho e amizade.

Aos professores do departamento de Engenharia Química, **José Teixeira Freire, Dermeval José Mazzini Sartori e Dilson Cardoso**, que contribuíram para minha formação.

Aos técnicos (**Francisco** (Espanhol) e **Rômulo**) e à equipe do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar pelas ajudas e orientações técnicas.

Aos membros da banca examinadora Prof. Dr^a. **Clélia M. P. Marques** - DQ/UFSCar (qualificação), Prof. Dr^o. **Marcelo da Silva Batista** - UNIVASF (defesa e qualificação) e Prof. Dr^a. **Elisabete Moreira Assaf** - USP (defesa) pelas correções, sugestões e disponibilidade. Estas contribuições enriqueceram muito este trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse realizado até aqui.

Ao CNPq e ao Cenes-Petrobrás pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x) deverá ser no curto prazo reduzida drasticamente. Dentre os processos com potencial para a conversão desses óxidos a N₂ tem-se a redução catalítica de NO com CO. Nesse processo, metais nobres suportados têm sido os mais empregados, entretanto, sua baixa estabilidade na presença de vapor de água e de SO₂, levam à necessidade de se realizar estudos que superem essas limitações. Catalisadores tipo perovskita ou de óxidos de metais de transição depositados sobre diversos suportes apresentam atividade nessa reação. Entretanto, pouca informação encontra-se disponível relacionada à atividade desses óxidos suportados em zeólitas. Dentro desse contexto, este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores à base de Cu, Co ou Fe dispersos em zeólita USY (Si/Al=3,4) ou ZSM-5 (Si/Al=12,8) e avaliá-los na redução de NO a N₂ e oxidação de CO a CO₂ no intervalo entre 150°C e 500°C. A atividade desses óxidos foi comparada com cátions dos respectivos metais em sítios de compensação de carga. Os catalisadores foram preparados por troca iônica ou impregnação e caracterizados por EAA, DRX, ERD-UV e RTP-H₂. Os resultados de conversão de NO a N₂ sobre as zeólitas USY ou ZSM-5 com predominância de cátions Cu²⁺ e Co²⁺ compensando carga, mostraram que essas espécies foram mais ativas quando presentes na zeólita ZSM-5 (estrutura MFI), sendo os cátions de Cu mais ativos. Por outro lado, óxidos de Cu, Co ou Fe depositados sobre a USY ou ZSM-5 mostraram-se mais ativos que cátions desses metais em sítios de compensação, com a conversão sendo dependente do tipo e do teor de metal e do tipo de zeólita. Dentre os óxidos estudados, o óxido de Fe foi o mais ativo e seletivo a N₂, porém a presença de O₂ ou vapor de água inibiram fortemente a redução de NO com CO sobre óxido de Fe. Esse resultado evidencia que o vapor de água desativa os sítios metálicos ativos e o O₂ favorece a oxidação direta do CO a CO₂ em detrimento da sua oxidação via redução de NO. A conversão de NO não foi afetada significativamente na presença de SO₂ (40 ppm).

Palavras chaves: Redução de NO, Metais de Transição, Zeólita USY, Troca Iônica, Impregnação.

ABSTRACT

The emissions of the nitrogen oxides (NO_x) must be hardly reduced in the next years. The catalytic reduction of NO with CO is one of the possible processes with potential to be able to transform those oxides in N₂. In that process, supported noble metals have been the most used, however, their low stability in the presence of water steam or SO₂, have led to develop studies to overcome those limitations. Perovskites type catalysts or transition metal oxides supported in a variety of support show activity in this reaction. Nevertheless, no adequate information about the activity of metal oxides supported on zeolites is found in the literature. In this context, the present work was focused to prepare and evaluate between 150°C and 500°C, Cu, Co or Fe containing catalysts dispersed on USY (Si/Al=3,4) or ZSM-5 (Si/Al=12,8) zeolites in the reduction of NO with CO and in the oxidation of CO to CO₂. The oxide activity was also compared with that of the respective metal cations located in charge compensation sites. The catalysts were prepared by ion exchange or impregnation and characterized by AAS, XRD, DRS-UV and H₂-TPR. Conversion data of NO to N₂ on USY and ZSM-5 zeolites containing predominantly Cu²⁺ or Co²⁺ cations in exchangeable sites were more active when located on ZSM-5 zeolite (MFI structure), with the Cu²⁺ cations being more active. On the other hand, Cu, Co or Fe oxides supported on USY or ZSM-5 were more active than cations of considered metals in exchangeable sites, with conversion being dependent on the type and metal content and the type of zeolite. Among the studied metal oxides, the Fe one was the most active and selective. However the presence of O₂ or water steam in the feed inhibited the NO reduction with CO on Fe oxide, which was attributed to the deactivation of the active sites by the water steam and the CO direct oxidation by O₂ occurring preferentially than CO oxidation via NO reduction. This result gives evidence of the water steam leads to the deactivation of the metallic active sites and O₂ favors the direct oxidation of CO to CO₂ in detriment of its oxidation by NO reduction. The NO conversion was not significantly affected by the presence of SO₂ in the feed (40 ppm).

Key words: NO Reduction, Transition Metal, USY Zeolite, Ion Exchange, Impregnation.

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Edilene Deise da Silva nasceu na cidade de Monte Alto, no estado de São Paulo, no dia 07 de Outubro de 1980.

Em 2000 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Durante a graduação desenvolveu atividade de pesquisa de iniciação científica intitulada: “Pasteurização da Polpa de Acerola em Trocador de Calor de Superfície Raspada” sob a orientação da Prof^a. Sueli Teresa Davantel de Barros. Foi estagiária da Nardini Agroindustrial Ltda em 2004/2005 e em Março de 2005 obteve o título de Engenheira Química.

Em Março de 2006 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde desenvolveu seu trabalho de mestrado junto à Área de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Em 08 de Abril de 2008 foi aprovada no Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química intitulada: *“Catalisadores à Base de Cu, Co ou Fe Trocados ou Suportados em Zeólita USY – Avaliação na Redução de NO com CO”*.

PUBLICAÇÕES

1. LIMA, R. K. C.; SILVA, E. D.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R.; LAM Y. L.; URQUIETA-GOZALEZ, E. A. "Catalisadores $\text{LaFe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ para a redução catalítica de NO com CO". In: XIV Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas.
2. SILVA, E. D.; LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Redução de NO com CO sobre catalisadores à base de óxido de cobre suportado sobre zeólita USY e ZSM-5". In: 7a Jornada Científica da UFSCar- IV Congresso de Pós Graduação, 2007, São Carlos.
3. SILVA, E. D.; LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Redução de NO com CO sobre catalisadores à base de cobalto suportado ou intercambiado em zeólita USY." In: VIII Encontro Regional de Catálise, 2008.
4. LIMA, R. K. C.; SILVA, E. D.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Síntese de Perovskitas LaFeO_3 e $\text{LaFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_3$ por Nanomoldagem." In: VIII Encontro Regional de Catálise, 2008.
5. SILVA, E. D.; LIMA, R. K. C.; BATISTA, M. S.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. "Redução de NO com CO sobre catalisadores à base de óxido suportado em zeólita HUSY". Aceito para publicação XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008.
6. LIMA, R. K. C.; SILVA, E. D.; URQUIETA-GONZALEZ E. A. "Aplicação de carbonos não-porosos e porosos como molde para a síntese de perovskitas com alta área superficial específica". Aceito para publicação, XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2008.
7. SILVA E. D.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R., LAM Y. L., URQUIETA-GONZÁLEZ E. A. "Potencial de catalisadores à base óxido de ferro suportado em

HUSY ou HZSM-5 para o abatimento de NO_x e CO em exaustões industriais.” Aceito para publicação, XXI Simpósio Ibero Americano Catálise, 2008.

8. SILVA E. D.; BATISTA M. S.; RONCOLATTO R., LAM Y. L., URQUIETA-GONZÁLEZ E. A. “Redução de NO com CO sobre Catalisadores de Cobre ou Cobalto Suportados em zeólitas USY e ZSM-5”. Aceito para publicação, XXI Simpósio Ibero Americano Catálise, 2008.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura da perovskita (ABO_3).	19
Figura 2.2 – Rede de tetraedros TO_4 e cátions Na^+ compensando a carga da zeólita.	24
Figura 2.3 – Diagrama esquemático de uma zeólita com estrutura faujasita. Unidades de construção à esquerda e estrutura faujasita à direita.	26
Figura 2.4 – Desenho ilustrativo do sistema de canais da zeólita Y.....	26
Figura 2.5 – Esquema da estrutura da zeólita ZSM-5.	28
Figura 2.6 – Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5.....	28
Figura 2.7 – Distribuição das espécies de cobre em solução a 25 °C.....	30
Figura 2.8 – Espectro de Reflectância Difusa no Ultravioleta das amostras Cu(x)-FAU onde: (a) $x=25$, (b) $x=56$, (c)=76, (d) Cu(195)/FAU e (e) CuO(10%)/SiO ₂ (Kieger et al. 1999).	31
Figura 2.9 – Perfis de redução com H ₂ a temperatura programada de catalisadores Cu(x)-FAU onde: (a) $x=25$, (b) $x=37$, (c)=56, (d) $x=76$ e (e) Cu(195)/FAU (Kieger et al. 1999).	33
Figura 3.1 – Método t-plot para determinação do volume específico de microporos.	45
Figura 3.2 – Representação da unidade de teste catalítico.....	49
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da zeólita NaUSY	53
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X da zeólita NaZSM-5.....	53
Figura 4.3 – Micrografia da zeólita NaUSY (ampliação 10000 X).....	54
Figura 4.4 – Micrografia da zeólita NaZSM-5 (ampliação 10000 X).	55
Figura 4.5 – Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ da zeólita NaZSM-5 e NaUSY	56
Figura 4.6 – Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5.....	59

Figura 4.7 – Espectros de EDR-UV das zeólitas Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5.	61
Figura 4.8 – Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5.....	64
Figura 4.9 – Espectros de EDR-UV das zeólitas Co-NaUSY e Co-NaZSM-5.	66
Figura 4.10 – Difrátogramas de raios X das amostras HUSY e OxCu/HUSY onde CuO é identificado por (*).	68
Figura 4.11 – Difrátogramas de raios X das amostras HZSM-5 e OxCu/HZSM-5....	69
Figura 4.12 – Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores OxCu/HUSY.	70
Figura 4.13 – Espectros de EDR-UV-VIS das zeólitas OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5.	71
Figura 4.14 – Difrátogramas de raios X das amostras HUSY e OxCo/HUSY. Os picos do Co ₃ O ₄ são marcados com (o)	73
Figura 4.15 – Difrátogramas de raios X das amostras HZSM-5 e OxCo/HZSM-5....	74
Figura 4.16 – Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5...	75
Figura 4.17 – Espectros de EDR-UV das amostras OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5.	76
Figura 4.18 – Difrátogramas de raios X das amostras HUSY e OxFe/HUSY.	78
Figura 4.19 – Difrátogramas de raios X das amostras HZSM-5 e OxFe/HZSM-5. ...	79
Figura 4.20 – Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5....	80
Figura 4.21 – Espectros de EDR-UV das amostras OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5..	81
Figura 4.22 – Conversão de NO a N ₂ (símbolos fechados) e conversão de CO a CO ₂ (símbolos abertos) sobre catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5....	82
Figura 4.23 – Conversão de NO a N ₂ (símbolos fechados) e conversão de CO a CO ₂ (símbolos abertos) sobre catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5....	84
Figura 4.24 – Conversão de NO a N ₂ (símbolos fechados) e conversão de CO a CO ₂ (símbolos abertos) sobre catalisadores OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5.	85
Figura 4.25 – Conversão de NO a N ₂ (símbolos fechados) e conversão de CO a CO ₂ (símbolos abertos) sobre catalisadores OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5	87

-
- Figura 4.26** – Conversão de NO a N₂ (símbolos fechados) e conversão de CO a CO₂ (símbolos abertos) sobre catalisadores OxFE/HUSY e OxFE/HZSM-588
- Figura 4.27** – Influência da presença de O₂ e de SO₂ na redução de NO com CO sobre Fe(3,8)/HZSM-5.89
- Figura 4.28** – Influência da presença de O₂ e de SO₂ na redução de NO com CO sobre Fe(11,5)/HUSY90
- Figura 4.29** – Influência da presença de H₂O na conversão de NO com CO sobre Fe(3,8)/HZSM-5.92
- Figura 4.30** – Influência da presença de H₂O na conversão de NO com CO sobre Fe(11,5)/HUSY.92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição do ar considerado limpo.	4
Tabela 2.2 – Concentração de poluentes em ar limpo e contaminado.	5
Tabela 2.3 – Resumo das principais fontes poluentes.....	6
Tabela 2.4 – Principais poluentes atmosféricos e seus efeitos à saúde.	7
Tabela 2.5 – Padrões nacionais de qualidade de ar, conforme Resolução CONAMA n° 3 de 28/06/90.	9
Tabela 3.1 – Faixa de concentração para análise química por EAA.....	43
Tabela 4.1 – Composição química das zeólitas precursoras.....	51
Tabela 4.2 – Características texturais das zeólitas NaUSY e NaZSM-5.....	56
Tabela 4.3 – Condições de preparação e composição dos catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5	57
Tabela 4.4 – Condições de preparação e composição dos catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5.	62
Tabela 4.5 – Relação Cu/Al e teor de cobre para os catalisadores OxCu/HUSY.	67
Tabela 4.6 – Relação Co/Al e teor de cobalto para os catalisadores OxCo/HUSY...	72
Tabela 4.7 – Relação Fe/Al e teor de ferro para os catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5.	77

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
BREVE CURRÍCULO DA AUTORA	iii
PUBLICAÇÕES	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
CAPÍTULO I	1
INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
CAPÍTULO II	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Poluição Atmosférica	4
2.1.1 – Principais Fontes de Poluentes Atmosféricos.....	6
2.1.2 – Principais Poluentes Atmosféricos e seus Efeitos à Saúde Humana	7
2.2 – Padrões Brasileiros de Qualidade do Ar	8
2.3 – A Contaminação da Atmosfera por Óxidos de Nitrogênio	9
2.4 – O Monóxido de Carbono (CO)	10
2.5 – Métodos Utilizados na Redução de Emissões de NOx	11
2.5.1 – Decomposição Direta.....	12
2.5.2 – Redução Catalítica Seletiva do NO com Amônia (RCS - NH ₃).....	13
2.5.3 – Redução Catalítica Seletiva do NO com Hidrocarbonetos (RCS - HC).....	15
2.5.4 – Redução Catalítica de NO na Presença de Hidrogênio.....	17
2.5.5 – Redução Catalítica do NO com CO	18
2.5.5.1 – Perovskitas	18
2.5.5.2 – Catalisadores à Base de Óxidos Metálicos Suportados	20
2.5.5.3 – Catalisadores à base de Metais Nobres Suportados.....	22
2.6 – Zeólitas	24
2.6.1 – Zeólita USY.....	25
2.6.2 - Zeólita ZSM-5	27

2.7 – Espécies presentes em Zeólitas contendo Cobre.....	29
2.8 – Espécies presentes em Zeólitas contendo Cobalto.....	33
2.9 – Espécies presentes em Zeólitas contendo Ferro.....	36
CAPÍTULO III.....	38
MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 – Materiais.....	38
3.1.1 – Síntese.....	38
3.1.2 – Testes Catalíticos.....	38
3.2 – Métodos de Preparação dos Catalisadores.....	39
3.2.1 – Catalisadores Obtidos por Troca Iônica.....	39
3.2.2 – Obtenção da Forma Ácida das Zeólitas.....	40
3.2.3 – Catalisadores Obtidos por Impregnação.....	40
3.3 – Caracterização dos Catalisadores.....	41
3.3.1 – Difração de Raios X.....	41
3.3.2 – Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).....	43
3.3.3 – Área Superficial Específica (BET).....	44
3.3.4 – Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	45
3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
3.3.6 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta (EDR-UV)..	46
3.4 – Avaliação Catalítica.....	47
3.4.1 – Teste Catalítico.....	47
3.4.2 – Linha de Testes Catalíticos.....	48
3.4.3 – Cálculos.....	49
CAPÍTULO IV.....	51
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 – Zeólitas precursoras NaUSY e NaZSM-5.....	51
4.1.1 – Análise Química.....	51
4.1.2 – Difração de Raios X.....	52
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
4.1.4 – Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	55

4.2 – Catalisadores preparados por Troca Iônica.....	57
4.2.1 – Catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5	57
4.2.1.1 – Análise Química	57
4.2.1.2 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H ₂)	58
4.2.1.3 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)	60
4.2.2 – Catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5	62
4.2.2.1 – Análise Química	62
4.2.2.2 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H ₂)	63
4.2.2.3 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)	65
4.3 – Catalisadores preparados pelo Método de Impregnação.....	67
4.3.1 – Catalisadores OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5	67
4.3.1.1 – Análise Química	67
4.3.1.2 – Difração de Raios X (DRX)	67
4.3.1.3 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H ₂)	69
4.3.1.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)	71
4.3.2 – Catalisadores OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5	72
4.3.2.1 – Análise Química	72
4.3.2.2 – Difração de Raios X (DRX)	73
4.3.2.3 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H ₂)	74
4.3.2.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (ERD-UV)	76
4.3.3 – Catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5	77
4.3.3.1 – Análise Química	77
4.3.3.2 – Difração de Raios X (DRX)	77
4.3.3.3 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H ₂)	79
4.3.3.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)	80
4.4 – Avaliação Catalítica.....	81
4.4.1 – Catalisadores preparados por Troca Iônica.....	82
4.4.1.1 – Catalisadores de Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5	82
4.4.1.2 – Catalisadores de Co-NaUSY e Co-NaZSM-5	83
4.4.2 – Catalisadores preparados por Impregnação.....	84
4.4.2.1 – Catalisadores de OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5	85
4.4.2.2 – Catalisadores de OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5	86

4.4.2.3 – Catalisadores de OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5	88
4.5 – Efeito da adição de Oxigênio e SO₂.....	89
4.6 – Efeito da adição de Vapor de Água.....	91
CAPÍTULO V	93
CONCLUSÕES	93
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

O crescente desenvolvimento industrial pode ser apontado como um dos principais responsáveis pelo acúmulo de poluentes no ar que dão origem a poluição atmosférica. Nos últimos anos, as questões relacionadas à poluição ambiental vêm recebendo cada vez mais atenção em virtude do aumento das restrições impostas pelos órgãos regulamentadores. Dentre os compostos tóxicos liberados em abundância pelos exaustores industriais estão os óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP) e compostos orgânicos voláteis (VOCs) (Armor, 1997).

Os óxidos de nitrogênio, associados às emissões antropogênicas, contribuem significativamente para o aparecimento de graves fenômenos da poluição ambiental: a chuva ácida, a formação de *smog* urbano, o aquecimento global e a depleção da camada de ozônio. (Centi e Perathoner, 1995; Delahay et al., 1999).

Várias tecnologias vêm sendo propostas visando minimizar a emissão desses gases poluentes (Pârvulescu et al. 1998). No caso de plantas que utilizam amônia ou hidrocarbonetos, há a necessidade de introduzir estes agentes redutores na alimentação, aumentando os custos de operação e de manutenção das unidades industriais. A tecnologia mais utilizada hoje para o abatimento de NO_x em processos industriais é a redução catalítica seletiva utilizando amônia (RCS-NH₃), porém um dos inconvenientes apresentados por este processo é o excesso de NH₃ que é descarregado diretamente na atmosfera.

Em plantas industriais, nas quais há geração simultânea dos NO_x e CO, este último, vem sendo utilizado com agente redutor, tornando o processo mais econômico (Wu et al., 2000). A redução de NO com CO torna-se atrativa, também do ponto de vista ambiental, em exaustões gasosas com essas características. Um

exemplo importante são as unidades de regeneração do catalisador do processo de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos (FCC).

Apesar de que a maior parte dos compostos nitrogenados presentes na carga de FCC ter sido eliminada previamente no processo de hidrotratamento, compostos nitrogenados residuais reagem com o oxigênio durante a queima do coque depositado no catalisador, dando origem aos óxidos de nitrogênio (NO, NO₂ e N₂O). Esses poluentes são emitidos para a atmosfera durante esse processo de regeneração do catalisador juntamente com O₂, N₂, CO, CO₂, vapor de água e SO_x (Komvokis et al. 2007).

No âmbito das tecnologias de despoluição de gases de exaustão, diversos catalisadores vêm sendo pesquisados para promover a redução de NO a N₂ utilizando CO e a oxidação do CO em excesso a CO₂, simultaneamente. Nesse processo, os catalisadores de metais nobres suportados são os mais empregados, entretanto, a ocorrência de reações paralelas e a baixa estabilidade na presença de vapor de água e de SO₂ ainda são limitações a serem superadas. Assim, a busca de catalisadores alternativos mais econômicos e adequados às condições de exaustão industrial (Iliopoulou et al. 2004), torna-se necessária e estratégica na preservação do meio ambiente.

Em geral, os catalisadores mais estudados para a redução de NO com CO tem sido óxidos de metais de transição mássicos ou suportados. Dentre os primeiros, os do tipo perovskitas apresentam forte potencial para esse processo e é objeto de uma linha de pesquisa do grupo (Lima et al. 2006). Nesta reação os óxidos de metais de transição: cobre, ferro e cobalto suportados têm sido os mais ativos (Pârvulescu et al. 1998). Poucos estudos, no entanto, são encontrados na literatura relacionados ao uso da zeólita USY como suporte para dispersão desses metais transição para serem aplicados à redução de NO com CO.

No contexto discutido e na expectativa de se encontrar catalisadores economicamente atraentes para a redução de NO com CO e, ainda, ativos na presença de contaminantes como vapor de água, oxigênio e dióxido de enxofre, o presente trabalho teve como objetivo a preparação de catalisadores contendo Cu, Co ou Fe dispersos em zeólitas USY ou ZSM-5 via troca iônica ou impregnação. Tanto os suportes quanto os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂, Redução

com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂) e Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (ERD-UV).

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Poluição Atmosférica

A poluição atmosférica é provocada por uma mistura de substâncias químicas, lançadas no ar ou resultantes de reações químicas, que alteram a constituição natural da atmosfera (CETESB, 2000).

Os constituintes gasosos da atmosfera limpa, ou seja, da atmosfera que não sofreu alterações antropogênicas, e seus níveis médios de concentração, segundo Seinfeld e Pandis (1984), são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição do ar considerado limpo.

Constituinte	Composição (%, v/v)	Constituinte	Composição (ppb, v/v)	Constituinte	Composição (ppb, v/v)
N₂	78,1	Kr	1000	NH₃	6
O₂	20,9	H₂	500	SO₂	2
Ar	0,934	N₂O	300	CH₃Cl	0,5
CO₂	0,033	CO	100	C₂H₄	0,1
Ne	0,002	Xe	90	CCl₄	0,1
He	0,0005	O₃	40	CCl₃F	
CH₄	0,0002	NO+NO₂	10-0,001		

Com o desenvolvimento industrial e urbano foi notado um aumento crescente das emissões de CO, NO_x, SO₂, O₃ entre outros, fazendo com que seus níveis de concentração permitidos na atmosfera fossem ultrapassados acarretando um desequilíbrio na constituição da atmosfera, os tornando fortes poluentes,

causando males à saúde, a sobrevivência ou as atividades humanas e de outros organismos vivos.

A Tabela 2.2 apresenta uma comparação entre ar limpo e ar contaminado, segundo Lora, (2002). Esses dados mostram o quanto sobressai o valor de concentração no ar contaminado sobre o valor no ar limpo.

Tabela 2.2 – Concentração de poluentes em ar limpo e contaminado.

Poluentes	Concentração (ppb)	
	Ar Limpo	Ar Contaminado
SO ₂	1 – 10	20 – 200
CO	100 – 120	1000 – 10.000
NO	0,01 – 0,05	50 – 750
NO ₂	0,1 – 0,5	50 – 250
O ₃	20 – 80	100 – 500

Os poluentes atmosféricos são classificados quanto à origem em (EPA, 1994):

- i)* **Poluentes primários (CO, NO_x, HC e material particulado):** são aqueles lançados diretamente na atmosfera como resultado de processos industriais ou na exaustão de motores de combustão interna.
- ii)* **Poluentes secundários (O₃, HNO₃, H₂O₂, etc):** são gerados a partir de poluentes primários através de reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera.

2.1.1 – Principais Fontes de Poluentes Atmosféricos

Os poluentes do ar são provenientes de diferentes fontes, as quais são classificadas como: estacionárias, móveis, naturais ou secundárias (Marques e Ramos, 2005), conforme é descrito na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Resumo das principais fontes poluentes.

Fontes Poluidoras	Poluentes
Estacionárias	
Combustão	Material particulado, SO ₂ , SO ₃ , CO, NO _x e hidrocarbonetos
Processos industriais	Material particulado (fumos, poeiras e névoas), SO ₂ , SO ₃ , HCl, HF e NO _x
Incineração de resíduos sólidos	Material Particulado, SO ₂ , SO ₃ , HCl e NO _x
Móveis	
Veículos, aviões, motocicletas, barcos, locomotivas, etc.	Material particulado, CO, SO ₂ , SO ₃ , hidrocarbonetos, aldeídos e ácidos orgânicos.
Naturais	
Ventos, vulcões e furacões.	Material particulado, SO ₂ , H ₂ S, NO e NO ₂ e hidrocarbonetos.
Poluentes Secundários	
Reações fotoquímicas	O ₃ , aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos, aerossóis fotoquímicos.

Entre as fontes citadas, a poluição atmosférica é provocada, principalmente, pelas fontes *estacionárias* e *móveis*. As fontes estacionárias são representadas pelas emissões industriais e as emissões que ocorrem nos processos químicos, nos processos de queima de combustíveis e resíduos, na movimentação e estocagem de combustíveis, etc. Nas fontes móveis as emissões de poluentes são provenientes de veículos automotores.

2.1.2 – Principais Poluentes Atmosféricos e seus Efeitos à Saúde Humana

Uma das consequências mais graves da poluição atmosférica são os males causados à saúde dos seres vivos e à flora. Doenças respiratórias como a bronquite, rinite e asma levam milhares de pessoas aos hospitais todos os anos. Pesquisadores europeus que avaliaram os efeitos da poluição do ar em três países (Áustria, Suíça e França), estimam que esta seja a causa de 40 mil mortes anuais, metade das quais ligadas diretamente à poluição produzida por veículos automotores (Folha de São Paulo, 2000).

Os óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), e os compostos orgânicos voláteis (VOCs) são, por sua toxicidade e frequência de ocorrência, os principais poluentes que afetam a qualidade do ar. A Tabela 2.4 apresenta os efeitos causados à saúde humana por alguns dos poluentes atmosféricos de acordo com SMA, (1997).

Tabela 2.4 – Principais poluentes atmosféricos e seus efeitos à saúde.

Poluentes	Efeitos sobre a saúde humana
SO_x	Provocam problemas respiratórios, aumentam a incidência de rinite, faringite e bronquite.
NO_x	Causam irritação dos olhos e aparelho respiratório. Têm efeito potencial no desenvolvimento de enfisema.
CO	Fatal em altas doses, afeta sistemas nervoso, cardiovascular e respiratório. Dificulta o transporte de oxigênio no sangue, diminui os reflexos e gera sonolência.
Material Particulado	Irrita olhos, nariz e garganta. Provoca náusea e dificuldades respiratórias.
VOCs	Causam sonolência, irritação nos olhos e tosse.

2.2 – Padrões Brasileiros de Qualidade do Ar

Os padrões de qualidade do ar definem legalmente o limite máximo da concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e do meio ambiente. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2000).

No Brasil, o Instituto Brasileiro de Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) estabeleceu através da portaria Normativa n° 348 de 14/03/90, os padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de medição, promovendo uma ampliação do número de parâmetros regulamentados através da Portaria GM 0231 de 27/04/76. Esses novos padrões foram submetidos ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em 28/06/90, resultando na Resolução CONAMA n° 03/90 mostrada na Tabela 2.5.

Esta legislação federal estabelece, em relação ao controle de poluentes, dois padrões de qualidade do ar (EPA, 1997):

- **Padrões primários de qualidade do ar:** são as concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, poderão acarretar danos à saúde da população;
- **Padrões secundários de qualidade do ar:** são as concentrações de poluentes abaixo das quais se espera o mínimo efeito sobre a saúde da população, da fauna e da flora.

Tabela 2.5 – Padrões nacionais de qualidade de ar, conforme Resolução CONAMA n° 3 de 28/06/90.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão Secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de Medição
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas*	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA**	80	60	
Fumaça	24 horas*	150	100	Refletância
	MMA***	60	40	
Partículas Inaláveis	24 horas*	150	150	Separação inercial/ filtração
	MMA	50	50	
Dióxido de enxofre	24 horas*	365	100	Pararosalínica
	MMA	80	40	
Monóxido de carbono	1 hora*	40.000	40.000	Infravermelho não-dispersivo
	8 horas*	(35 ppm)	(35 ppm)	
		10.000 (9 ppm)	10.000 (9 ppm)	
Ozônio	1 hora*	160	160	Quimiluminescência
Dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190	Quimiluminescência
	MMA	100	100	

* Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano

** Média Geométrica Anual

*** Média Aritmética Anual

2.3 – A Contaminação da Atmosfera por Óxidos de Nitrogênio

Óxidos de nitrogênio (NO_x) é a denominação genérica dada ao grupo dos gases altamente reativos, que contém nitrogênio e oxigênio na sua constituição, em proporções variadas. A maioria dos óxidos de nitrogênio são incolores e inodoros. No entanto, o dióxido de nitrogênio, NO₂, juntamente com partículas dispersas no ar forma uma camada de coloração marrom-avermelhada sobre algumas áreas urbanas (Armor, 1997).

O N₂O é um gás inodoro, muito utilizado como anestésico e conhecido como gás hilariante, em razão de seu efeito. Já o NO é um gás incolor, e tem um papel importante no corpo humano, no mecanismo de memorização de longo prazo e na manutenção da pressão sanguínea, desde que esteja na dosagem adequada. A sua solubilidade em água é muito baixa, fato que dificulta a sua remoção pelo processo de controle de lavagem de gases. Já o NO₂ é um gás marrom, com um

odor que aflige, sendo o mais tóxico dos óxidos de nitrogênio, na fumaça do cigarro está presente com concentração de aproximadamente 5 ppm (Roseiro, 2002).

Os óxidos de nitrogênio (NO_x) estão principalmente na forma de óxido nítrico (NO) e, menos de 5%, como dióxido de nitrogênio (NO₂) (Rangel e Carvalho, 2003).

As instalações industriais que liberam NO_x nos seus gases de exaustão são as mais diversas, podendo citar-se a indústrias de cimento e a refinarias de petróleo, particularmente as unidades de craqueamento catalítico fluido (FCC). Existem no mundo aproximadamente 300 unidades de FCC em operação e elas são consideradas fontes de alto potencial poluidor, uma vez que durante a regeneração do catalisador de FCC são geradas e emitidas na atmosfera quantidades relevantes de NO_x e de outros poluentes. Em uma típica refinaria de petróleo são geradas aproximadamente 2.000 ton/ano de NO_x (Barth et al. 2003).

2.4 – O Monóxido de Carbono (CO)

Existem basicamente dois tipos de óxidos de carbono presentes na atmosfera o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂), sendo geralmente emitidos no processo de queima de combustíveis fósseis, por isso são denominados poluentes primários (CETESB, 2000).

Os níveis mais elevados de CO ocorrem nas áreas de tráfego intenso. Nas grandes cidades, cerca de 90 a 95% do CO provém das descargas dos veículos motorizados. Outras fontes de CO incluem processos industriais (tais como processamento de metais e indústrias químicas) e fontes naturais como queimadas em florestas. Em ambientes confinados, a geração de CO é oriunda normalmente da fumaça de cigarros e dos aquecedores a gás ou lareiras. Os níveis mais altos de CO ocorrem geralmente nos meses mais frios quando as condições de inversão térmica são mais freqüentes (CETESB, 2000).

O CO é um gás incolor, inodoro, sem sabor e tem uma meia-vida na atmosfera de 1 a 4 meses. É altamente tóxico ao homem e outros animais. É classificado como um asfixiante sistêmico. Concentrações superiores a 5.000 ppm podem ocasionar a morte de seres humanos em poucos minutos. Sua elevada toxidez resulta da elevada afinidade entre este gás e a hemoglobina, formando a

carboxihemoglobina, a qual reduz a capacidade transportadora de oxigênio até as células (Macintyre, 1990).

2.5 – Métodos Utilizados na Redução de Emissões de NO_x

A redução das emissões dos óxidos de nitrogênio (NO_x) e dentre eles principalmente o NO, tem se tornado um dos grandes desafios ambientais em todo o mundo. Embora algumas tecnologias de controle de emissões de NO_x tenham sido desenvolvidas, elas ainda não são suficientes para atender as rígidas exigências previstas nas regulamentações ambientais que devem vigorar futuramente.

Nos últimos 30 anos, grandes esforços foram investidos na pesquisa direta em busca de soluções para o problema das emissões de NO_x. Neste cenário, a catálise pode oferecer alternativas técnicas e economicamente atrativas. Na França, por exemplo, as emissões de NO_x mostraram uma tendência de decréscimo principalmente devido ao desenvolvimento de novos processos catalíticos (Gómez-Garcia et al., 2005). Contudo, as emissões de NO_x ainda são 37% maiores do que os valores máximos estabelecidos para 2010 pelo protocolo de *Gothenburg* (Citepa, 2002).

Iwamoto et al. (1991), classificaram os agentes redutores catalíticos de óxido de nitrogênio como seletivos (C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, C₃H₈, álcool), quando ocorre a formação direta de vapor de água e nitrogênio e não seletivos (H₂, CO, CH₄), quando produtos diferentes desses são formados. Na redução catalítica seletiva a presença de oxigênio é essencial para que a atividade do catalisador seja aumentada o que não ocorre na redução catalítica não seletiva.

Devido à diversidade de catalisadores e tipo de reação possível, a remoção do NO pode ser realizada pelas seguintes rotas (Pârvulescu et al. 1998):

- **Decomposição direta do NO**, a qual possui a vantagem de eliminar o uso de agente redutor;
- **Redução Catalítica Seletiva do NO com Amônia**, usada na indústria química e usinas de geração de energia;

- **Redução Catalítica Seletiva do NO com Hidrocarbonetos (HC)**, sem aplicação industrial até o momento;
- **Redução Catalítica do NO na Presença de CO e/ou Hidrogênio**, típica de emissões automotivas.

2.5.1 – Decomposição Direta

Iwamoto e Hamada (1991), testaram diferentes zeólitas como suporte de diversos metais na decomposição direta do NO, concluindo que a zeólita com estrutura MFI intercambiada com íons cobre se mostrou a mais ativa na decomposição direta de NO. Vários fatores tais como: a natureza da zeólita, a natureza do metal e o teor do metal na zeólita influenciaram na atividade catalítica dos catalisadores testados pelos autores.

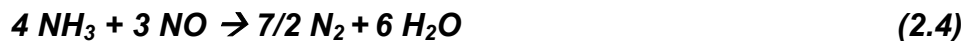
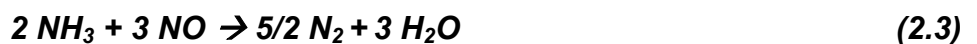
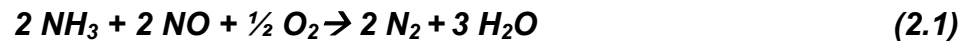
Posteriormente, Cheung et al. (1995), ao prepararem catalisadores Cu-MFI, Cu-MOR e Cu-FAU por troca iônica para decomposição de NO observaram, também, que dentre as estruturas estudadas, a estrutura MFI foi a mais adequada para a decomposição de NO. Os autores atribuíram esse comportamento, ao fato deste catalisador apresentar um ciclo redox completo, o que não ocorreu nas demais matrizes estudadas. Os catalisadores de cobre intercambiados na estrutura mordenita (Cu-MOR) apresentaram sítios, Cu^{2+} , estáveis dificultando a regeneração dos sítios Cu^+ ; no caso dos catalisadores Cu-HUSY, os sítios Cu^+ foram os mais estáveis, desfavorecendo a oxidação para Cu^{2+} . Nestes dois casos o ciclo redox não se completou.

Embora o catalisador Cu-ZSM-5, dentre os catalisadores em estudo pelos autores, seja o mais ativo para decomposição do NO, as quantidades de N_2 e O_2 formadas durante a reação são menores do que a quantidade equivalente do NO convertido. Essa diferença deve-se provavelmente à quantidade de NO_2 formado na saída do reator, onde a temperatura é mais baixa (Li e Hall, 1990).

2.5.2 – Redução Catalítica Seletiva do NO com Amônia (RCS - NH₃)

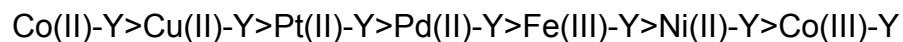
A tecnologia mais utilizada comercialmente para a redução dos óxidos de nitrogênio em fontes estacionárias com excesso de oxigênio faz uso de amônia (NH₃) como agente redutor. Utilizam-se catalisadores em forma de monolitos cerâmicos constituídos fundamentalmente por dióxido de titânio (TiO₂), trióxido de tungstênio (WO₃), pentóxido de vanádio (V₂O₅) e trióxido de molibdênio (MoO₃) (Forzatti, Ballardini e Lorenzo, 1998).

As principais reações que ocorrem neste processo de redução catalítica seletiva são:



Três tipos básicos de catalisadores são pesquisados para substituir os catalisadores utilizados comercialmente neste sistema de redução catalítica: metais nobres, para operação com temperaturas entre 175-290 °C, sistemas a base de metais de transição que operam entre 260-450 °C e zeólitas para operações a altas temperaturas.

Seiyama et al. (1977) foram os primeiros autores a investigar a RCS de NO com NH₃ sobre diversos metais intercambiado em zeólitas Y (M-Y), onde M representa o metal estudado. Para esses metais os autores encontraram a seguinte ordem de atividade:



Diferentes zeólitas trocadas com cobre foi estudada por estes autores também, dentre elas estavam as zeólitas Y, X e A, concluindo que a atividade da zeólita Y foi superior às demais. Este melhor desempenho foi atribuído à melhor difusividade molecular nos microporos da zeólita Y em relação às demais (Pârvulescu et al. 1998).

Kieger et al. (1999), estudaram o comportamento do catalisador Cu-FAU na RCS de óxido nítrico por amônia na presença do contaminante oxigênio. Os catalisadores estudados por estes autores foram preparados por duas metodologias diferentes: a troca iônica em solução e a impregnação. A troca iônica na forma aquosa ocorreu utilizando uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de aproximadamente 0,01 mol/L em pH= 5 e temperatura ambiente. A composição da mistura reacional utilizada pelos autores foi de 2.000 ppm de NO, 2.000 ppm de NH_3 e 3 % O_2 com balanço em He (130 mL. min^{-1}). Os autores descrevem que estes dois tipos de catalisadores apresentaram comportamentos diferentes. A conversão de NO aumenta continuamente com a temperatura no caso dos catalisadores preparados por troca iônica, enquanto que os catalisadores preparados por impregnação mostram uma conversão máxima de NO de 70 % a uma temperatura próxima a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Este fato, segundo Kieger et al. (1999), parece estar ligado ao ciclo redox que acontece durante a reação de RCS- NH_3 na presença de oxigênio. Neste ciclo redox ocorre a redução, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, onde Cu^{2+} é reduzido por NO e NH_3 a Cu^+ e depois oxidado a Cu^{2+} pela reação de NO com oxigênio. Porém, em temperaturas maiores que $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a reação de amônia com oxigênio sobre excesso de íons Cu^{2+} em espécies depositadas sobre o catalisador Cu/FAU preparado por impregnação domina e o ciclo redox não se completa.

Qi e Yang (2005), utilizaram um método de preparação de catalisadores que combinou o método da impregnação convencional com troca iônica no estado sólido e ao utilizarem este catalisador na redução catalítica seletiva com amônia observaram a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ uma conversão de NO de 60 % para o catalisador Fe(2,5 %) / ZSM-5, enquanto que, na mesma temperatura, o catalisador Fe(2,5%)-ZSM-5 preparado por troca iônica em solução converteu 20 % de NO. Os autores atribuem a alta atividade dos catalisadores preparados pelo método combinativo, principalmente em baixas temperaturas à presença de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e às espécies de OxFE altamente espalhadas na superfície do catalisador.

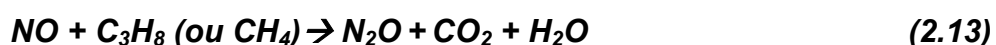
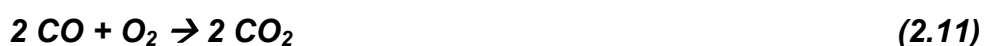
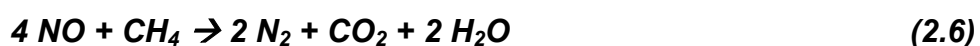
Os catalisadores à base de cobre e ferro preparados por troca iônica destacando os catalisadores de Cu-ZSM-5 e Fe-ZSM-5, receberam muita atenção da comunidade científica por apresentarem alta atividade e seletividade nesta reação, e ainda, o catalisador Fe-ZSM-5 se destacou por ser altamente resistente a presença de SO_2 e vapor de água (Qi e Yang, 2005).

A RCS de NO com NH₃ apresenta algumas desvantagens como, por exemplo, o alto risco ambiental e de segurança, pela operação com grandes quantidades de amônia líquida e a necessidade de controle rigoroso na alimentação, para que excessos de amônia não sejam arrastados pelos gases efluentes se tornando mais um poluente (Bell, 1997). Além disso, podem ocorrer reações secundárias, dependendo da natureza do catalisador, da quantidade de oxigênio, da temperatura e da presença de resíduos ácidos (Pârvulescu et al. 1998).

2.5.3 – Redução Catalítica Seletiva do NO com Hidrocarbonetos (RCS - HC)

Em processos industriais, a redução de NO usando hidrocarbonetos apresenta vantagens como baixo custo e baixa toxicidade, comparado com uso da amônia (processo mais utilizado em escala industrial). No entanto, é usado normalmente grande excesso de HC para garantir a redução de NO, podendo levar a produção de grandes quantidades de CO₂ (Armor, 1997).

As principais reações envolvidas na RCS-HC utilizando-se metano ou propano como hidrocarbonetos redutores são descritas a seguir (Ciambelli et al. 2000):



No processo de RCS-HC, os catalisadores mais estudados foram do tipo metal/zeólita. Entre as diferentes estruturas e metais intercambiados, o catalisador Cu-ZSM-5 também se destaca, por apresentar alta conversão e seletividade a N₂. No entanto, este catalisador é sensível à presença de água e não apresenta atividade na redução do óxido de nitrogênio na presença de etano ou metano, porém o metano mostrou ser um redutor seletivo sobre catalisadores Co-ZSM-5 (Pârvulescu, 1998).

Imai et al. (2005), estudando o abatimento de NO por C₃H₈ fizeram comparações entre a atividade dos catalisadores à base de óxido de cobalto (OxCo) e óxido de ferro (OxFe) suportados em HZSM-5 preparados por precipitação. Os catalisadores que continham espécies Co³⁺ e Co²⁺ suportados em HZSM-5 apresentaram maior atividade para a formação de N₂ na presença de oxigênio, quando comparado com o catalisador que continham apenas espécies Co²⁺ em temperaturas na faixa de 200 a 300 °C. O catalisador OxFe (2 %) / MFI apresentou alta seletividade a N₂, porém as quantidades formadas de CO foram bem maiores.

Komvokis et al. (2007), na busca de informações sobre os materiais catalíticos do tipo Cu-ZSM-5 para aplicações na redução catalítica seletiva de hidrocarbonetos, usaram C₃H₆ no teste da atividade de amostras Cu/ZSM-5. Estas foram preparadas por múltiplas trocas iônicas a partir de uma zeólita ZSM-5 na sua forma amoniacal e utilizando uma solução aquosa de nitrato de cobre II em pH igual a 4 e temperatura de 60 °C, de forma a obter catalisadores com teores de metal variando de 0,5 a 1,5% em massa de cobre na zeólita. A mistura reacional do teste catalítico foi composta por 1.000 ppm NO, 1.000 ppm C₃H₆, 2 % O₂, 0 ou 10 % H₂O e 0 ou 50 ppm de SO₂, com balanço em He alimentado com um fluxo de mistura de 500 ml.min⁻¹ e velocidade espacial considerando o fluxo gasoso total (GHSV) de 59.000 h⁻¹.

Como resultado os autores verificaram que com o aumento do teor de cobre na amostra ocorreu um aumento na conversão de NO alcançada. O catalisador Cu/ZSM-5 contendo 1,5 % em massa de cobre converteu cerca de 50 % do NO a N₂, enquanto o catalisador com 1 % em massa de cobre converteu 40 % e o catalisador com metade da massa desse metal converteu aproximadamente 25 % quando a temperatura da reação foi de 500°C. Quando a corrente de alimentação continha 10 % de vapor de água a conversão a N₂ sobre a amostra 1 % Cu/ZSM-5 caiu para 24 %. A presença de 50 ppm de SO₂ na alimentação, juntamente com

vapor d'água pouco alterou a conversão máxima de NO sobre a amostra 1 % Cu/ZSM-5.

Feng e Hall (1997), realizaram testes com catalisadores Fe/ZSM-5 e Cu/ZSM-5 a 500 °C utilizando 2.000 ppm de NO, 2.000 ppm de iso-butano, 3 % de O₂ com balanço em Hélio, vapor de água que representava aproximadamente 20 % do fluxo total e 150 ppm de SO₂.

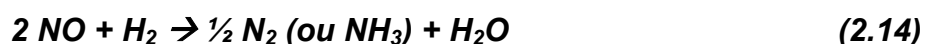
A presença de vapor de água ou SO₂ não apresentou nenhum efeito sobre o desempenho do catalisador Fe-ZSM-5, já para o catalisador Cu-ZSM-5 foi observado um forte envenenamento, apesar de reversível, quando um ou outro desses componentes foi adicionado ao sistema. Na presença simultânea de vapor de água e dióxido de enxofre o catalisador Cu-ZSM-5 não apresentou nenhuma atividade enquanto que a atividade do catalisador Fe-ZSM-5 não foi afetada.

Chen et al. (2000), estudando a atividade catalítica seletiva de uma variedade de catalisadores Fe/zeólita na presença de iso-butano, oxigênio e vapor de água, observaram que dentre as estruturas estudadas o catalisador Fe/MFI foi mais ativo que o catalisador Fe/Y. Esses autores atribuíram essa diferença de atividade à disposição dos poros da estrutura zeolítica.

2.5.4 – Redução Catalítica de NO na Presença de Hidrogênio

Tanto a redução de NO com CO quanto com H₂ são consideradas reduções não seletivas porque são gerados outros compostos além de N₂ e H₂O, que seriam o N₂O ou NH₃ (no caso de hidrogênio).

A principal reação do processo de redução de NO com H₂ está descrita a seguir:



Salama et al. (1996), verificaram que é possível a redução de NO com H₂ em temperaturas relativamente baixas (100-400°C) por zeólitas Au/Na-Y obtidas por mistura física de AuCl₃ com NaY. Espectros de FT-IR "in situ" indicaram que a reação acontece em sítios de Au situados nas cavidades da zeólita e em sítios de Au encontrados na superfície externa da zeólita. Os resultados destes autores

mostraram que estes catalisadores apresentam atividade significativa na presença de hidrogênio, porém quando oxigênio é adicionado à alimentação, a atividade cai drasticamente.

2.5.5 – Redução Catalítica do NO com CO

Uma alternativa interessante para o abatimento de NO_x seria a sua redução a N₂ utilizando CO, como agente redutor, uma vez que freqüentemente os dois estão presentes na mistura gasosa de exaustão e são fortes poluentes atmosféricos (Pârvulescu et al. 1998). A reação que rege esse processo é mostrada na equação 2.15.



Os principais fatores que controlam a redução de NO na presença de CO é: a natureza do metal e do suporte, o tamanho de partícula, a dispersão e a temperatura da reação. Dependendo do suporte, a seletividade a nitrogênio é substancialmente modificada quando a reação é conduzida na presença ou na ausência de oxigênio. Do mesmo modo, o método pelo qual o metal é depositado no suporte tem efeito importante na atividade catalítica e estabilidade do catalisador (Castillo et al. 2001).

Segundo Pârvulescu et al. (1998), os catalisadores utilizados nos processos de remoção do NO podem ser classificados em perovskitas, óxidos metálicos suportados e metal nobre suportado.

2.5.5.1 – Perovskitas

Segundo Tanaka e Misono (2001), as perovskitas são óxidos mistos que, em geral, apresentam uma estrutura cristalina representada pela fórmula geral ABO₃ onde A pode ser íons de terras raras, alcalinos, alcalinos terrosos ou outros íons grandes como Pb⁺² e Bi⁺³ e B pode ser íons de metais de transição dos grupos 3d,

4d ou 5d. Cátions com grandes raios iônicos encontram-se dodecacoordenados e ocupam os sítios A da estrutura perovskita. Cátions que possuem raios iônicos menores preenchem os sítios B e acham-se hexacoordenados. A e O formam um empacotamento cúbico fechado, e B está inserido nos espaços octaédricos do empacotamento.

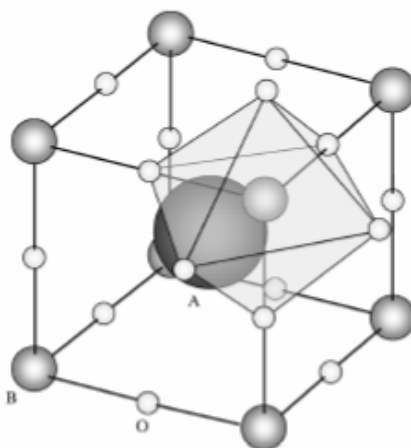


Figura 2.1 – Estrutura da perovskita (ABO_3).

Várias composições de perovskitas já foram investigadas como catalisadores para reação de NO com CO. As perovskitas contendo lantânio, por sua estabilidade termodinâmica em altas temperaturas e comprovada atividade catalítica em reações de despoluição ambiental, foram as mais estudadas na redução catalítica de NO na presença de CO (Pârvulescu et al. 1998).

As perovskitas podem ser facilmente sintetizadas, com grande flexibilidade de composição e alta estabilidade térmica (Pena e Fierro, 2001). As perovskitas tipo $LaCoO_3$ e $LaFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0; 0,3$ e $0,4$) estudadas por Lima et al. (2006) apresentaram atividade na redução de NO a N_2 com CO e na oxidação deste último composto a CO_2 , apresentando em altas temperaturas ($550\text{ }^\circ\text{C}$) conversões superiores a 80% em ambas as reações. Os autores ainda apontam que os cátions Co e Fe nas perovskitas $LaCoO_3$ e $LaFeO_3$ apresentaram temperaturas de redução maiores do que aquelas observadas para esses metais em óxidos de cobalto ou ferro.

2.5.5.2 – Catalisadores à Base de Óxidos Metálicos Suportados

Em 1972, Shelef e Kummer testando vários óxidos metálicos suportados sobre sílica-alumina no abatimento de NO com CO encontraram uma boa seletividade a N₂ e CO₂ nos catalisadores Fe₂O₃ e Cr₂O₃, pois, na presença de outros óxidos a reação entre CO e O₂ era mais rápida que a reação entre CO e NO (Pârvulescu et al. 1998).

Liotta et al. (2004), investigaram o catalisador de óxido de cobalto suportado em bário-alumina (Co(1 %)/Al₂O₃-BaO) na redução de NO com CO. Para a reação os autores utilizaram uma corrente gasosa contendo 0,5 % de NO e 0,5 % de CO com fluxo total de 20 mL/min e velocidade espacial (GHSV) de 30.000 h⁻¹. Os autores realizaram, também, a reação de decomposição sobre Co₃O₄ e CoO a uma velocidade espacial (GHSV) de 12.000 h⁻¹. Como resultado foi verificado que em temperaturas de até 350°C apenas N₂O era observado como produto desta reação. Em temperaturas entre 350°C e 450°C os produtos da reação eram N₂ e N₂O. Já, em temperaturas maiores que 450°C, o produto da reação foi apenas nitrogênio. A conversão de NO a N₂ atingiu 100% na temperatura de 600°C. Estes autores indicaram, também, que este catalisador desativa depois de dois ciclos sucessivos de oxiredução pela formação da fase CoAl₂O₄ que é inativo na reação de interesse.

A natureza das espécies ativas foi confirmada pela reação de NO com CO sobre os óxidos Co₃O₄ e CoO como materiais de referência. Em baixas temperaturas, NO é convertido principalmente a N₂O, que apresenta um máximo de conversão a 250 °C sobre Co₃O₄. Nesta temperatura apenas 4 % de NO foi convertido a N₂. Em temperaturas maiores nitrogênio era o único produto formado, porém, NO foi totalmente convertido somente na temperatura de 750 °C. Sobre CoO a reação se iniciou a aproximadamente 350 °C e apenas N₂ era o produto da reação. Em temperaturas maiores, a quantidade de N₂ formado diminuiu enquanto que a formação de N₂O atingiu 7 % em temperaturas próximas a 500 °C. Com estes resultados, os autores sugeriram que íons Co²⁺ favorecem a formação de N₂ e que, íons Co³⁺ são favoráveis à formação de N₂O (Liotta et al., 2004).

Amano et al. (2006), prepararam catalisadores de óxido de cobre suportado em vários tipos de suporte (γ -Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, ZSM-5) através da impregnação úmida seguida de evaporação. Os catalisadores foram testados na redução de NO com CO na presença de oxigênio. Os teores de óxido de cobre

nestes catalisadores variaram entre 0,5 e 5% em massa. No teste catalítico foi utilizada uma mistura contendo 1 % de NO, 1 % de CO e 0,5 % de O₂, a uma velocidade espacial (GHSV) de 12.000 h⁻¹. Estes autores mostraram que apenas o catalisador CuO(0,5)/Al₂O₃ apresentou uma conversão de NO a N₂ de aproximadamente 30 % a 500 °C. Nos demais catalisadores a reação de NO com O₂ foi mais rápida inibindo a redução do NO. Segundo os autores, este fato está diretamente ligado, ao estado de oxidação do cobre presente na superfície desses catalisadores. As espécies Cu²⁺ presentes na superfície do catalisador CuO(0,5)/Al₂O₃ se reduziram a Cu⁺ e não diretamente a Cu⁰ e a propriedade redox (Cu²⁺/Cu⁺) foi considerada, pelos autores, ser a causa da redução catalítica de NO com CO na presença de oxigênio, e, por outro lado, o ciclo redox (Cu²⁺/Cu⁰) resultaria na promoção da reação CO-O₂ ao invés da reação NO-CO.

A redução de NO pelo CO sobre catalisadores contendo 5 % em massa de cobre suportado em CeO₂ mostrou a formação de CO₂ a 160°C. Para este sistema a redução completa de NO acontece a 300°C. Quando NO e o CO são colocados sobre CeO₂ puro, a redução de NO começou a 300°C e a conversão total ocorre a 450°C. (Bera et al. 1999)

Buosi et al. (2006), estudaram a redução de NO a N₂ usando CO como agente redutor sobre óxidos de cobre, cobalto ou ferro suportados em zeólita HZSM-5. A preparação dos catalisadores Fe₂O₃(9,4)/HZSM-5, CuO(8,4)/HZSM-5 e Co₃O₄(8,6)/HZSM-5, onde o número entre parênteses é o percentual mássico dos óxidos, foi realizada por precipitação dos hidróxidos de ferro, cobre ou cobalto sobre a zeólita HZSM-5. Nas condições operacionais utilizadas pelos autores (0,5 % NO e 0,5 % CO, com balanço em He (v/v), resultando numa velocidade espacial, considerando-se o fluxo gasoso total (GHSV) de 15.000 h⁻¹) os ensaios catalíticos mostraram que os catalisadores estudados foram ativos na redução do NO a N₂ utilizando CO como agente redutor, observando-se a seguinte ordem de atividade: CuO/HZSM-5 > Fe₂O₃/HZSM-5 > Co₃O₄/HZSM-5. Embora os catalisadores Fe₂O₃/HZSM-5 e Co₃O₄/HZSM-5 apresentassem conversões menores, uma menor diferença foi observada entre as conversões do NO e do CO, indicando que estes catalisadores apresentaram menor rendimento à formação de N₂O e, por conseguinte, maior seletividade a formação de nitrogênio.

2.5.5.3 – Catalisadores à base de Metais Nobres Suportados

Nos catalisadores à base de metais nobres suportados os principais fatores que controlam a redução de NO com CO são: temperatura, natureza do metal e do suporte. Além disso, a dispersão e o tamanho das partículas metálicas também são importantes (Pârvulescu et al. 1998).

A redução dos óxidos de nitrogênio com CO na presença de excesso de oxigênio ainda é um desafio aos pesquisadores. Quando há excesso de oxigênio, a redução catalítica de óxidos de nitrogênio é inibida e, o CO é oxidado a CO₂. Apesar de vários trabalhos terem sido desenvolvidos nessa área, durante a década de 80, uma tecnologia aplicável a processos industriais não foi encontrada.

Nováková et al. (1997), realizaram um estudo da reação de NO com CO sobre catalisadores Pt/NaX e observaram o comportamento deste catalisador quando excesso de oxigênio era adicionado ao sistema, os autores observaram que esta reação de redução do NO com CO poderia acontecer em duas rotas:



Os autores observaram que em temperaturas menores que 230°C a reação acontece conforme a rota B, pois, consideráveis quantidades de óxido nitroso, CO₂ apareciam como produto da reação. Em temperatura superior a esta os produtos passaram a ser nitrogênio e gás carbônico, conforme acontece na rota A.

A adsorção de CO (equação 2.18) e a adsorção seguida de dissociação do NO (equação 2.19) são passos intermediários da reação e são comuns a ambas as rotas:



A formação de nitrogênio procede então, pela recombinação de átomos de N adsorvidos (equação 2.20) ou pela reação de NO com átomos de nitrogênio dissociados (equação 2.21):



A equação 2.21 prevalece em temperaturas mais baixas; porém, também pode conduzir à formação de óxido nitroso:



Assume-se que a formação de CO₂ ocorre pela reação do CO_{ads} com oxigênio vindo da reação (2.18):



Porém, também poderia ser oriundo da reação de N₂O_{ads} com o CO_{ads}:



Quando o oxigênio foi adicionado ao sistema ocorreu um aumento da seletividade a óxido nitroso. Os autores justificaram essa afirmação pelo fato da reação entre oxigênio e monóxido de carbono ser mais rápida que a dissociação do óxido de nitrogênio. Com a dissociação do oxigênio prevalecendo, os locais ativos da superfície do catalisador são bloqueados para a ocorrência da etapa fundamental, que seria a dissociação do NO (Nováková et al. 1998 e Wang et al. 2003).

Nováková et al. (1998), ressaltaram também que tanto a dessorção de NO quanto a de CO acontecem mais espontaneamente sobre aglomerados maiores de Pt, uma vez que neste caso, ocorre o aparecimento de dois sítios ativos adjacentes, já em aglomerados menores, o NO é mais firmemente adsorvido na superfície metálica impedindo a conversão do CO.

Wang et al. (2003), mostraram que entre os metais nobres Pt, Pd, Rh e Ir, o catalisador Ir/ZSM-5 exibiu a mais alta atividade na redução de NO com CO na presença de excesso O₂. Uma vez que o passo fundamental desta reação é a

dissociação do NO nos sítios ativos do catalisador, segundo os autores a forte interação NO-Ir/ZSM-5 não foi afetada com a presença do oxigênio na mistura reacional.

2.6 – Zeólitas

A descoberta das propriedades das zeólitas acarretou importantes conseqüências tanto para indústria como para novos conceitos de reações químicas, ou seja, através do uso desses materiais microporosos tornou-se possível a formação de determinados produtos não só em função da velocidade de reação (limitação cinética, ou da energia de ativação), da estabilidade (menor energia de ativação), mas também em função das dimensões da molécula envolvida no processo (difusão para o exterior dos poros) (Cónsul et al., 2004).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos pela combinação tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio (Figura 2.2). Os átomos de alumínio e silício ocupam o centro do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices. A combinação desses tetraedros no espaço tridimensional permite a formação de canais e cavidades na zeólita.

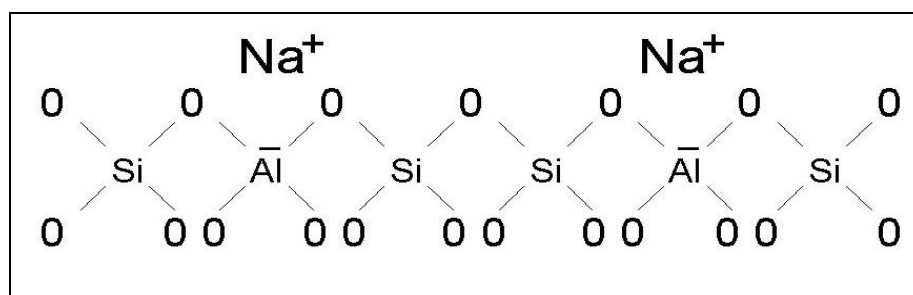


Figura 2.2 – Rede de tetraedros TO_4 e cátions Na^+ compensando a carga da zeólita.

Esses materiais são de grande aplicação em diversos processos químicos industriais, como trocadores iônicos, adsorventes e catalisadores. Essas propriedades são conseqüências das suas características físicas e químicas: diâmetro de poros bem definidos na faixa entre 3 a 7,5 Å, alta área superficial específica, propriedades de troca iônica, capacidade de adsorção, alta estabilidade térmica e acentuada atividade catalítica (Luna e Schuchardt, 2001).

Dentre estas características das zeólitas, está sua capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação. Isso ocorre porque os átomos de silício apresentam uma valência de 4+ enquanto os átomos de alumínio apresentam valência 3+, essa diferença de valência entre os dois constituintes resulta em um desbalanceamento de cargas na estrutura zeolítica (Cónsul et al., 2004).

2.6.1 – Zeólita USY

A zeólita Y é pertencente à família das faujasitas e possui um sistema de arranjo cristalino cúbico. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que varia entre 24,18 e 25,00 Å, quando a mesma se encontra na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al (Giannetto, 1990).

A cela unitária da zeólita Y é formada por 192 tetraedros (SiO_4 ou AlO_4) e o número de átomos de alumínio por cela unitária está relacionado com a razão Si/Al:

$$N_{Al} = \frac{192}{(1 + R)} \quad (2.25)$$

Onde:

N_{Al} = numero de átomos de Al por cela unitária;

R = razão Si/Al;

A rede cristalina da estrutura faujasita pode ser descrita como um arranjo espacial combinando dois tipos de poliedros:

- Prismas hexagonais, formados pela união de anéis duplos oriundos de seis tetraedros;
- Octaedro truncado, formado pela combinação de vinte e quatro tetraedros. Essa estrutura é conhecida como cavidade β ou sodalita;

A união dos prismas hexagonais com quatro das faces hexagonais da sodalita forma um poliedro dentro do qual se encontra a supercavidade α . A estrutura cristalina da família das faujasitas é mostrada na Figura 2.3.

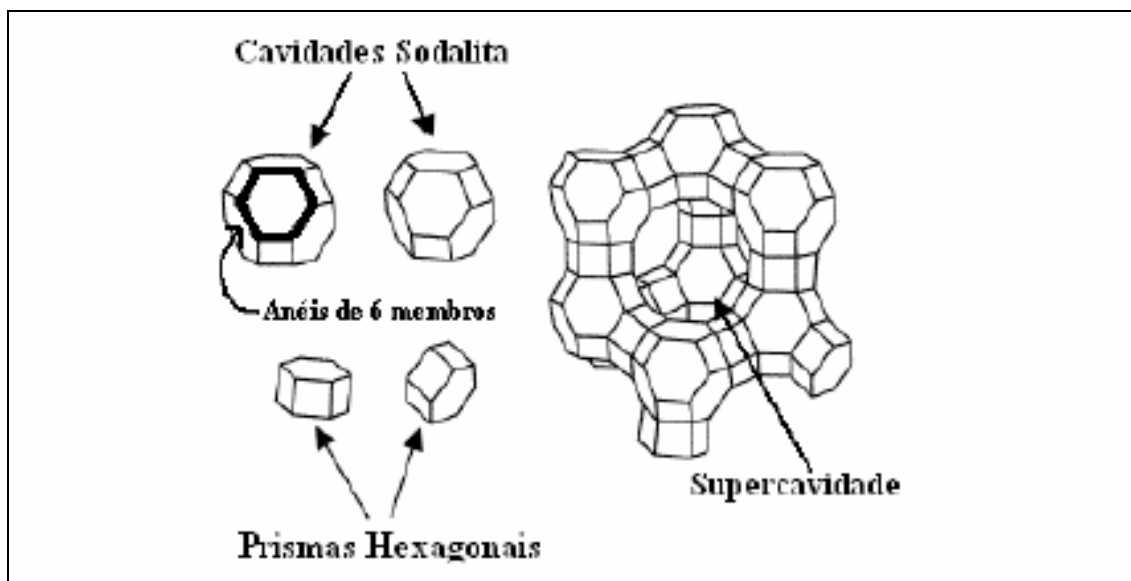


Figura 2.3 – Diagrama esquemático de uma zeólita com estrutura faujasita. Unidades de construção à esquerda e estrutura faujasita à direita.

A supercavidade α apresenta um diâmetro interno de 12,5 Å e está conectada ao sistema interno de canais por aberturas constituídas de anéis de 12 átomos de oxigênio, que apresentam um diâmetro de 7,8 Å. Além desses canais existentes entre duas supercavidades α , existe um segundo sistema de canais formados pela conexão alternada de sodalitas e supercavidades α , cuja entrada a esses canais é constituída por anéis de seis átomos de oxigênio e diâmetro equivalente a 2,2 Å. A sodalita apresenta um diâmetro interno de 6,6 Å. Esses canais podem ser visualizados com o auxílio da Figura 2.4.

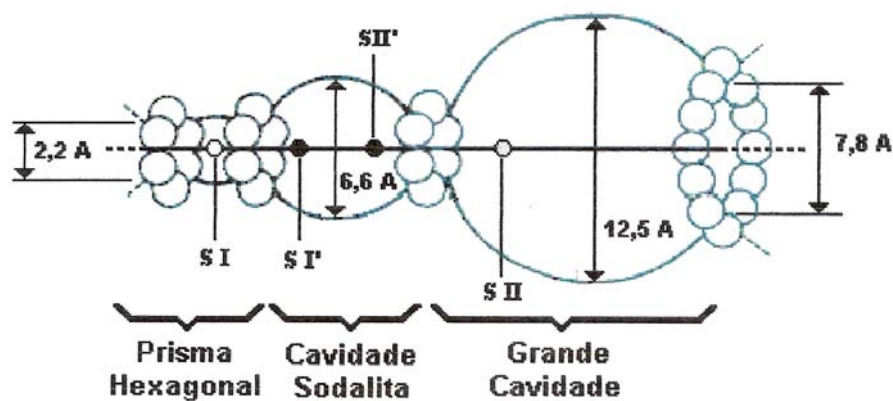


Figura 2.4 – Desenho ilustrativo do sistema de canais da zeólita Y.

A zeólita Y ultra-estabilizada (USY) se obtém quando a desaluminização da zeólita Y na forma amoniacal ocorre em presença de vapor de água, em condições de calcinação que permita uma grande interação entre a água, a amônia desprendida e a zeólita. Neste último caso, a desamoniação é acompanhada de desaluminização, o que conduz a um aumento da relação Si/Al intrarreticular ocorrendo assim um aumento da resistência térmica da zeólita (Giannetto, 1990).

O aumento da estabilidade de zeólitas desaluminizadas pode ser explicado pela migração do átomo de silício para vacâncias deixadas pelo alumínio extraído e uma posterior reorganização da estrutura a alta temperatura, eliminando-se os defeitos estruturais. Os átomos de silício podem migrar desde uma região amorfa presente ou desde qualquer outra parte da estrutura (Urquieta-González, 1992).

2.6.2 - Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Móbil*) possui estrutura do tipo MFI e pertence ao grupo pentasil, e se caracteriza pelo alto teor de silício na estrutura (relação Si/Al entre 11 e infinito). A MFI é uma estrutura com cela unitária constituída por 96 tetraedros.

A estrutura da zeólita ZSM-5 forma-se a partir de unidades compostas por oito anéis de cinco tetraedros. A combinação destas unidades forma lâminas características da zeólita ZSM-5, como mostrado na Figura 2.5 (Campos, 2004). A combinação destas lâminas dá origem à estrutura tridimensional da zeólita, de simetria ortorrômbica. Dependendo da razão Si/Al, os parâmetros de cela unitária poderão apresentar os seguintes valores:

$$a = 20,10 - 20,07\text{Å} \quad b = 19,90 - 19,86\text{Å} \quad c = 13,40 - 13,36\text{Å}$$

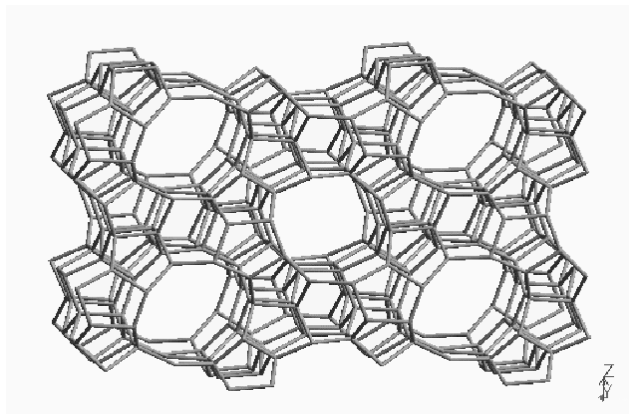


Figura 2.5 – Esquema da estrutura da zeólita ZSM-5.

A estrutura porosa da ZSM-5 apresenta dois sistemas de canais interconectados: canais senoidais com aproximadamente $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$, paralelo a direção $[100]$, e perpendicularmente a este, canais retos com secção de $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, paralelo a direção $[010]$ (Giannetto, 1990). Este sistema tridimensional de canais é apresentado na Figura 2.6:

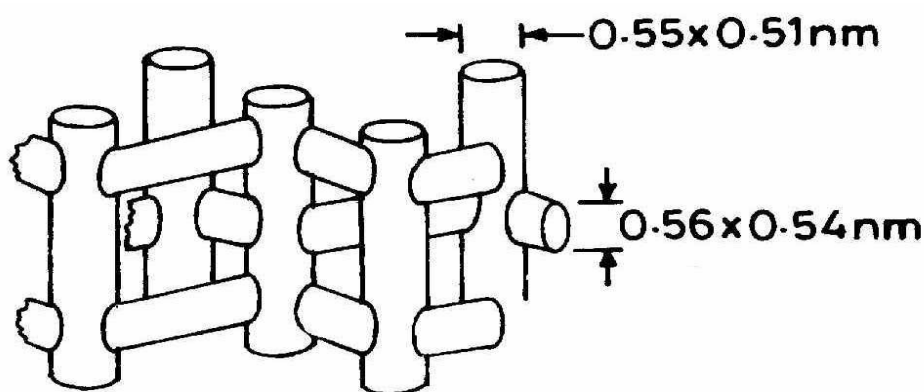


Figura 2.6 – Estrutura tridimensional de poros na zeólita ZSM-5.

O tamanho de poros, a sua alta resistência térmica e forte acidez, quando os cátions de compensação são prótons, são as principais características deste tipo de zeólita. Como a superfície gerada pelos canais internos é muito maior que a superfície externa, os sítios ativos em sua maioria estão localizados nos microporos. A razão entre a superfície interna e a externa afeta a atividade e a seletividade da zeólita, quando a mesma é usada como catalisador (Gervasini, 1999).

2.7 – Espécies presentes em Zeólitas contendo Cobre

Parrillo et al. (2000), mostraram que a atividade catalítica de Cu-Y e Cu-ZSM-5 são bem diferentes. Estas diferenças foram atribuídas pelos autores à instabilidade e aptidão para migração do cobre trocado nessas zeólitas, uma vez que os átomos de cobre aparecem nas zeólitas como cátions compensadores de carga e, desta forma, somente íons cobre dispersos e isolados interagem com a estrutura da zeólita através de uma ou duas pontes de oxigênio (Centi e Perathoner, 1995).

O método de preparação dos catalisadores tem uma importância significativa na formação de espécies de cobre podendo ser espécies de cobre isoladas ou espécies multinucleares nas cavidades zeolíticas (Centi e Perathoner, 1995).

Em geral, os catalisadores metal-zeólita podem ser preparados por troca dos íons compensadores de carga com qualquer uma das formas da zeólita, sódica ou protônica. Entretanto, a zeólita na forma sódica é freqüentemente usada por apresentar maior facilidade de troca com íons metálicos do que a sua forma ácida (Mongkolsiri et al., 2000). Depois da troca estes materiais são normalmente calcinados em temperaturas entre 500 °C e 600 °C, sob fluxo de nitrogênio (Fernandes, 2005).

A atividade do metal intercambiado na zeólita está relacionada à porcentagem de troca iônica (Li e Armor, 1999). Costuma-se definir a relação $M^{2+}/Al = 0,5$ como 100 % de troca. Catalisadores com relação $M^{2+}/Al > 0,5$, ocorre provavelmente, devido a formação de espécies $[CuOH]^+$, pelo ataque da base a íons cobre hidratados ou devido a espécies diméricas, como $[Cu-O-Cu]^{2+}$ ou simplesmente a formação de clusters de cobre multinucleares.

Em catalisadores CuZSM-5 preparados por troca iônica, ao menos três tipos de espécies de cobre são descritas na literatura (Praliaud et al. 1998):

- Cátions Cu^{2+} isolados nos canais da zeólita interagindo com o Al da estrutura; assim como espécies multinucleares do tipo $[Cu-O-Cu]^{2+}$ formada pela hidrólise parcial dos íons isolados (Yan et al. 1996), compensando carga nos canais da zeólita (Gómez et al. 2000).

- Partículas de óxido de cobre (CuO) sobre a superfície externa dos cristais da zeólita.

Na Figura 2.7 se apresenta a distribuição de espécies de cobre em solução a 25°C (Batista, 2002).

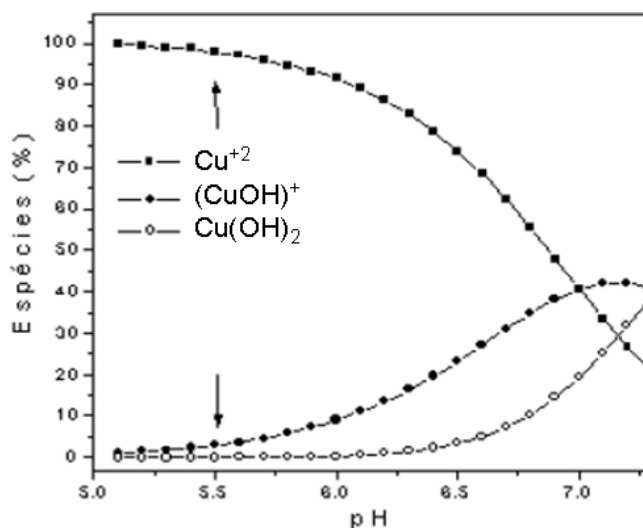


Figura 2.7 – Distribuição das espécies de cobre em solução a 25 °C.

A maior parte dos estudos de caracterização está direcionada para a identificação das características e propriedades de espécies de cobre isoladas interagindo com a estrutura zeolítica. A natureza das espécies pode ser caracterizada por espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta (Centi and Perathoner, 1995).

Kieger et al. (1999), estudaram o comportamento do catalisador Cu - FAU na redução catalítica seletiva de óxido nítrico por amônia na presença de oxigênio. A zeólita FAU precursora possuía relação Si/Al = 2,55. Os catalisadores estudados foram preparados por duas metodologias: a troca iônica em solução e a impregnação. Na troca iônica em solução foi utilizada uma solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ de aproximadamente $0,01\text{mol/dm}^3$ em pH= 5 à temperatura ambiente. Os catalisadores preparados foram analisados por espectroscopia por reflectância difusa no UV.

Os espectros de reflectância difusa exibem transições de transferência de carga que acontecem do ligante para o metal ($\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) a 225 nm. Para catalisadores com porcentagem de troca de 76% o autor verificou uma faixa

característica de íons de Cu^{2+} em coordenação hexagonal a 800–850 nm (Fig. 2.8a-2.8c).

Já o catalisador de $\text{Cu}(195)/\text{FAU}$, obtido por impregnação, apresenta uma banda entre 700–750 nm (Fig. 2.8d) que pode ser comparado com a banda entre 600-750 nm observada no catalisador constituído de 10% CuO em SiO_2 como referência (Fig. 2.8e); esta banda é atribuída à transição d-d de cobre com geometria octaédrica em CuO .

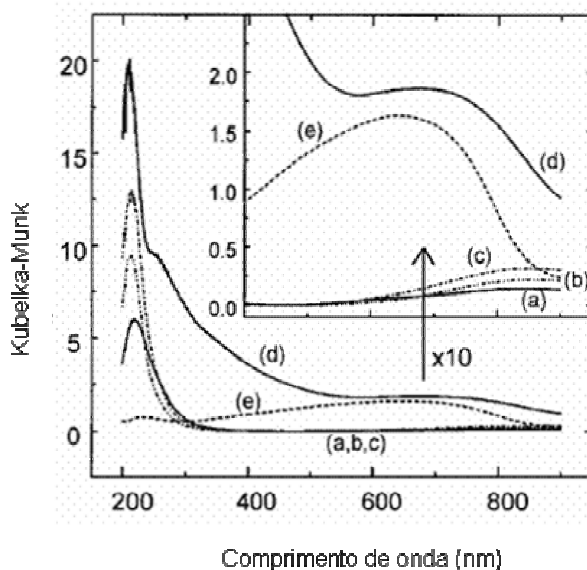


Figura 2.8 – Espectro de Reflectância Difusa no Ultravioleta das amostras $\text{Cu}(x)\text{-FAU}$ onde: (a) $x=25$, (b) $x=56$, (c) $x=76$, (d) $\text{Cu}(195)/\text{FAU}$ e (e) $\text{CuO}(10\%)/\text{SiO}_2$ (Kieger et al. 1999).

Na literatura foi encontrado que a redução com hidrogênio da espécie Cu^{2+} compensando carga na zeólita acontece por meio de um mecanismo em dois passos, inicialmente Cu^{2+} se reduz a Cu^+ e em seguida Cu^+ é reduzido a cobre metálico. As equações 2.26 e 2.27 representam este mecanismo (Torre-Abreu et al. 1999 e Berthomieu et al. 2006).



No caso da zeólita Y foi apurado que a facilidade de redução de espécies compensadoras de carga depende do local onde elas se encontram intercambiadas. Os cátions que se reduzem primeiro são aqueles que se encontram na supercavidade, em seguida reduzem aqueles que estão em sítios compensadores de carga localizados na cavidade sodalita já, os cátions que estão localizados no prisma hexagonal requerem temperaturas mais altas (Afza et al. 2000).

Kieger et al. (2000), verificaram a redução de íons cobre em diferentes locais da zeólita Y. Os autores ressaltaram que mais da metade dos íons cobre intercambiados na zeólita Y se encontravam na cavidade sodalita, enquanto 29,1% estavam na supercavidade e apenas cerca de 6% se encontravam no prisma hexagonal. A temperatura de redução observada na redução dos íons $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ foi de aproximadamente 230°C para aqueles localizados na supercavidade, 400°C para os que se encontravam na cavidade sodalita e de 500°C para os íons intercambiados no prisma hexagonal (Berthomieu et al. 2006).

Estes mesmos autores dividiram os picos apresentados nos RTP-H₂ de catalisadores Cu-NaUSY preparados por troca iônica com solução de nitrato de cobre em dois grupos. O primeiro grupo foi designado aos picos observados em temperaturas mais baixas (177 – 427°C) atribuídos à redução de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ e o segundo grupo observado em temperaturas mais altas (> 700°C) foram atribuídos a redução de íons $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. Os vários picos observados no grupo de baixas temperaturas foram designados a íons intercambiados em diferentes posições na estrutura zeolítica.

O perfil de RTP-H₂ da amostra Cu(195)/FAU, a qual contém principalmente CuO na superfície da zeólita, exibiu um pico com alto consumo de hidrogênio a 300°C e, outro pico com um consumo de hidrogênio bem menor entre 627 e 677°C. (Fig. 2.9 e). Os autores atribuíram o primeiro pico encontrado à redução de óxido de cobre (CuO) a Cu^0 . Com base nos catalisadores obtidos por troca iônica, os autores, justificaram que o pico que ocorre a 717°C na amostra Cu(195)/FAU está relacionado a redução de espécies Cu^+ , na posição de troca a Cu^0 , e conseqüentemente a redução de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ocorreu no pico observado a 300°C.

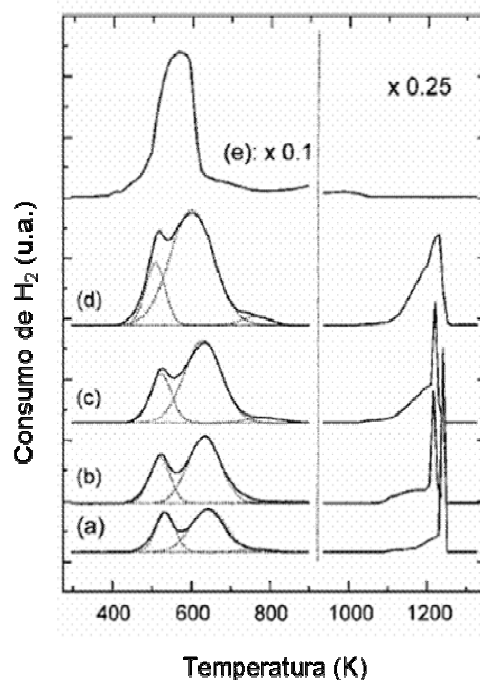


Figura 2.9 – Perfis de redução com H₂ a temperatura programada de catalisadores Cu(x)-FAU onde: (a) x=25, (b)x=37, (c)=56, (d)x=76 e (e) Cu(195)/FAU (Kieger et al. 1999).

Os catalisadores contendo cátions de cobre, trocados em zeólitas, desativam rapidamente em atmosfera contendo vapor de água e/ou óxido de enxofre. Neste processo, uma série de outros catalisadores à base de metais trocados com a zeólita ZSM-5 vem sendo estudados. Dentre os mais citados na literatura, encontram-se os contendo cátions de ferro ou cobalto. Estes catalisadores, apesar de apresentarem atividades inferiores àqueles contendo cátions de cobre, apresentam a vantagem de serem mais estáveis na presença de vapor de água.

2.8 – Espécies presentes em Zeólitas contendo Cobalto

Todos os sais hidratados de cobalto são róseos ou vermelhos e contêm o íon hexahidratado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, sendo este íon estável em água. Se o composto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ for parcialmente desidratado por aquecimento, o íon tetraédrico de cor azul, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ é formado. A adição de água produz a reação inversa. Nas

soluções de cobalto é possível encontrar a espécie Co(OH)_2 , que exposta ao ar é lentamente oxidada a CoO(OH) , de coloração marrom (Peguin, 2002).

Para se obter catalisadores à base de cobalto, durante o processo de troca iônica, vários cuidados devem ser tomados, pois há uma grande tendência à formação de espécies $[\text{CoOH}]^+$, onde as estruturas hidroxiladas e íon cobalto são muito estáveis. Estas espécies, após o aquecimento podem ser convertidas em óxidos. (Armor, 1995).

Os catalisadores CoZSM-5 com altos teores de metal ($\text{Co/Al} > 0,5$) formam espécies CoO , de coloração verde-oliva, Co_3O_4 de coloração preta e $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$ durante o pré-tratamento com O_2 , além das espécies Co^{2+} isoladas. (Fierro et al. 1996).

O óxido Co_3O_4 é também o produto final da calcinação de acetato de cobalto (II) tetrahidratado ($\text{Co(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A sua desidratação começa em 50°C e termina em 120°C , enquanto a pirólise começa em 180°C , processando-se mais rapidamente entre 230 e 270°C formando-se Co_3O_4 . O Co_3O_4 perde oxigênio quando é fortemente aquecido a 900°C e, converte-se em CoO . O CoO pode, também, ser formado pela reação de cobalto com vapor de água (EE, 1996).

A espécie Co^{2+} , ao contrário da espécie Cu^{2+} não pode ser reduzida com apenas um elétron, pois o estado Co^+ não é estável. A redução de íons Co^{2+} isolados a Co^0 é altamente endotérmica, em comparação a redução de óxidos ou aglomerados multi-atômicos de cobalto. Isto explicaria o motivo da redução de íons Co^{2+} em catalisadores preparados por troca iônica em solução aquosa requerem uma temperatura próxima a 700°C . Diferentemente dos catalisadores preparados por impregnação, por exemplo, que contém oxo-cátions ou partículas Co_3O_4 que se reduzem em temperaturas mais baixas, em cerca de 250°C e 380°C .

Tang et al. (2004), estudaram a redução de óxido de cobalto suportado em zeólitas X e Y. No perfil de redução com hidrogênio a temperatura programada do Co_3O_4 cristalino, apenas um pico de consumo de hidrogênio foi observado a 371°C . As amostras OxCo-Y e OxCo-X preparadas por troca iônica em solução apresentaram perfis semelhantes.

De acordo com Lin e Chen (2004), picos de consumo de hidrogênio observados entre 200°C e 377°C são atribuídos à redução do CoO formado após troca iônica e tratamento térmico. Picos de consumo de hidrogênio no intervalo entre 400°C e 600°C são atribuídos à redução de íons Co^{2+} remanescentes do óxido, com

forte interação com a estrutura zeolítica. Pequenas partículas de Co_3O_4 suportadas podem exibir dois picos de redução, uma vez que a redução de Co_3O_4 ocorre em duas etapas, na primeira etapa Co_3O_4 se reduz a CoO e este é reduzido a cobalto metálico na segunda etapa, porém os óxidos na forma CoO que estão presentes na superfície destes catalisadores se reduzem neste mesmo intervalo de temperatura.

Quando comparados os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores OxCo-Y e OxCo-X com o catalisador Co/ZSM-5 preparados por impregnação, é possível observar picos de consumo entre 695-705°C, caracterizando íons Co^{2+} intercambiados, entre 385-390°C para Co_3O_4 , e em um intervalo de temperatura entre 220-250°C, atribuído à redução de oxo-íons Co^{2+} ou oxo-clusters Co^{2+} dentro dos poros da ZSM-5 (Tang et al. 2004).

Nakashima et al. (2006), ao preparar por troca iônica e impregnação catalisadores de cobalto em zeólita NaUSY e NaY observaram visualmente o aumento do teor de cobalto pela cor que o catalisador apresentava, quanto maior o teor de cobalto mais escura se tornava a amostra. Dentre as técnicas de caracterização utilizadas pelos autores pode ser citada a espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta (ERD-UV).

O espectro do catalisador de 1 % em massa de cobalto suportado na zeólita USY, designado Co(1,0)/NaUSY, mostrou três bandas de absorção o primeiro em 520 nm, o segundo em 580 nm e o terceiro em 675 nm. As bandas observadas ao redor de 510 nm foram atribuídas às espécies de cobalto suportadas contendo íons Co^{2+} hexacoordenados, no intervalo entre 550-650 nm foram atribuídas às espécies de cobalto suportadas tetracoordenados. Com o aumento do teor de cobalto nas amostras, as bandas apresentadas se tornaram mais largas (450 nm e 700–750 nm), atribuídas a Co^{2+} e Co^{3+} presentes no óxido Co_3O_4 ($=\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$) (Li et al. 2004).

Resini et al. (2003), ao analisarem a caracterização por ERD-UV, também, encontraram bandas de absorção em comprimentos de ondas em 526, 588 e 667 nm, que, foram interpretadas como uma banda trigêmea em catalisadores preparados por troca iônica em solução de acetato de cobalto com a zeólita NH_4MFI a 80 °C por 24 h. De acordo com estes autores, três espécies diferentes de Co^{2+} se encontravam nas cavidades da estrutura MFI. A primeira espécie são íons Co^{2+} tetracoordenados com átomos de oxigênio, os quais se localizam nos canais da estrutura MFI e apresentam bandas de absorção entre 667–676 nm. A segunda

espécie está relacionada a íons Co^{2+} ligados a seis átomos de oxigênio estrutural da zeólita, localizados na interseção dos canais retos com os canais senoidais da estrutura MFI. Estas espécies são consideradas responsáveis pela absorção no intervalo entre 476–629 nm mostrando uma absorção máxima a 588nm. A última espécie são íons Co^{2+} que podem estar nos canais senoidais da estrutura MFI. Estes locais só são ocupados quando altos teores de cobalto estão presentes na amostra e, apresentam bandas de absorção no intervalo entre 455–500 nm. A geometria exata e o número de átomos de oxigênio coordenados desta última espécie ainda são desconhecidos. Estes autores fazem referência à banda encontrada ao redor de 300 nm, a uma estrutura spinélio da espécie CoAl_2O_4 .

2.9 – Espécies presentes em Zeólitas contendo Ferro

Chen e Sachtler (1998), prepararam catalisadores Fe/ZSM-5 pelo método de troca iônica em solução aquosa sob atmosfera de nitrogênio e sublimação para testar sua atividade e durabilidade na redução de NO_x na presença de vapor de água. Depois de preparados os catalisadores foram calcinados a 500°C em atmosfera oxidante por 5h. Dentre as técnicas utilizadas para a caracterização destes catalisadores estão a RTP com H_2 ou CO .

Segundo os autores a análise de RTP- H_2 de uma amostra Fe_2O_3 apresenta valor da relação molar de H_2/Fe igual a 1,5. A equação 2.28 descreve essa redução.



Esta redução (equação 2.26) representa a redução de íons Fe^{3+} presentes na espécie Fe_2O_3 a Fe^0 .

De acordo com Chen e Sachtler (1998) e Lobree et al. (1999), o ferro em sítios de intercâmbio se reduz de Fe (III) para Fe (II) e, a redução do Fe(II) a ferro metálico ocorre em temperaturas superiores a 1000°C (Feng e Hall, 1997), provavelmente acompanhado por destruição da estrutura zeolítica.

Segundo Chen e Sachtler (1998) e Mauvezin et al. (1999), uma relação molar H_2/Fe inferior a 0,5 indica que os íons ferro presente na amostra estão sob a

forma Fe^{3+} , intercambiados na zeólita, que se reduz a Fe^{2+} durante a RTP- H_2 segundo a equação 2.29.



Riedel et al. (1999) utilizando-se da técnica de RTP- H_2 para caracterizar uma amostra de Fe_2O_3 observaram que este óxido se reduz em duas etapas, o primeiro pico ocorre em 397 °C e o segundo em 702 °C. Para os catalisadores com Fe(17%)/HY, preparados por impregnação, os autores observaram três picos de redução em um intervalo de temperatura compreendido entre 422 e 732 °C. O primeiro pico foi atribuído à redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 e, os dois picos posteriores, à redução do Fe_3O_4 a Fe^0 ocorrendo via FeO ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$). Fernandes (2005), também observou este comportamento na redução de OxFe/HZSM-5.

Segundo Batista (2002), os picos de redução de uma amostra $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NaZSM-5}$ acontece em torno de 390°C e corresponde a redução do Fe_2O_3 a Fe_3O_4 (mistura de Fe(II) e Fe(III)) e os outros picos entre 450-700°C são atribuídos à redução do Fe_3O_4 a Fe^0 , ocorrendo também via FeO ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}^0$).

Yu et al. (2000), caracterizando seus catalisadores Fe-ZSM-5 por ERD-UV observaram uma banda de absorção entre 240 e 250 nm que foi atribuída à transição eletrônica entre átomos de oxigênio da estrutura da zeólita e o metal (O \rightarrow Fe).

Pérez-Ramírez et al. (2003), caracterizando catalisadores Fe-MFI por ERD-UV observaram bandas de absorção entre 200 e 300 nm e atribuíram a espécies de Fe^{3+} isoladas em coordenação tetraédrica ou mais alta, enquanto faixas entre 300 a 450 nm foram atribuídas a espécies de ferro oligonucleares (FeO)_n. Transições d-d de Fe^{3+} são esperadas no intervalo de 350–550 nm.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção de catalisadores a base de cobre (Cu), cobalto (Co) e ferro (Fe), a descrição das técnicas utilizadas para a determinação de suas propriedades físicas e químicas e a sua avaliação catalítica.

3.1 – Materiais

3.1.1 – Síntese

- Acetato de cobre monohidratado (Merck);
- Acetato de cobalto tetra hidratado (Aldrich);
- Nitrato de Cobalto hexahidratado (Riedel de Hain);
- Nitrato de Cobre tri hidratado (Fluka);
- Nitrato de Ferro nona hidratado (Fluka).

3.1.2 – Testes Catalíticos

- Monóxido de carbono 99,99% (AGA)
- Monóxido de nitrogênio 99,98% (AGA)
- Hélio 99,99% (AGA)
- Mistura O₂/He (AGA)

3.2 – Métodos de Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores a serem pesquisados foram preparados por duas metodologias diferentes, a troca iônica e a impregnação.

Os catalisadores denominados M-NaUSY e M-NaZSM-5, onde M refere-se a cobre ou cobalto, foram preparados por troca iônica em solução aquosa. Os catalisadores denominados OxM/HUSY e OxM/HZSM-5 foram preparados pelo método de impregnação com umidade incipiente. A denominação OxM faz referência aos óxidos de cobre, cobalto ou ferro.

Como material de partida foram utilizadas amostras comerciais de uma zeólita NaUSY (Si/Al = 3,4; Fábrica Carioca de Catalisadores) e uma zeólita NaZSM-5 (Si/Al = 12,8; ALSI-PENTA Zeolithe GmbH).

3.2.1 – Catalisadores Obtidos por Troca Iônica

Com a finalidade de se obter amostras com diferentes teores de cobre ou cobalto, as trocas iônicas foram realizadas variando-se o tempo, o número de trocas e a concentração da solução.

No preparo de catalisadores M-NaUSY e M-NaZSM-5 foram utilizadas soluções aquosas de acetato de cobre II ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Merck) e de nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Fluka) para os catalisadores à base de cobre, para se obter variação na concentração da solução de troca, e uma solução de acetato de cobalto II ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) para os catalisadores à base de cobalto. A concentração das soluções de acetato de cobre II e de acetato de cobalto II utilizada foi de 0,05 mol/L já a concentração da solução de nitrato de cobre II utilizada foi de 0,5 mol/L. A relação metal/Al usada na troca foi de 1,5.

Uma massa de 3,5 g de zeólita na sua forma sódica foi colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida, adicionada a solução do metal (cobre ou cobalto). No caso da troca iônica com solução de acetato de cobre, esta foi realizada sob agitação magnética e à temperatura ambiente. Por outro lado, a troca com a solução de acetato de cobalto foi realizada a 80 °C. Foram preparadas

amostras variando o tempo de troca: uma troca de 8 horas (1/8h), duas trocas de 8h (2/8h), uma troca de 16h (1/16h) e uma de 24h (1/24h).

No início e no final de cada troca iônica mediu-se o pH da suspensão. Após o processo de troca, o material foi filtrado, lavado sucessivas vezes com água desionizada e secado em estufa a 110 °C por 12 horas. Em seguida as amostras foram tratadas termicamente a 500 °C (taxa de aquecimento 10 °C. min⁻¹) sob fluxo de nitrogênio (100 mL.(min.g)⁻¹) por 2 horas.

3.2.2 – Obtenção da Forma Ácida das Zeólitas

A forma ácida das zeólitas NaZSM-5 (Si/Al=12,8) e NaUSY (Si/Al=3,4) foi obtida por troca iônica dos íons sódio por íons amônio a partir de uma solução de cloreto de amônio 0,1 mol/l (50 ml/g zeólita). Foram realizadas três trocas iônicas consecutivas de 8 horas cada uma à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Ao final de cada etapa, o material era filtrado, lavado com 2 L de água destilada (para remover o resíduo de HCl), secado em estufa a 110 °C e, em seguida calcinado sob fluxo de nitrogênio a 550 °C por 5 h (taxa de aquecimento de 10 °C/min).

3.2.3 – Catalisadores Obtidos por Impregnação

Os catalisadores obtidos por impregnação de sais de nitrato sobre zeólita HUSY e HZSM-5 foram preparados de maneira a se obter relações molares metal/alumínio de 0,25, 0,5 e 0,75 para o cobre e cobalto e relações de 0,33 e 0,5 quando o metal utilizado foi o ferro.

A massa necessária de nitrato de cobre, cobalto e ferro, foi dissolvida em água desionizada e, em seguida, a solução obtida foi gotejada sobre uma massa de 3,5 g de zeólita, a qual era macerada para se obter uma impregnação homogênea. O sólido era, então, colocado para secar em estufa a 110 °C por 12 horas, e posteriormente, submetido à calcinação sob fluxo de ar a 550 °C (taxa de aquecimento de 2 °C/min) durante 8 horas.

3.3 – Caracterização dos Catalisadores

Após a preparação de um catalisador é necessário se obter informações sobre as suas principais propriedades.

Neste trabalho os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectrofotometria de absorção atômica (EAA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de adsorção/dessorção de N₂, redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP-H₂) e espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta (ERD-UV).

3.3.1 – Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta bastante utilizada para identificar e caracterizar catalisadores, particularmente peneiras moleculares. Por estes materiais serem cristalinos, ou seja, seus átomos são organizados de uma forma periódica e tridimensional, cada conjunto de planos atômicos no sólido cristalino gera um pico de difração observado em uma experiência de raios X (Saavedra, 1995).

Um dos mais importantes usos da DRX é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra. A identificação das fases está baseada na comparação do difratograma com dados colecionados pelo “International Centre for Diffraction Data” (ICDD). O ICDD coleciona, edita, publica e distribui dados de difração de raios X de pós para a identificação de amostras policristalinas (Saavedra, 2001). O difratograma é característico de cada material e pode ser utilizado para a sua identificação (Saavedra, 1995).

O método de difração de raios X é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e pelo material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg, como apresentado na equação 3.1 (Saavedra, 2001):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

Onde:

λ : comprimento de onda

d : distância entre os planos cristalinos

θ : ângulo de Bragg

Essa relação considera apenas a distância interplanar entre os planos da família (hkl) que perfazem o ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao do feixe refratado.

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ(2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 5° a 40° (2θ).

Os picos referentes à reflexão dos planos (220), (311), (331), (440), (533), (642) e (664) foram utilizados na determinação do parâmetro a_0 . O cálculo do parâmetro cúbico de cela unitária (a_0) foi feito através da utilização das equações de Bragg (3.2) e da distância interplanar (3.3). Foi realizado o cálculo de a_0 para cada plano (h, k, l).

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (3.2)$$

$$a_0 = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

A razão Si/Al da rede foi calculada de acordo com a equação 3.4, a seguir (Sohn et al. 1986):

$$N_{Al} = 107,1(a_0 - 24,238) \quad (3.4)$$

Onde: N_{Al} é o número de átomos de alumínio por cela unitária

3.3.2 – Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

Esta técnica permitiu determinar a composição química global dos catalisadores preparados e das zeólitas precursoras. Para esta análise foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA-200, instalado no departamento de química da Universidade Federal de Viçosa – MG.

Para a realização desta análise, uma massa de 100 mg de catalisador (base úmida) foi colocada em um cadinho de porcelana e calcinada sob fluxo de ar em mufla a 700 °C durante 2 horas, sendo posteriormente resfriada em dessecador por 24 horas.

A amostra seca foi transferida para um recipiente de teflon onde foi realizada a sua abertura. Para isto, adicionou-se 1 mL de água desionizada, 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de ácido fluorídrico, nesta ordem.

Após a abertura, a amostra era levada para aquecimento em banho de areia a 150 °C, onde ocorre rapidamente a eliminação do silício na forma de SiF₄ e, também, do excesso de ácido fluorídrico. A função da adição de ácido sulfúrico é evitar perdas de alumínio na forma de AlF₃. Após um período de aquecimento de aproximadamente 24 horas, o sólido resultante, era dissolvido em água desionizada e diluído para concentrações próximas à faixa de trabalho do espectrofotômetro de absorção atômica (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Faixa de concentração para análise química por EAA.

Elemento Químico	Faixa de detecção ppm
Sódio (Na)	0,5 – 2,0
Alumínio (Al)	20,0 – 50,0
Cobre (Cu)	2,0 – 8,0
Cobalto (Co)	3,0 – 12,0
Ferro (Fe)	2,5 – 10,0

3.3.3 – Área Superficial Específica (BET)

De maneira a se obter valores referenciais, determinou-se a área superficial dos catalisadores preparados. As medidas foram então, realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C) em um equipamento Quantachrome Corporation (NOVA – 1200). A amostra era acondicionada em um porta-amostra e tratada à temperatura de 190 °C por 2 horas sob vácuo, eliminando-se a água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra era transferida para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra a pressões relativas (P/P_0) variadas, na faixa onde fenômeno de adsorção ocorre (Ciola, 1981).

O volume específico de microporos foi determinado utilizando-se o método t-plot. Esta técnica envolve medidas de N_2 adsorvido pela amostra em baixas pressões relativas. No método t-plot, o volume de microporos é calculado através de uma curva de volume de gás adsorvido versus t (espessura média da camada de N_2 adsorvido). Os valores de t são calculados em função da pressão relativa usando a equação de Halsey descrita a seguir (Lippens e Bôer 1965):

$$t(\text{Å}) = 3,54 * \{5 / [2.303 \log(P/P_0)]\}^{1/3} \quad (3.4)$$

A Figura 3.1 representa o método t-plot de amostras com microporos, na qual é apresentada a extrapolação até $t=0$, indicando o volume de microporos da amostra. V_{ads}^{STP} é o volume de gás adsorvido em condições padrões de temperatura e pressão (STP), expressa pela Equação 3.5.

$$P * V = n * R * T \quad (3.5)$$

Sendo $T= 273,15$ K e $R=82,05$ $\text{cm}^3.\text{atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ e considerando a densidade do N_2 igual a $0,809$ g.mL^{-1}

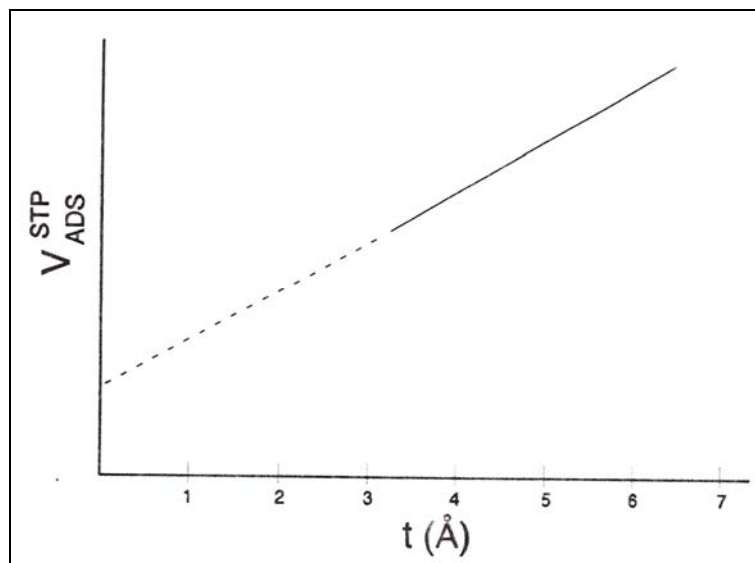


Figura 3.1 – Método t-plot para determinação do volume específico de microporos.

3.3.4 – Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A técnica de redução à temperatura programada com hidrogênio (RTP) é utilizada para se obter informações sobre a temperatura de redução das espécies metálicas e quando associada às outras informações, permite identificar as espécies presentes no catalisador oxidado, a partir do seu comportamento na redução, bem como a localização dessas espécies no caso de catalisadores metálicos suportados em zeólitas (Peguín, 2002).

O método de redução à temperatura programada com hidrogênio tem como fundamento a medida do consumo desse gás associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento.

A técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor diluído em gás inerte, o que permite a medida de consumo de hidrogênio mediante um detector de term condutividade. Evidentemente, outros gases ou suas misturas, tais como o CO, hidrocarbonetos ou amônia podem, em casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação da RTP (Cardoso, 2001).

As análises de RTP-H₂ foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705, equipado com detector de condutividade térmica. Nestas análises utilizaram-se 100 mg de amostra e uma

mistura redutora composta de 5 % de H₂ (V/V) em N₂ como balanço, que foi alimentada sob fluxo contínuo de 30 mL.min⁻¹. A temperatura em cada análise foi variada desde a temperatura ambiente até 1.000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹).

3.3.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de observar a morfologia, a homogeneidade e o tamanho dos cristalitos das zeólitas, bem como constatar, a presença de outras fases na amostra.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico *Zeiss modelo DSM 960* operando com tensão entre 25 e 30KV e uma distância focal de 9-14 nm.

Na preparação da amostra para a análise, uma pequena quantidade da mesma foi dispersa em acetona e, posteriormente, submetida ao ultra-som, para provocar a desaglomeração das partículas; em seguida, gotas desta suspensão foram então depositadas em um porta-amostra de alumínio, previamente polido e limpo. Após a evaporação da acetona, o porta-amostra foi recoberto com uma camada de ouro para propiciar condutividade elétrica à amostra possibilitando a sua análise.

3.3.6 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta (EDR-UV)

A espectroscopia baseia-se na energia de excitação necessária para a transição de elétrons entre orbitais moleculares. A absorção da radiação ultravioleta ou visível promove a excitação dos elétrons, provocando transições eletrônicas. Nas transições eletrônicas, ocorre a promoção dos elétrons de valência do estado de baixa energia (estado fundamental) para estados de mais alta energia (estado excitado).

A superfície dos catalisadores gera perturbações nos espectros de absorção decorrentes do espalhamento da luz. A razão entre a luz espalhada pelo catalisador e da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de refletância difusa (Alves, 2001). As bandas de absorção são usadas para obter informações sobre a estrutura eletrônica de catalisadores, com esta técnica é possível verificar o estado de oxidação e tipo de arranjo ao redor do átomo do metal analisado.

As análises de espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta-visível foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian modelo Cary 5G, com porta-amostra de teflon e janela de quartzo, utilizando como material de referência um padrão de óxido de magnésio. Como os dados fornecidos pelo equipamento são de reflectância, eles foram convertidos para a função $F(R)$ de Schuster- Kubelka-Munk (Skoog, 1985).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.6)$$

Onde:

R = razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade da radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrômetro (reflectância).

3.4 – Avaliação Catalítica

A atividade catalítica foi avaliada na redução de NO a N_2 utilizando CO como agente redutor, na presença de SO_2 , oxigênio ou vapor de água.

3.4.1 – Teste Catalítico

Nos ensaios catalíticos foi utilizado um reator tubular de leito fixo, contendo 100 mg de catalisador. O reator foi alimentado diretamente com fluxo

gasoso contínuo ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), contendo 0,5 % NO e 0,5 % CO com balanço em He (v/v), a uma velocidade espacial, considerando o fluxo gasoso total (GHSV), igual a 60.000 h^{-1} . A temperatura da reação foi variada entre 150 e 500 °C. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com detector de condutividade térmica (TCD). NO, N₂, CO e CO₂ foram separados a 50 °C, usando duas colunas empacotadas conectadas em série, uma Porapak N e uma Peneira Molecular 13X.

Nos testes realizados com contaminantes, o oxigênio foi adicionado a uma quantidade estequiométrica, 40 ppm de SO₂ e vapor de água, estes foram alimentados diretamente ao reator juntamente com a mistura reacional 0,5 % NO e 0,5 % CO com balanço em He (v/v) inicial, porém separadamente.

3.4.2 – Linha de Testes Catalíticos

A linha de testes catalíticos, representada na Figura 3.2, está instalada no Laboratório de Reações Especiais do Laboratório de Catálise, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (LabCat/DEQ/UFSCar).

O sistema de avaliação é composto basicamente por um painel que controla a passagem e o fluxo de cada gás (Figura 3.2-1), um vaporizador (Figura 3.2-2), um medidor de pressão digital e um forno com controlador PID (Figura 3.2-4). No interior do forno foi instalado um reator (Figura 3.2-3) de laboratório confeccionado em vidro quartzo de forma a permitir a operação em temperaturas de até 850 °C. O reator possui um poço para a instalação de termopar para o controle da temperatura de reação diretamente no leito catalítico. O sistema permite a alimentação do reator com misturas gasosas de diferentes composições contendo, no caso desta pesquisa NO, CO, O₂, H₂O e SO₂. A composição da mistura gasosa (0,5% NO, 0,5% CO com balanço em He; v/v), assim como a quantidade estequiométrica de O₂ e os 40 ppm SO₂ foi ajustada através de controladores de fluxo mássico (MKS) e a adição de água (10-12% v/v) foi realizada através de uma bomba. Na saída do reator está instalado um condensador e um filtro para retenção do vapor de água. A mistura efluente passa por uma válvula injetora (Figura 3.2-5) de dez vias (amostragem para o TCD), sendo analisada através de um cromatógrafo

SHIMADZU modelo GC-17A (Figura 3.2-6), pelo detector de condutividade térmica (TCD), acoplado por uma interface (Figura 3.2-7) ao computador (Figura 3.2-8), o qual, através de um software adequado realiza a integração dos picos no cromatograma, permitindo a obtenção da composição mássica da mistura efluente.

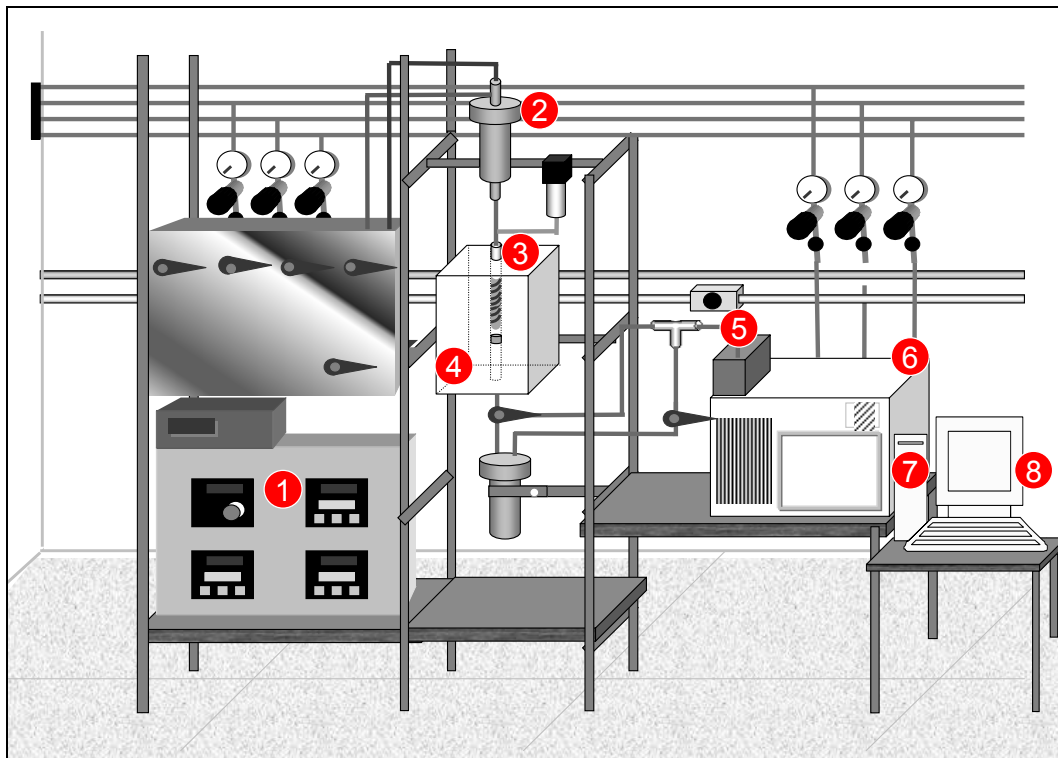


Figura 3.2 – Representação da unidade de teste catalítico.

3.4.3 – Cálculos

A atividade catalítica na reação de redução de NO na presença de CO como agente redutor pode ser expressa em função da conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 .

Os cálculos utilizados estão representados pelas seguintes equações:

$$X\%(NO \rightarrow N_2) = \left[\frac{2x[N_2]_{\text{produzido}}}{[NO]_{\text{entra}}} \right] \times 100 \quad (3.7)$$

$$X\%(CO) = \left[\frac{[CO]_{entra} - [CO]_{sai}}{[CO]_{entra}} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos relacionados à preparação e caracterização dos catalisadores objeto dessa dissertação, e também, a sua avaliação na redução do NO a N₂ utilizando CO como agente redutor, estão apresentados, analisados e discutidos nas próximas seções.

4.1 – Zeólitas precursoras NaUSY e NaZSM-5

4.1.1 – Análise Química

Os teores de alumínio e sódio das zeólitas NaUSY e NaZSM-5 foram determinados através de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). A composição obtida para cada zeólita é apresentada na Tabela 4.1. A partir desses dados foi possível determinar os valores das relações Na/Al.

Com esses resultados, foi verificado se as cargas negativas da estrutura da zeólita estão sendo total ou parcialmente compensadas pelo sódio. Como se verifica na Tabela 4.1 a relação Na/Al, calculada para a zeólita NaZSM-5, resultou próxima da unidade, podendo-se concluir que praticamente todos os íons Na⁺ estão compensando carga na zeólita.

Tabela 4.1 – Composição química das zeólitas precursoras

Amostra	% Al (m/m)	% Na (m/m)	Na/Al ^a	Si/Al ^a
NaZSM-5	3,15	3,05	1,13	12,8
NaUSY	9,87	3,27	0,39	3,4

^a relação molar

A presença de alumínios extra-estruturais é uma possível explicação para o fato da relação Na/Al, observada para a zeólita NaUSY ser de 0,39. A presença ou não de alumínios fora da rede pode ser verificada pelo cálculo da relação Si/Al da rede.

A análise dos dados de DRX resultou em um parâmetro de cela unitária cúbica a_0 igual a 24,594 Å para a NaUSY. Ao se aplicar as equações 3.2, 3.3 e 3.4 obteve-se número de átomos de alumínio por cela unitária que foi 40,58. Utilizando-se da equação 2.25, foi possível encontrar uma relação Si/Al estrutural igual a 3,7, possibilitando assim a presença de alumínios extrareticulares. (Urquieta-González, 1992).

4.1.2 – Difração de Raios X

As amostras comerciais das zeólitas NaUSY e NaZSM-5 foram caracterizadas por difração de raios X e os difratogramas são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

A identificação das fases foi realizada com base na comparação dos difratogramas das zeólitas em estudo com dados do ICDD – International Center for Diffraction Data (Treacy e Higgins, 2001). Os difratogramas obtidos apresentaram o difratograma característico das estruturas FAU e MFI, não se identificando a presença de outra fase cristalina.

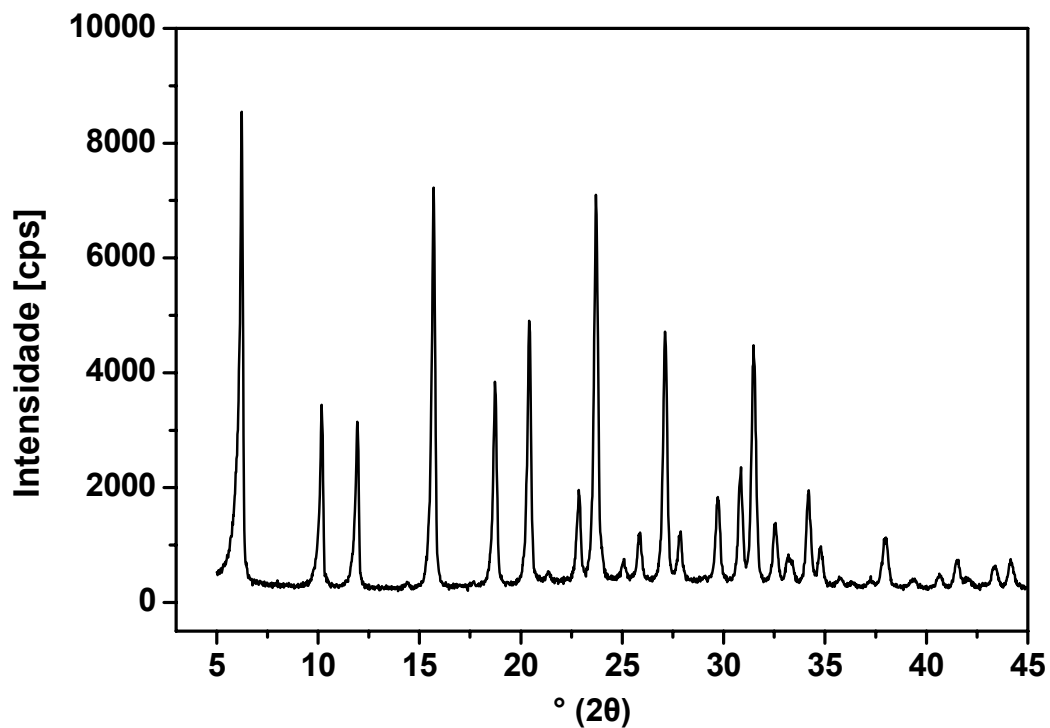


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X da zeólita NaUSY

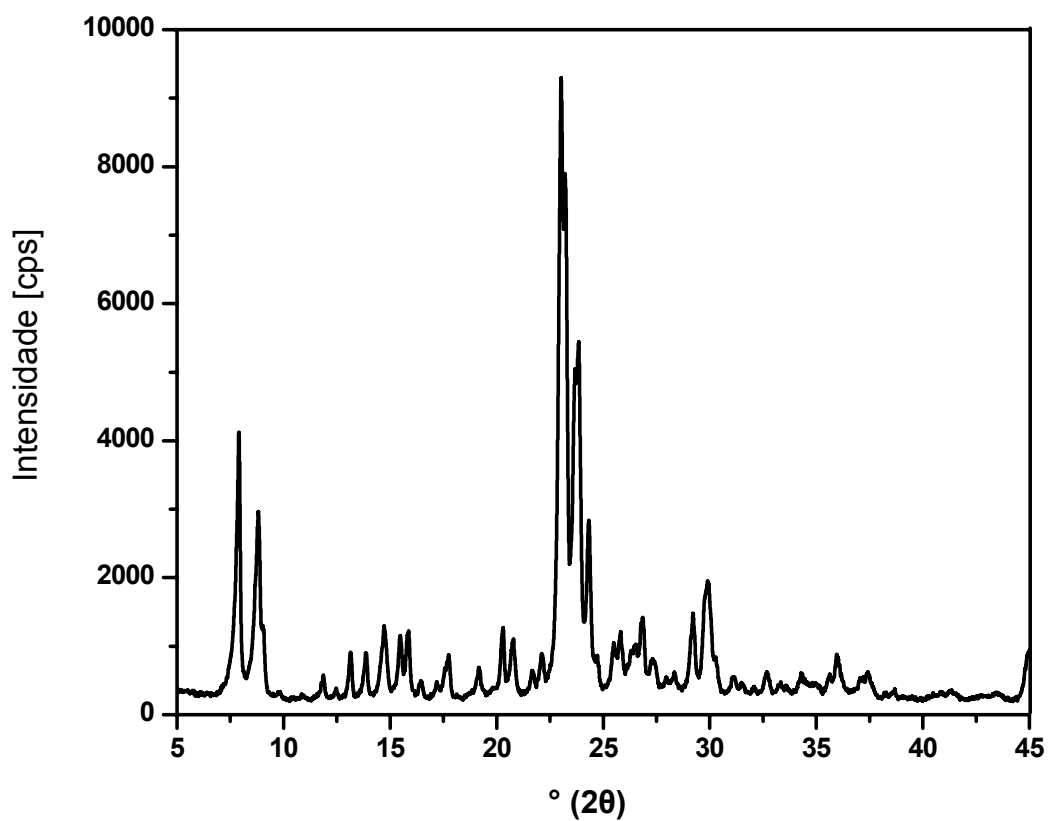


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X da zeólita NaZSM-5

4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são apresentadas imagens dos cristais das zeólitas NaUSY e NaZSM-5, respectivamente, as quais foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As ampliações foram escolhidas de forma a obter imagens representativas da distribuição e do tamanho dos cristais

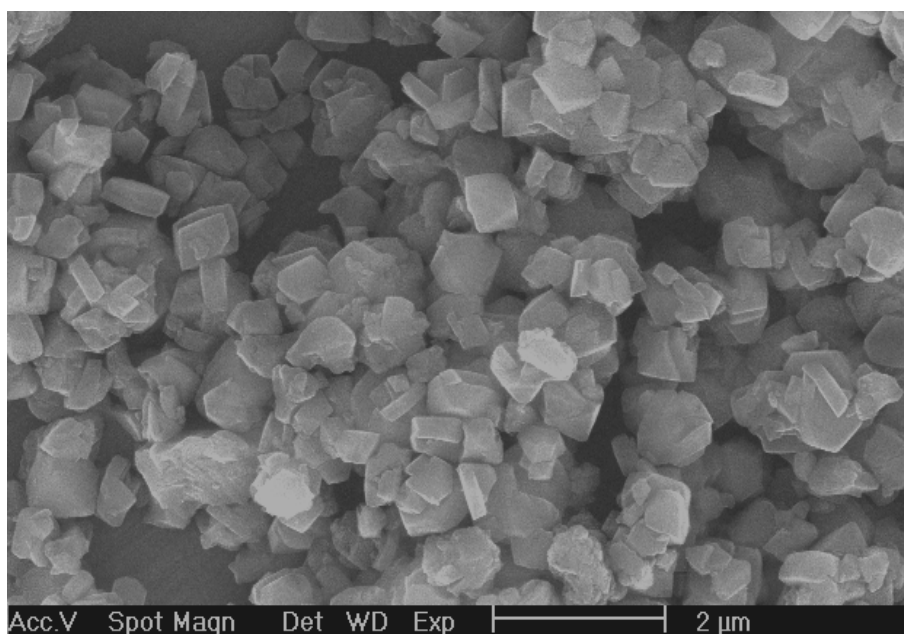


Figura 4.3 – Micrografia da zeólita NaUSY (ampliação 10000 X)

As micrografias das zeólitas NaUSY e NaZSM-5 apresentam-se como cristais isolados com forma de prismas irregulares.

Os cristais da zeólita NaUSY apresentaram de forma geral, uma distribuição mais homogênea em relação ao tamanho dos cristais, que variou entre 0,5 a 1 µm. A zeólita NaZSM-5 apresenta cristais com tamanhos bem diferentes, de comprimentos variando entre 2 e 4 µm.

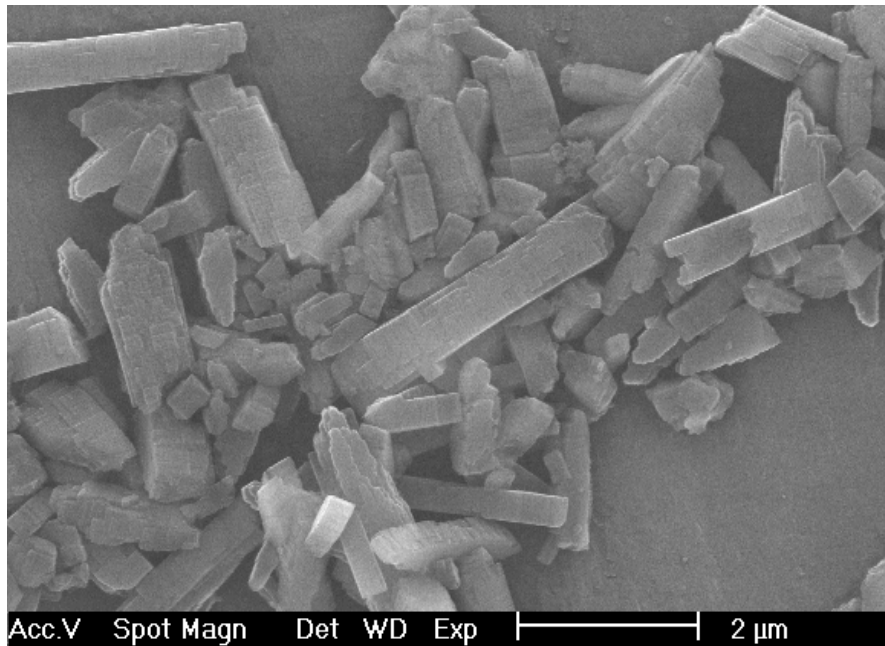


Figura 4.4 – Micrografia da zeólita NaZSM-5 (ampliação 10000 X).

4.1.4 – Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

Na Figura 4.5 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas NaUSY e NaZSM-5. Como se pode observar ambas as isotermas possuem o mesmo formato, o que segundo a classificação de Brunauer, Emmett e Teller, são isotermas do tipo I, características de sólidos microporosos (Lippens e Bôer, 1965).

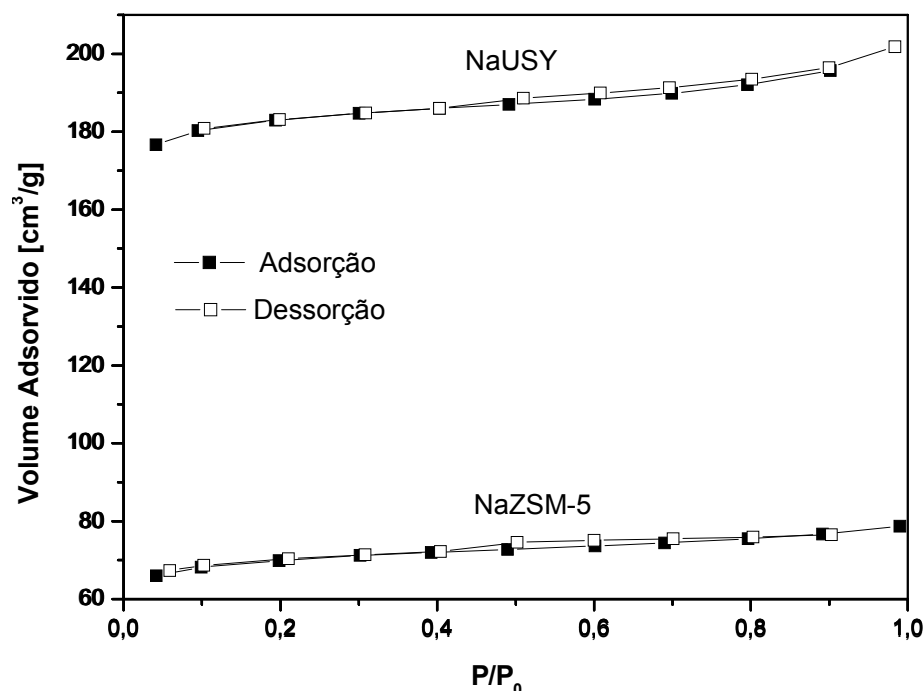


Figura 4.5 – Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ da zeólita NaZSM-5 e NaUSY

Com a finalidade de se obter dados referenciais, a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio possibilitou a determinação da área superficial específica (S_{BET}) das zeólitas (Tabela 4.2) utilizando-se o método de BET (Brunauer et al. 1938).

Os dados de adsorção de N₂ tratados de acordo com o método t-plot, (Lippens e Bôer, 1965) forneceu valores para o volume de microporos (V_{mic}), a área externa (S_{ext}) e a área de microporos (S_{mic}) dessas zeólitas. Esses dados se apresentam na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Características texturais das zeólitas NaUSY e NaZSM-5.

Amostra	S_{BET}	S_{ex} (m ² . g ⁻¹)	S_{mic}	V_{mic} (cm ³ .g ⁻¹)
NaUSY	551,9	22,85	529,1	0,2725
NaZSM-5	212,8	41,96	170,8	0,0894

S_{BET} – Área Superficial Específica, S_{ex} – Área Superficial Externa, S_{mic} – Área de Microporos e V_{mic} – Volume Microporos.

4.2 – Catalisadores preparados por Troca Iônica

4.2.1 – Catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5

4.2.1.1 – Análise Química

Os catalisadores contendo cátions Cu^{2+} compensando a carga negativa das zeólitas foram preparados a partir de precursoras na forma sódica, NaUSY (Si/Al = 3,4) e NaZSM-5 (Si/Al =12,8). Para se obter diferentes teores do metal intercambiado na zeólita foi variado o número de trocas e a concentração da solução de cobre utilizada.

Na Tabela 4.3 estão resumidas as condições de preparação dos catalisadores, o teor de cobre e os valores da relação Cu/Al, que foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

Tabela 4.3 – Condições de preparação e composição dos catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5

Amostra	Trocas/tempo ^a	Concentração (mol/L)	pH		Cu/Al ^b	% Cu (m/m)
			Inicial	Final		
Cu(6,5)-NaUSY	1/8h	0,015	5,6	5,1	0,28	6,5
Cu(8,9)-NaUSY	2/8h	0,015	5,6	5,1 ^c	0,38	8,9
Cu(4,5)-NaUSY	1/24h	0,5	3,3	3,8	0,20	4,5
Cu(4,3)-NaZSM-5	1/24h	0,5	3,3	3,5	0,57	4,3

^a trocas realizadas a temperatura ambiente, ^b relação molar, ^c medido na última troca

Os dados obtidos revelam que o aumento do número de trocas conduz a um aumento do teor de metal, como pode ser observado no catalisador preparado através de duas trocas consecutivas, o qual apresentou um teor de metal maior quando comparado aos catalisadores preparados em uma única etapa.

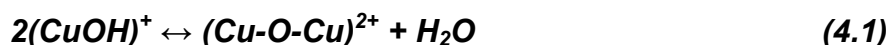
As concentrações das espécies de cobre presentes em solução ($(\text{CuOH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e Cu^{2+}) variam com o pH, como pode ser observado na Figura 2.6. Em pH 5,6, a concentração das espécies de cobre em equilíbrio na solução é de aproximadamente 97% de íons Cu^{2+} , a concentração da espécie $(\text{CuOH})^+$ é bem

menor que a dos íons Cu^{2+} , enquanto que a concentração das espécies $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ é próxima de zero. Com isso nos catalisadores preparados por troca em solução aquosa neste pH espécies Cu^{2+} são espécies predominantes.

Como o valor do pH da solução de acetato de cobre diminuiu ao final da troca iônica, pode-se concluir que hidroxilas foram consumidas na hidrólise do cátion dando origem à espécie $(\text{CuOH})^+$, que pode compensar carga na zeólita ou à formação de precipitado $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e, como consequência, a solução torna-se mais ácida (Bell, 1997 e Dossi et al. 1999).

Para os catalisadores preparados por troca em solução aquosa em pH mais baixo (3,3), provavelmente, a predominância de apenas espécies Cu^{2+} foi favorecida.

Durante a ativação destes catalisadores, as espécies $(\text{CuOH})^+$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ podem levar à formação do oxocátion, $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$, e de óxido de cobre, CuO , respectivamente, processo esse que ocorre segundo as equações 4.1 e 4.2 (Batista, 2002). A presença ou não de óxido de cobre foi verificado nas amostras Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5 através de técnicas de caracterização como RTP- H_2 e o ERD-UV as quais serão comentadas posteriormente.



Na Tabela 4.3 se observa, também, que a relação molar encontrada para o metal e o alumínio variou de 0,20 a 0,38 para catalisadores Cu-NaUSY e para o catalisador Cu-NaZSM-5 este valor foi de 0,57. Considerando que uma troca total dos cátions Na^+ pelo Cu^{2+} , apresenta uma relação molar (Cu^{2+}/Al) igual a 0,5, pode-se ressaltar que na estrutura MFI (ZSM-5) os íons Na^+ foram substituídos totalmente por íons Cu^{2+} , já para a estrutura FAU (USY) nem toda a carga eletrônica negativa foi compensada pelo metal.

4.2.1.2 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP- H_2)

Os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5, contendo diferentes teores de metal, são mostrados na Figura 4.6.

A redução do óxido de cobre ocorre em um passo de acordo com equação 4.5:

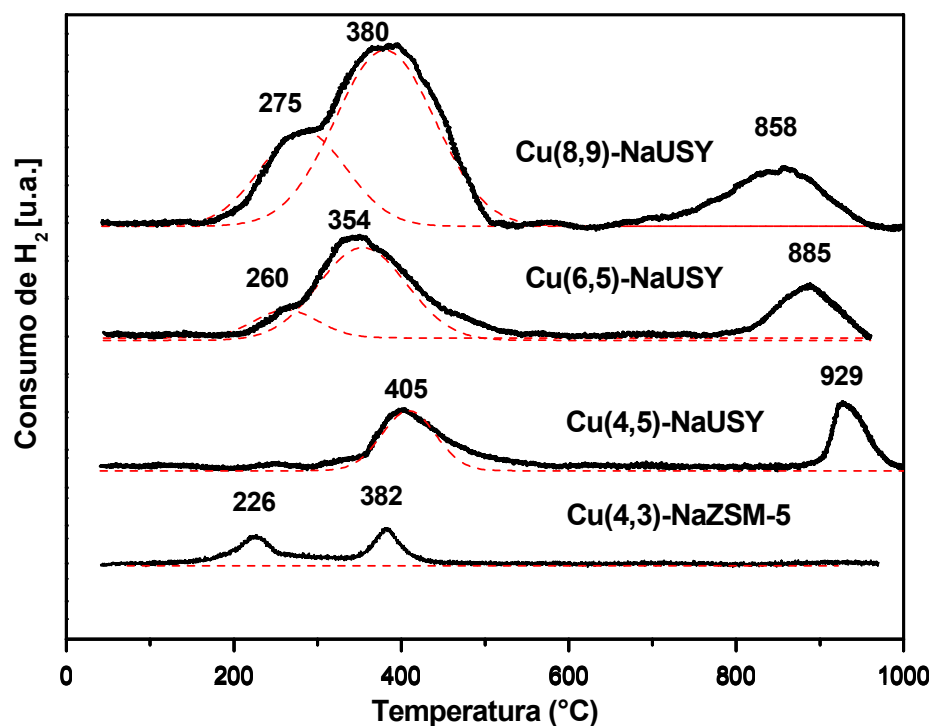


Figura 4.6 – Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5.

Levando em consideração a discussão feita sobre o intervalo de temperatura de redução das diferentes espécies de cobre (CuO , $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$, Cu^{2+} , Cu^+), e os locais onde elas estão intercambiadas nas amostras $\text{Cu}(x)\text{-NaUSY}$ (seção 2.7) é possível fazer a seguinte avaliação dos perfis obtidos para as amostras preparadas.

Os picos de redução apresentados na Figura 4.6 podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo observado entre 200 e 500°C deve incluir à redução de Cu^{2+} a Cu^+ em sítios de compensação de carga em diferentes posições da zeólita, o segundo grupo em temperaturas maiores que 700°C deve relacionar-se à redução de Cu^+ a Cu^0 . Entretanto devido ao menor consumo de hidrogênio neste segundo pico, quando comparado ao conjunto de picos do primeiro grupo, leva a considerar que uma apreciável quantidade de hidrogênio foi consumida na redução

de espécies Cu^{2+} do óxido de cobre formado no tratamento térmico, distribuídos em diferentes posições na zeólita USY.

Deve levar-se em consideração, também, que entre 200 e 500°C poderá estar ocorrendo à redução dos íons Cu^{2+} compensadores de carga, íons Cu^{2+} em óxido de cobre e de íons Cu^{2+} na espécie $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$. A presença dessa espécie nas amostras estudadas se justifica pela presença das espécies precursoras $(\text{CuOH})^+$, e $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ que foram previstas devido à diminuição do pH como discutido no item 4.2.1.1. Além do que os picos apresentaram-se mais alargados (Berthomieu et al. 2006 e Richter et al., 2007).

Também é possível observar, na Figura 4.6, que à medida que o teor de Cu diminui na amostra Cu(x)-NaUSY, diminui também a intensidade dos picos e o consumo de hidrogênio relacionado à redução de Cu^{2+} em óxido de cobre, demonstrando que a maior parte do Cu^{2+} presente nas amostras de menores teores se encontra compensando carga na zeólita como na amostra Cu(4,5)-NaUSY.

Os picos de redução apresentados na Figura 4.6, correspondentes a amostra Cu-NaZSM-5, foram atribuídos à redução da espécie Cu^{2+} a Cu^+ compensando carga na zeólita, e à redução desta última espécie a Cu^0 (Abreu et al. 1997 e Delahay et al. 1997).

A comparação dos perfis de RTP- H_2 dos catalisadores Cu-NaZSM-5 e Cu-NaUSY mostram que a redução total de íons Cu^{2+} a Cu^0 nos catalisadores Cu-NaZSM-5 ocorre a temperaturas menores com uma diferença de aproximadamente 400°C nos picos referentes à redução de $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ em relação aos catalisadores Cu-NaUSY. Esta diferença na redutibilidade deve estar relacionada à particularidade da zeólita Y apresentar posições de sítios compensadores de carga de difícil acesso o que dificulta a redutibilidade do cátion compensador (Ribeiro et al. 2007).

4.2.1.3 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)

Na Figura 4.7 são apresentados os espectros obtidos por reflectância difusa na região do ultravioleta para as amostras Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5.

Como se observa nesta figura, tanto as amostras Cu-NaUSY quanto as amostras Cu-NaZSM-5 apresentaram bandas de absorção em torno de 220 nm, entre 233 e 254 nm e ainda entre 600 e 800 nm. As bandas de absorção em torno de 220 nm estão relacionadas, também, à unidade estrutural Al-O da zeólita, a qual possui baixa intensidade, como pode ser observado nos espectros das zeólitas precursoras (Teraoka et al. 2000).

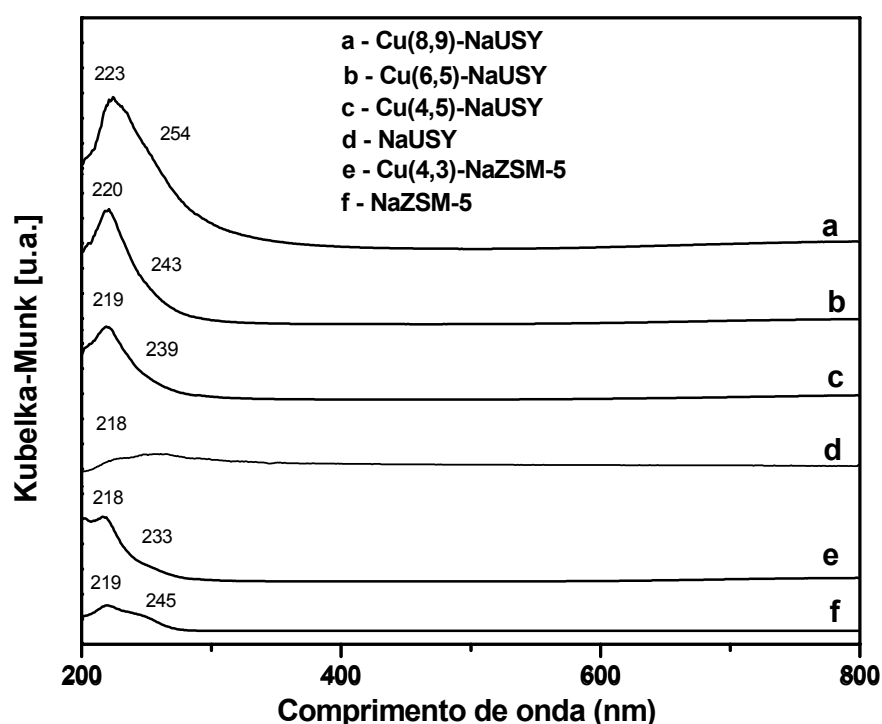


Figura 4.7 – Espectros de EDR-UV das zeólitas Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5.

As bandas observadas no intervalo entre 218 e 254 nm na Figura 4.7, nas amostras preparadas, aumentam de intensidade de acordo com o aumento do teor de cobre presente, indicando que esta banda, também está relacionada à ligação do cobre com o oxigênio da estrutura zeolítica. Esta afirmação está de acordo com Kieger et al. (1999) e Teraoka et al. (2000) os quais atribuem essas bandas à transferência de carga do ligante para o metal ($O \rightarrow Cu^{+2}$), independente da simetria apresentada pelo Cu^{+2} .

As bandas de absorção observadas entre 600 e 800 nm, são bandas características de cátions Cu^{2+} em coordenação hexagonal com átomos de oxigênio (Carvalho et al. 2000).

A presença de complexos de cobre (Cu-O-Cu)²⁺ em Cu-ZSM-5 que apresentam bandas características em comprimentos de onda que variam de 440 a 550 nm não foi observada nestas amostras (Yashnik et al. 2005 e Carvalho et al. 2000).

4.2.2 – Catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5

4.2.2.1 – Análise Química

Os catalisadores contendo Co²⁺ compensando a carga negativa da zeólita foram preparados a partir das zeólitas na forma sódica. Com a finalidade de se obter diferentes conteúdos de metal no sólido, variou-se o tempo, o número de trocas ou a concentração da solução. Na Tabela 4.4 são resumidas as condições de preparação desses catalisadores e, também, o teor de cobalto presente nas amostras determinado através de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

Tabela 4.4 – Condições de preparação e composição dos catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5.

Amostra	Trocas/tempo ^a	Concentração	pH		% Co (m/m)	Co/Al ^b
			Inicial	Final		
Co(7,6)-NaUSY	1/8h	0,015	6,1	5,2	7,6	0,35
Co(13,6)-NaUSY	2/8h	0,015	6,2	5,4	13,6	0,67
Co(9,0)-NaUSY	1/16h	0,015	6,7	5,3	9,0	0,42
Co(6,5)-NaZSM-5	1/24h	0,5	6,5	5,3	6,5	1,04

^a trocas realizadas a 80 °C, ^b relação molar.

Similar ao comportamento dos catalisadores a base de cobre os catalisadores a base de cobalto apresentaram, durante o processo de troca iônica, uma diminuição do pH como pode ser observado na Tabela 4.4, o qual, pode ser atribuído à formação de espécies (CoOH)⁺ ou à precipitação de Co(OH)₂. Essas espécies após tratamento térmico podem ser convertidas em espécies óxidas segundo as equações 4.6 e 4.7 (Armor, 1995):



Na Tabela 4.4 observa-se que o teor de cobalto (%Co), variou com o aumento do número de trocas iônicas e mais moderadamente com o tempo de troca utilizado na sua preparação.

Se a carga negativa da estrutura da zeólita estivesse sendo compensada somente por espécies Co^{2+} , a relação Co/Al na situação total de troca deveria ser igual a 0,5. Valores inferiores a este são observados para os catalisadores Co(7,6)-NaUSY e Co(9,0)-NaUSY. Para os demais catalisadores apresentados na Tabela 4.4, esta relação foi superior a 0,5 chegando a 1 no catalisador Co(6,5)-NaZSM-5 sugerindo a presença de outras espécies de cobalto, como por exemplo, óxidos ou oxocátions $(\text{Co-O-Co})^{2+}$ (Fierro et al. 1996).

Os catalisadores Co-NaUSY com altos teores de metal ($\text{Co/Al} > 0,5$) quando calcinados, apresentam espécies Co_3O_4 e $(\text{Co-O-Co})^{2+}$, além das espécies Co^{2+} em sítios de compensação de carga (Fierro et al. 1996).

4.2.2.2 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP- H_2)

Os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores Co-NaUSY e do catalisador Co-NaZSM-5 contendo diferentes teores de cobalto, são apresentados na Figura 4.8. Nesta Figura a ocorrência de picos largos indica a existência de espécies que se reduzem em temperaturas próximas ou em diferentes posições da zeólita (Liotta et al. 2004).

As reações de redução das possíveis espécies de cobalto existentes nos catalisadores estão demonstradas abaixo:



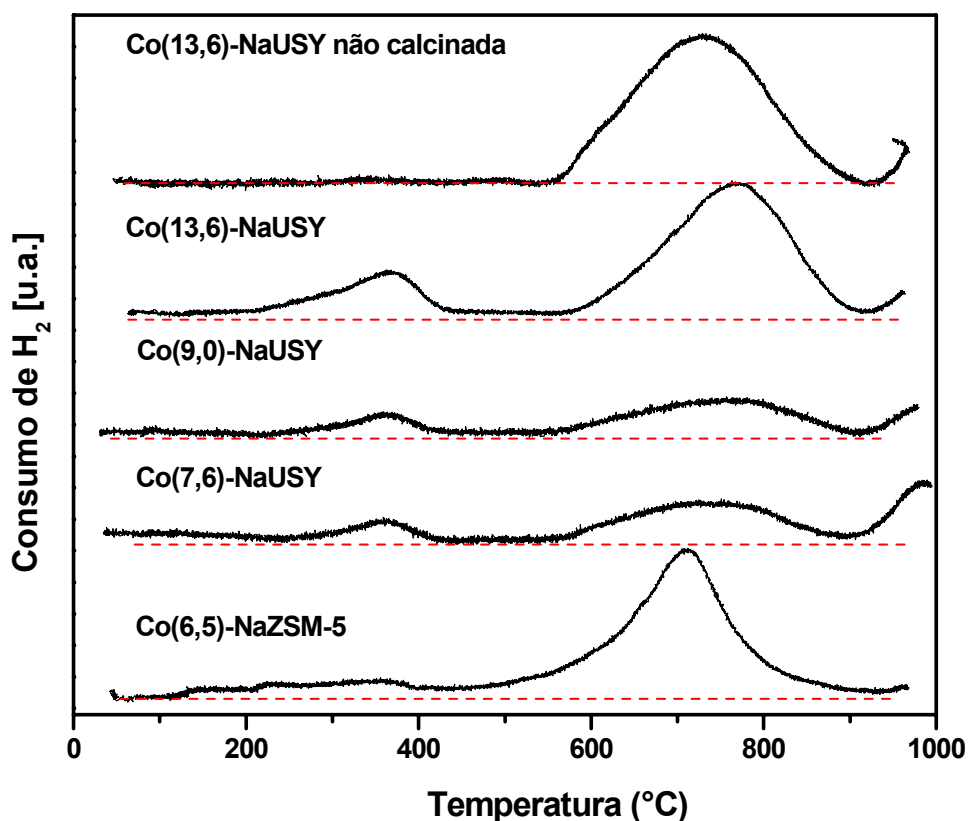


Figura 4.8 – Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5.

O pico mais pronunciado, em torno de 700°C, nos perfis de RTP-H₂ das amostras Co-NaUSY e Co-NaZSM-5 foi atribuído à redução de íons Co²⁺ a Co⁰ em sítios de compensação de carga na zeólita (Pieterse et al. 2002). Como se observa na Figura 4.8 a redução desse cátion se estende de 500 a 900°C (Jong e Cheng, 1995 e Fernandes, 2005).

Os picos de redução observados no intervalo de temperatura de 200 a 400°C, tanto nos perfis de redução dos catalisadores Co-NaUSY quanto nos perfis dos catalisadores Co-NaZSM-5 são atribuídos à redução de espécies Co²⁺ ou Co³⁺ a Co⁰ presentes no óxido Co₃O₄, porém se pode notar que o consumo de hidrogênio é bem maior na redução de cátions Co²⁺ intercambiados em todos os catalisadores analisados. Segundo Wang *et al.* (2000), em temperaturas próximas a 290 °C pode ocorrer, também, a redução a Co⁰ do complexo [Co-O-Co]²⁺ em sítios de compensação de carga na zeólita

O consumo de hidrogênio que se verifica em temperaturas maiores que 900 °C (Figura 4.8) pode ser relacionado à redução de íons Co²⁺ a Co⁰ com um alto

número de ligações O→Al, assim como as observadas na fase CoAl_2O_4 , a cobalto metálico. (Liotta et al., 2004)

4.2.2.3 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)

As análises por espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta foram realizadas nas amostras Co-NaUSY e Co-NaZSM-5 e seus espectros são apresentados na Figura 4.9.

A presença de quatro bandas de absorção nos catalisadores Co/ZSM-5 preparados por troca iônica foram constatadas (Fernandes, 2005). As bandas próximas 230nm foram designadas às ligações O→Al da zeólita, ou seja, transições eletrônicas da estrutura zeolítica (Santos, 2000). A segunda banda foi observada entre 255 e 315nm e atribuída a íons Co^{2+} em coordenação tetraédrica (Nigro et al. 2001), já a banda encontrada em torno de 389 nm foi atribuída a íons Co^{3+} em geometria octaedral em Co_3O_4 (Imai et al. 2005, Cruz et al. 1998 e Buosi et al. 2005), e, por último, a banda entre 500-700 nm foi atribuída a íons Co^{2+} coordenados tetraedricamente com átomos de oxigênio da estrutura zeolítica (Fernandes, 2005).

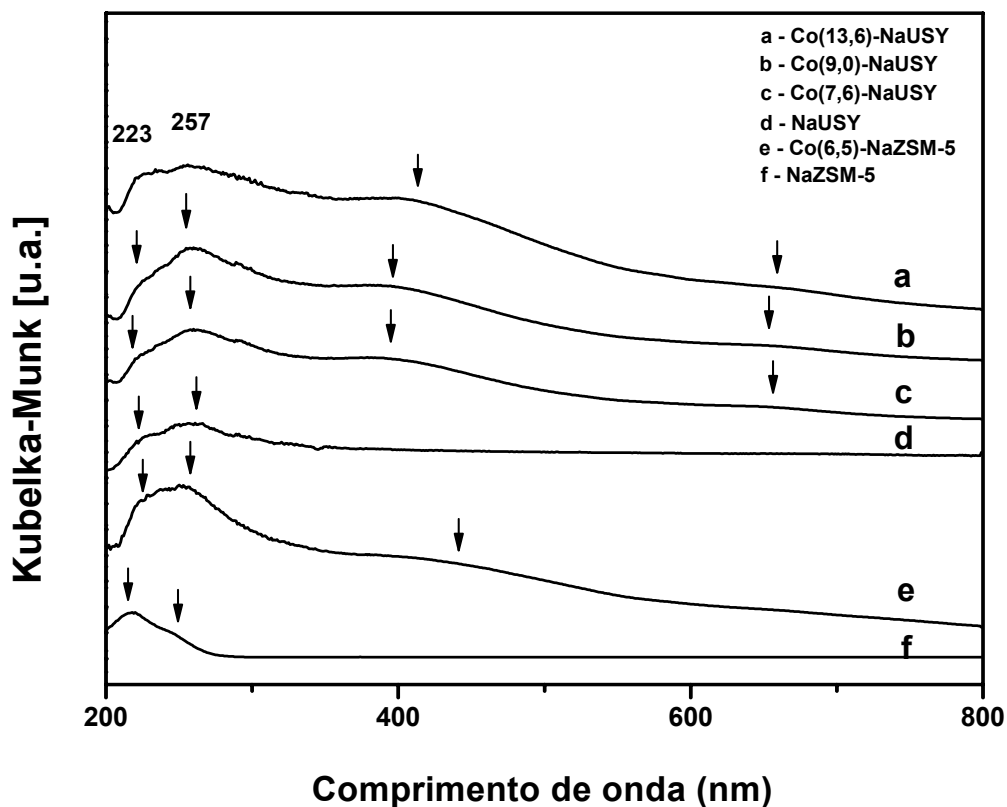


Figura 4.9 – Espectros de EDR-UV das zeólitas Co-NaUSY e Co-NaZSM-5.

Os resultados de EDR-UV apresentados na Figura 4.9 complementam os resultados obtidos nas análises de RTP-H₂ das amostras calcinadas, após troca iônica, onde todas apresentaram picos de redução atribuídos à presença de Co²⁺ em sítios de compensação de carga e picos característicos de espécies de óxido de cobalto que se formaram durante o processo de tratamento térmico formado por espécies de cobalto com diferentes estados de oxidação (Co³⁺ e Co²⁺).

É provável que espécies Co³⁺ de Co₃O₄, e CoO(OH), são formadas durante a ativação de catalisador pela oxidação de Co(OH)₂ precipitado nos canais da zeólita e, também, pela oxidação parcial do cátion compensador de carga Co²⁺.

4.3 – Catalisadores preparados pelo Método de Impregnação

4.3.1 – Catalisadores OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5

4.3.1.1 – Análise Química

O teor de cobre suportado nos catalisadores HUSY e HZSM-5 foi determinado através de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4.5. A partir desses dados foi possível determinar os valores da relação Cu/Al para os catalisadores preparados podendo observar que esta relação ficou entre 0,30 e 0,93, valores estes próximos aos valores nominais pré - estabelecidos (Figura 4.5).

Tabela 4.5 – Relação Cu/Al e teor de cobre para os catalisadores OxCu/HUSY.

Catalisadores	Cu/Al ^a	Cu/Al ^b	% Cu (m/m) ^c
OxCu(6,4)/HUSY	0,25	0,29	6,4
OxCu(11,3)/HUSY	0,50	0,51	11,3
OxCu(16,2)/HUSY	0,75	0,78	16,2
OxCu(6,9)/HZSM-5	0,75	0,93	6,9

^a relação nominal, ^b relação molar, ^c teor de metal na amostra obtido por EAA.

4.3.1.2 – Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos suportes (HUSY e HZSM-5) e das amostras contendo óxido de cobre são apresentados na Figura 4.10 e na Figura 4.11, respectivamente. O óxido de cobre (CuO) tem picos de difração intensos observados em $2\theta = 35,42^\circ$, $35,54^\circ$, $38,71^\circ$, $38,90^\circ$ e $48,72^\circ$ (JCPDS, 1994). Nos espectros dessas Figuras é possível observar, também o difratograma típico da estrutura FAU (HUSY) e da MFI (HZSM-5), o qual confirma que a impregnação e o tratamento térmico não causaram danos a estrutura dessas zeólitas.

Nos difratogramas dos catalisadores OxCu(6,4)/HUSY e OxCu(11,3)/HUSY (Figura 4.10) e OxCu(6,9)/HZSM-5 (Figura 4.11) foram observados apenas os picos de difração correspondentes as reflexões da estrutura zeolítica. A ausência de picos de difração do óxido de cobre suportados nos catalisadores deve estar relacionada ao seu baixo teor na amostra e/ou à sua alta dispersão no suporte ou ainda pequeno tamanho de cristalito, características essas que os tornam amorfos à difração de raios X (Imai et al. 2005). Entretanto, os picos de difração do CuO cristalino foram observados no difratograma do catalisador OxCu(16,2)/HUSY em $2\theta = 35,54^\circ$ e $38,71^\circ$ (Figura 4.10), os que se justificam devido ao alto teor desse óxido na amostra.

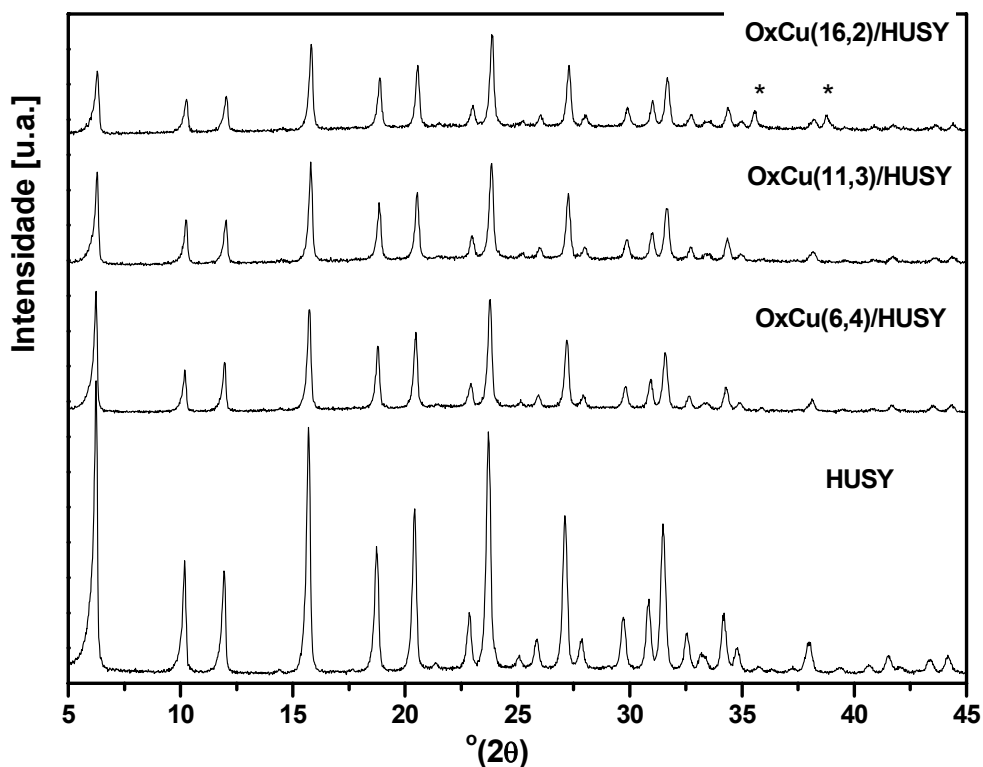


Figura 4.10 – Difratogramas de raios X das amostras HUSY e OxCu/HUSY onde CuO é identificado por (*).

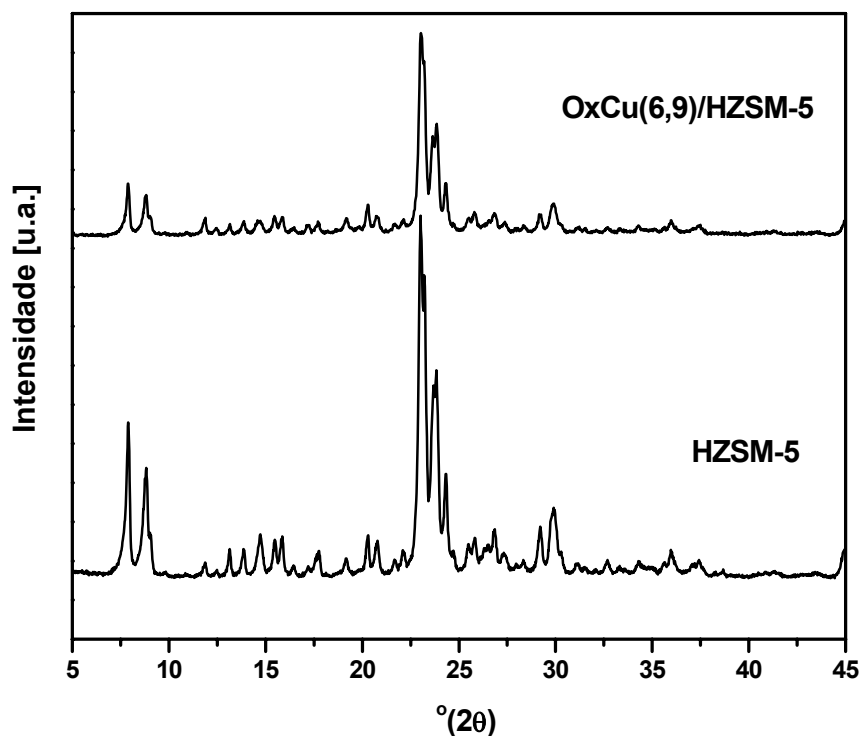


Figura 4.11 – Difratogramas de raios X das amostras HZSM-5 e OxCu/HZSM-5.

4.3.1.3 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂)

Os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5, contendo diferentes teores de metal, são apresentados na Figura 4.12. Nesta Figura ao analisarmos os perfis de redução observa-se que, para todos os catalisadores preparados os picos relacionados à redução do óxido de cobre ocorreram em temperaturas menores que 400°C.

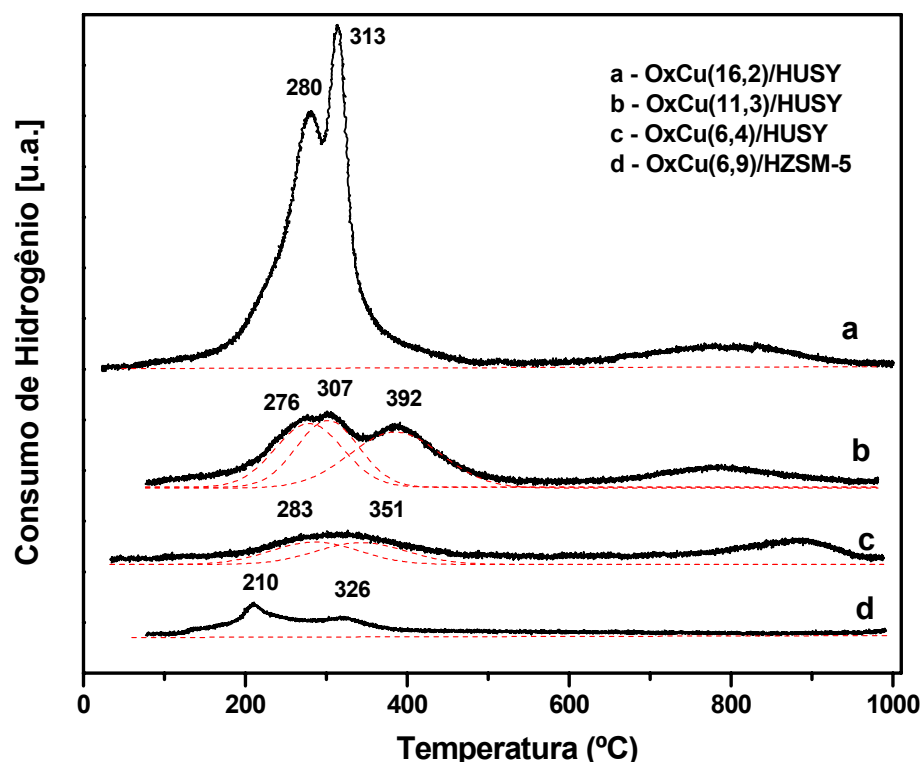


Figura 4.12 – Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores OxCu/HUSY.

Conforme já discutido no item 4.2.1.2 os picos de redução apresentados na Figura 5.12 podem ser divididos em dois grupos de picos. O primeiro grupo observado entre 200 e 400°C deve incluir a redução de espécies Cu²⁺ em sítios de compensação de carga em diferentes posições da zeólita a Cu⁺, e a redução de espécies Cu²⁺ em óxido do cobre (CuO) e em espécies (Cu-O-Cu)²⁺ a Cu⁰, o segundo grupo de picos, observado em temperaturas próximas a 700°C deve relacionar-se à redução de Cu⁺ a Cu⁰, em sítios de compensação (Richter et al. 2007). Entretanto devido ao consumo de hidrogênio no primeiro grupo de picos ser bem maior que no segundo, pode-se considerar que o óxido de cobre é a espécie mais abundante nas amostras OxCu(16,4)/HUSY e OxCu(11,3)/HUSY.

A amostra de menor teor de óxido de cobre suportado em HUSY, curva c na Figura 4.12, não apresenta picos de consumo de hidrogênio bem definidos, porém, se pode observar no perfil de redução desse catalisador, também, a presença de dois grupos de picos, íons Cu⁺ estão se reduzindo a temperatura próxima a 900°C a cobre metálico, a redução desses íons no segundo grupo de picos leva a dedução de que íons Cu²⁺ em sítios de compensação de carga podem estar se reduzido a temperatura em torno de 283°C juntamente com outras espécies

Cu^{2+} que se reduzem também neste intervalo de temperatura como, por exemplo, o óxido de cobre.

4.3.1.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)

Na Figura 4.13 são apresentados os espectros obtidos por reflectância difusa na região do ultravioleta para as amostras OxCu/HUSY e OxCu/ZSM-5.

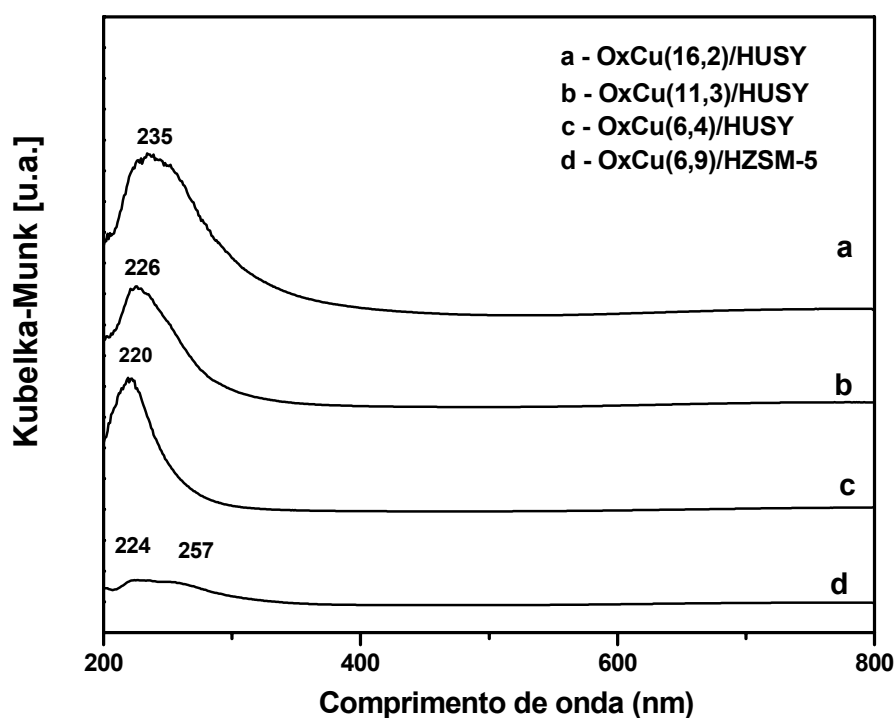


Figura 4.13 – Espectros de EDR-UV-VIS das zeólitas OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5.

Como se pode observar, as amostras OxCu(x)/HUSY apresentaram bandas de absorção na região de 220 e 300 nm e, também, entre 600 e 800 nm.

As bandas na faixa de 220 nm e 235 nm, presentes nas amostras OxCu(x)/HUSY correspondem à transferência de carga entre íons Cu^{2+} e os oxigênios superficiais da estrutura. A amostra OxCu(6,9)/HZSM-5 apresentou bandas em torno de 224, 257, 300 e entre 650 e 850 nm. A primeira banda, presente nessa amostra representa a unidade estrutural Al-O da zeólita, ou seja, está

relacionada com o suporte e não tem qualquer relação com as espécies de cobre (Teraoka et al. 2000). A banda em 257 nm é atribuída a espécies Cu^{2+} interagindo com o oxigênio da estrutura zeolítica (Moretti et al. 1999). Em bandas ao redor 300 nm é observado a ocorrência de transferência de carga do ligante para o cluster de óxido de cobre $[\text{Cu-O-Cu}]_n$ (Yashnik et al. 2005).

A banda observada entre 600 e 800 nm, para as amostras, é atribuída à transição d-d do CuO em geometria octaédrica formando complexos hexahidratados. (Kieger et al. (1999); Yashnik et al. (2005); Itho et al.(1994); Millar et al. 1999)).

4.3.2 – Catalisadores OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5

4.3.2.1 – Análise Química

O teor de cobalto presente nos catalisadores OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5 foi determinado através de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6. A partir do teor de cobalto e alumínio foi possível calcular o valor da relação Co/Al para cada catalisador, como se pode observar esta relação se encontra na faixa de 0,28 a 0,88 os quais são condizentes com as relações nominais utilizadas na sua preparação (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Relação Co/Al e teor de cobalto para os catalisadores OxCo/HUSY.

Catalisadores	Co/Al ^a	Co/Al ^b	% Co (m/m) ^c
OxCo(6,0)/HUSY	0,25	0,28	6,0
OxCo(10,5)/HUSY	0,5	0,49	10,5
OxCo(15,2)/HUSY	0,75	0,70	15,2
OxCo(5,9)/HZSM-5	0,75	0,88	5,9

^a relação nominal, ^b relação molar; ^c teor de metal na amostra obtido por EAA.

4.3.2.2 – Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos suportes e dos catalisadores a base de óxido de cobalto suportado sobre zeólitas HUSY e HZSM-5 são apresentados na Figura 4.14 e na Figura 4.15, respectivamente.

Os picos atribuídos ao óxido de cobalto (Co_3O_4) poderiam ser confundidos com os picos do CoAl_2O_4 ($2\theta = 31^\circ, 37^\circ$ e 65°), devido à proximidade dos principais picos de difração (JCPDS, 1994). Para o catalisador OxCo(15,2)/HUSY o pico em $2\theta = 45^\circ$ sustenta a idéia da presença de Co_3O_4 , complementando os resultados de RTP- H_2 . Para os demais catalisadores os picos dos óxidos de cobalto não aparecem no difratograma.

A ausência de picos de difração, característicos do óxido de cobalto nas amostras OxCo(10,5)/HUSY, OxCo(6,0)/HUSY e OxCo(5,9)/HZSM-5 deve estar relacionada à sua alta dispersão e/ou ao pequeno tamanho de cristalito, características essas que os tornam amorfos à difração de raios X (Imai et al. 2005).

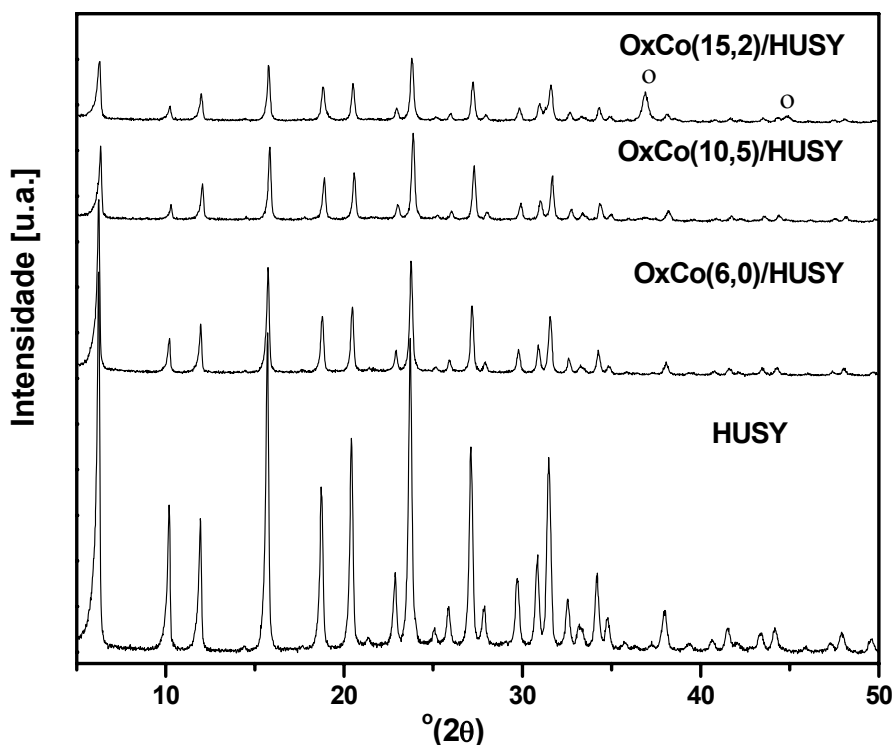


Figura 4.14 – Difratogramas de raios X das amostras HUSY e OxCo/HUSY. Os picos do Co_3O_4 são marcados com (o)

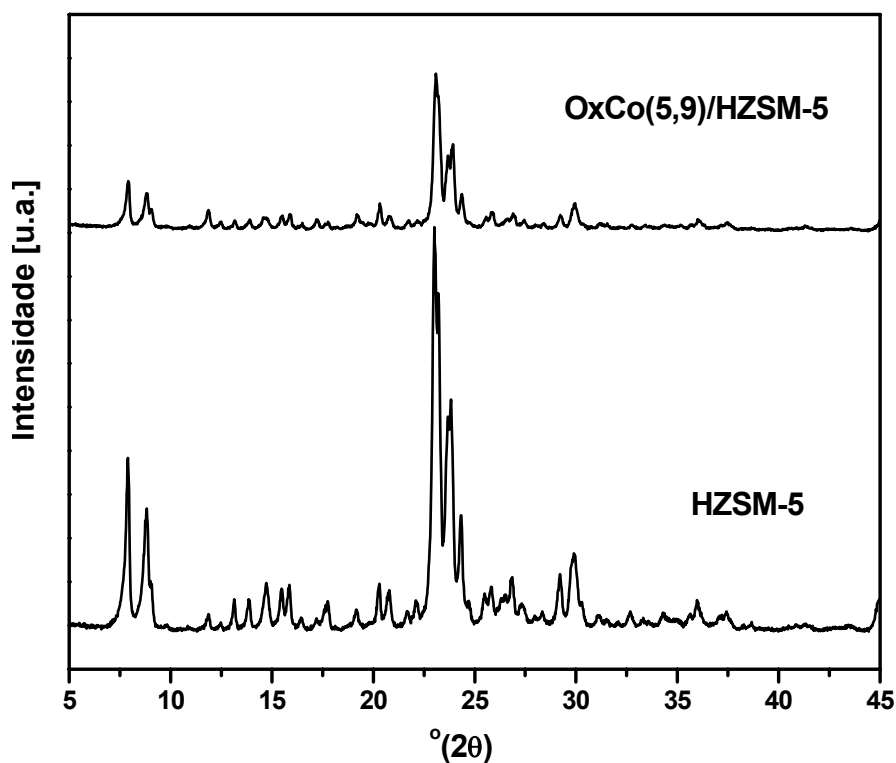


Figura 4.15 – Difratomogramas de raios X das amostras HZSM-5 e OxCo/HZSM-5.

4.3.2.3 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂)

Os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores OxCo/HUSY, contendo diferentes teores de metal, estão representados na Figura 4.16. Através desta Figura observa-se a existência de picos de consumo de hidrogênio para todas as amostras preparadas.

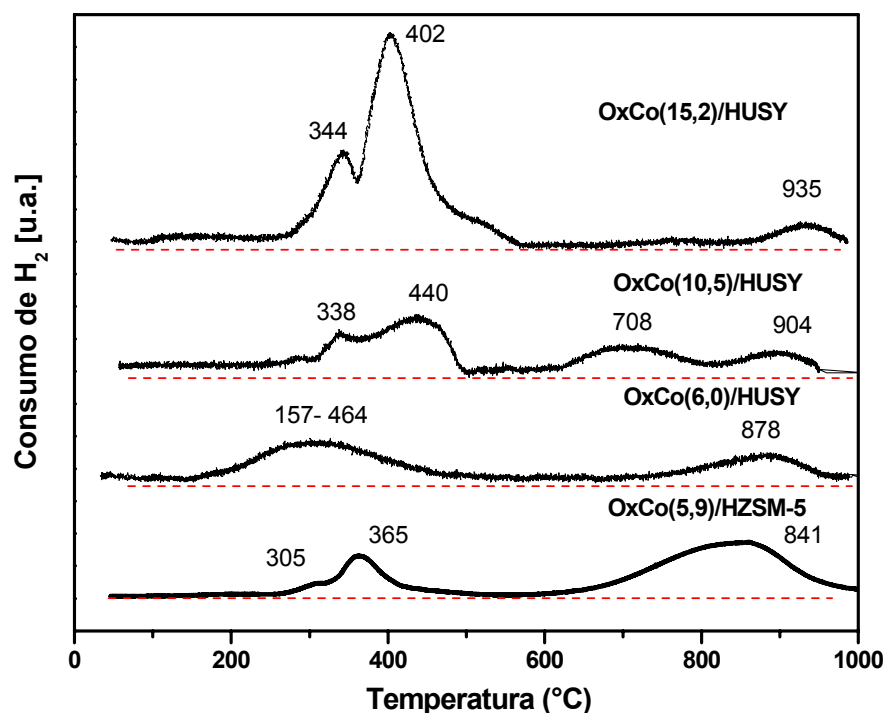


Figura 4.16 – Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5

Os óxidos de cobalto na forma Co_3O_4 e CoO se reduzem no mesmo intervalo de temperatura, entre 200 e 450°C, não sendo possível diferenciá-los (Liotta et al. 2004). Dessa maneira, o perfil de RTP-H₂ das amostras OxCo(x)/HUSY (Figura 4.16) apresentam picos de consumo de hidrogênio, entre 200 e 440 °C, os quais se relacionam à redução de Co^{3+} a Co^{2+} em Co_3O_4 e à redução de Co^{2+} a Co^0 em CoO (Jong e Cheng, 1995 e Tang et al. 2004). Picos de consumo de hidrogênio em temperaturas mais altas que 700°C, observados em todas as amostras OxCo(x)/HUSY, indicam a presença de cátions Co^{2+} em sítios de compensação de carga. Segundo Wang *et al.* (2000), em temperaturas próximas a 290 °C pode ocorrer, também, a redução a Co^0 do complexo $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$ em sítios de compensação de carga na zeólita.

O catalisador OxCo(5,9)/HZSM-5 mostrou três picos de redução, o primeiro referente à redução parcial de Co_3O_4 a CoO e o segundo a redução total de CoO a Co^0 (Ciambelli *et al.* 2000). Nesta amostra é possível observar também, a presença de cátions Co^{2+} compensando carga na zeólita, pois, a sua redução ocorre em temperaturas mais altas que 700 °C, observada na Figura 4.16.

4.3.2.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (ERD-UV)

Na Figura 4.17 são apresentados os espectros obtidos por reflectância difusa na região do ultravioleta para as amostras OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5. Como se observa nessa Figura, os catalisadores apresentaram bandas nos intervalos de 200-218 nm, 260-300 nm e de 500 a 700 nm. A primeira banda é atribuída a transições eletrônicas da estrutura da zeólita (Santos, 2000). A segunda observada entre 260 e 300 nm é designada a íons Co^{2+} em coordenação tetraédrica (Nigro et al. 2001). A terceira observada entre 360-500 nm é característica de íons Co^{3+} em geometria octaédrica. Íons Co^{2+} em geometria tetraédrica com átomos de oxigênio exibem uma banda característica forte na faixa de 600 a 700 nm e ainda íons em coordenação hexagonal exibem absorção a 550 nm (Imai et al. 2005).

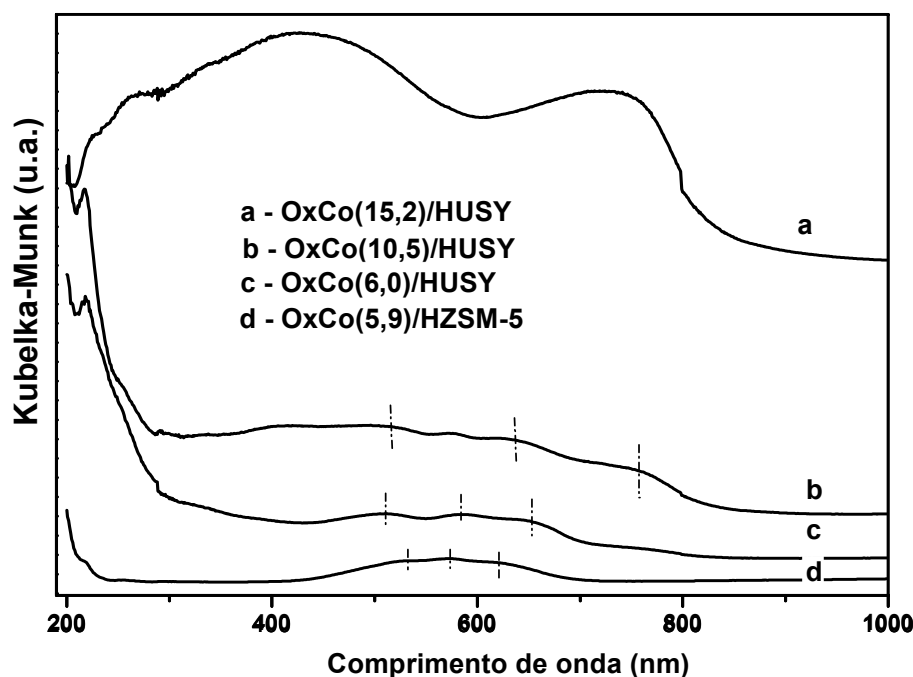


Figura 4.17 – Espectros de EDR-UV das amostras OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5.

4.3.3 – Catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5

4.3.3.1 – Análise Química

O teor de ferro presente nos catalisadores de óxido de ferro suportado em zeólita HUSY e HZSM-5 foi determinado através de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Relação Fe/Al e teor de ferro para os catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5.

Catalisadores	Fe/Al ^a	Fe/Al ^b	% Fe (m/m) ^c
OxFe(8,1)/HUSY	0,33	0,37	8,1
OxFe(11,5)/HUSY	0,50	0,56	11,5
OxFe(3,8)/HZSM-5	0,50	0,53	3,8

^a relação nominal, ^b relação molar; ^c teor de metal na amostra obtido por EAA.

A partir destes dados foi possível calcular o valor da relação Fe/Al para os catalisadores contendo ferro, sendo que os valores obtidos foram bem próximos aos valores nominais utilizados na preparação.

4.3.3.2 – Difração de Raios X (DRX)

Os catalisadores de OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5 com diferentes teores de metal suportado foram caracterizados por difração de raios X e os difratogramas encontram-se expostos nas Figuras 4.18 e 4.19.

Nos difratogramas apresentados na Figura 4.18 e 4.19 se pode observar que as amostras apresentaram o difratograma típico da estrutura FAU ou MFI, conforme esperado para as zeólitas USY e ZSM-5, respectivamente.

A identificação de picos correspondentes ao óxido de ferro (para o Fe₂O₃ os picos aparecem em 2θ = 32,7° e 35,1°) foi dificultada devido à redução da intensidade das reflexões após a impregnação das espécies de ferro. Esse fato pode

ser atribuído ao maior coeficiente de absorção de raios X do ferro em relação ao alumínio, ao silício e ao sódio (para radiação $\text{CuK}\alpha$, esse coeficiente apresenta um valor de 30,9 para Na e de 324 para Fe) (Cullity 1967).

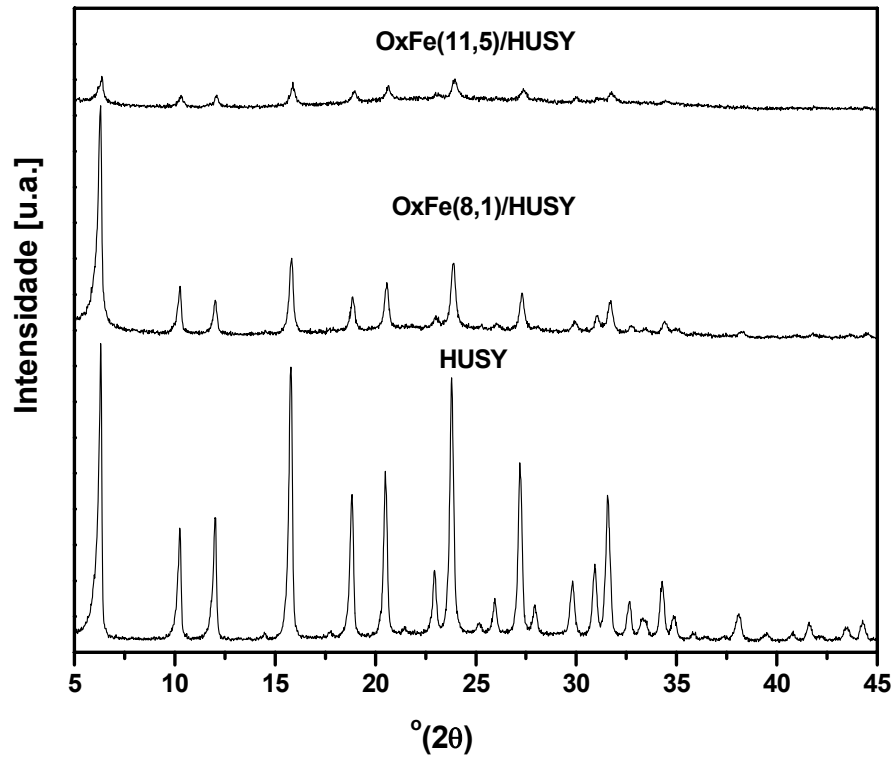


Figura 4.18 – Difrátogramas de raios X das amostras HUSY e OxFe/HUSY.

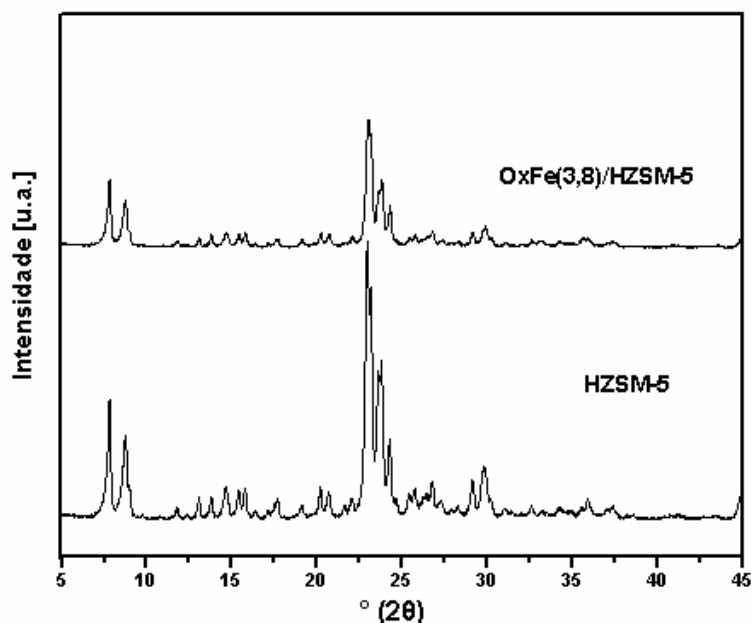


Figura 4.19 – Difratomogramas de raios X das amostras HZSM-5 e OxFe/HZSM-5.

4.3.3.3 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP-H₂)

Os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5, contendo diferentes teores de metal, estão representados na Figura 4.20. Como se pode observar nesta Figura, as amostras de OxFe(x)/HUSY apresentam consumo de hidrogênio no intervalo de temperatura entre 250 e 550°C, que pode ser atribuído a redução de Fe₂O₃ (Fe³⁺) a FeO (Fe²⁺) e deste último a Fe⁰ (Riedel et al. 1999 e Meloni et al. 2003).

Considerando os resultados de Batista (2002), é possível afirmar que na redução do catalisador OxFe(3,8)/HZSM-5, o primeiro pico em torno de 390°C corresponde a redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (mistura de Fe²⁺ e Fe³⁺) e os outros picos entre 410-750°C são atribuídos à redução do Fe₃O₄ a Fe⁰, podendo ocorrer via FeO (Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰).

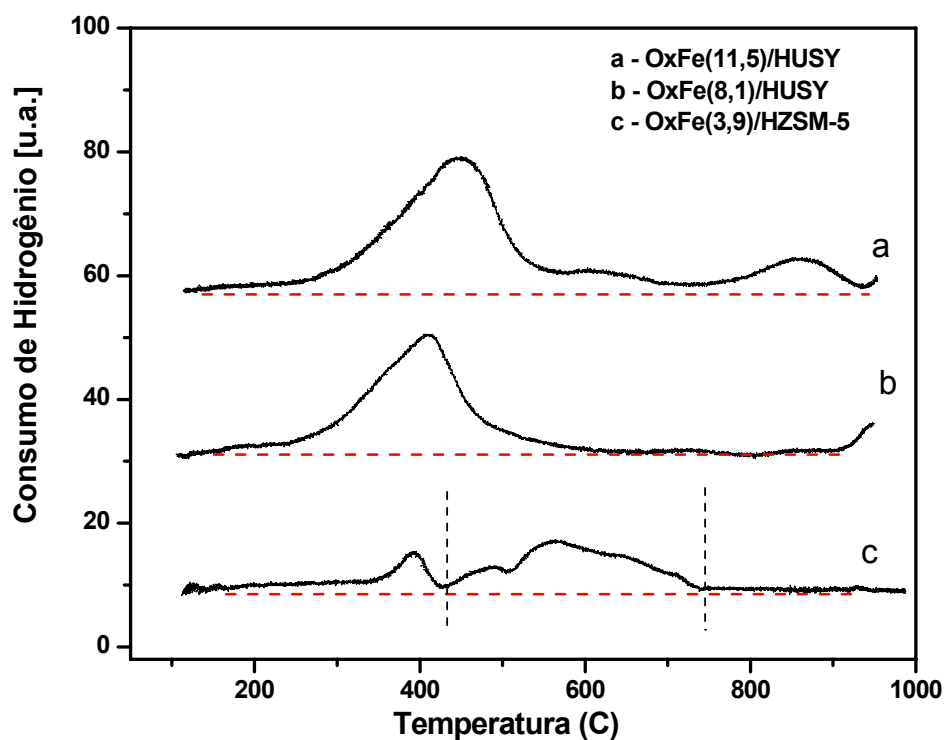


Figura 4.20 – Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5.

De acordo com Chen e Sachtler (1998) e Lobree et al. (1999), o ferro em sítios de intercâmbio se reduz de Fe³⁺ a Fe²⁺ e, a redução do Fe²⁺ a Fe⁰ ocorre em temperatura superior a 1000°C (Feng e Hall, 1997), provavelmente acompanhado pela destruição da estrutura zeolítica. Diante disto, o pico observado a 860°C no catalisador OxFe(11,5)/HUSY (Figura 4.20 - a), pode estar relacionado à presença de aglomerados na sua superfície.

4.3.3.4 – Espectroscopia por Reflectância Difusa na região do Ultravioleta (EDR-UV)

Na Figura 4.21 são apresentados os espectros obtidos por reflectância difusa na região de ultravioleta para as amostras OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5. Nesses espectros foram observadas quatro bandas de absorção na região entre 200 e 500 nm. A primeira banda, em 224 nm, está relacionada à transição com transferência de carga do ligante para o metal (O → Fe³⁺) (Yu et al. 2000). A outra,

entre 265 e 292 nm, está relacionada às espécies oligômeras $(\text{FeO})_n$, provavelmente FeO . A banda de absorção em comprimentos de onda próximos a 350 nm, e a outra, em comprimento de onda de 520 nm, se deve à presença de aglomerados (clusters) de óxido de ferro (Fe_2O_3) (Imai et al. 2005).

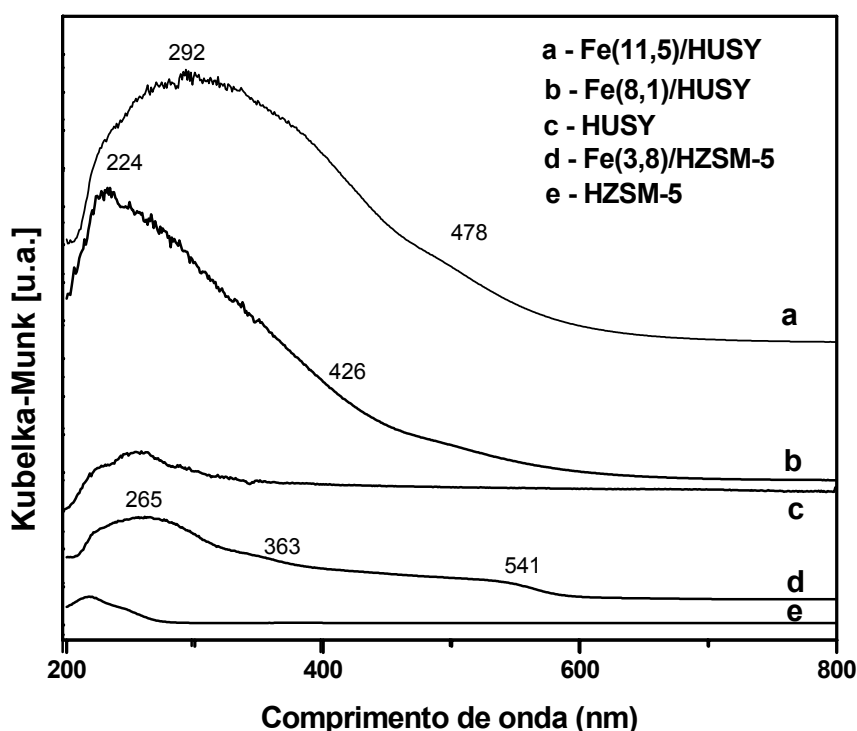


Figura 4.21 – Espectros de EDR-UV das amostras OxFe/HUSY e $\text{OxFe}/\text{HZSM-5}$.

Íons Fe^{3+} em geometria octaédrica de pequenos clusters oligonucleares ($\text{Fe}^{3+}_x\text{O}_y$) dão origem a bandas largas entre 300 e 450 nm e, bandas acima de 450 nm são características de partículas de Fe_2O_3 maiores. As bandas que aparecem em comprimentos de onda maiores que 300 nm são largas, o que é atribuída à distribuição de geometrias de agrupamentos e tamanhos diferentes (Pérez-Ramírez et al. 2003).

4.4 – Avaliação Catalítica

A avaliação dos catalisadores foi realizada através da redução de NO utilizando CO como agente redutor. Foi verificado também o comportamento dos

catalisadores com óxido de ferro suportado, por apresentarem as maiores conversões na reação em estudo, na presença de quantidade estequiométrica de O_2 , de 40 ppm de SO_2 ou vapor de água (10-12%).

4.4.1 – Catalisadores preparados por Troca Iônica

4.4.1.1 – Catalisadores de Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5

Os catalisadores à base de cobre preparados por troca iônica em solução aquosa apresentaram teores de metais que variaram de 4,3 a 8,9% (m/m). Na Figura 4.22 é mostrada a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 . Como se pode observar nessa Figura, o catalisador Cu(4,3)-NaZSM-5 com 4,3% de metal (m/m) alcançou uma conversão de NO a N_2 de 68% na temperatura de 500°C, enquanto que, na mesma temperatura os catalisadores Cu(x)/NaUSY apresentaram conversões desprezíveis nessa reação.

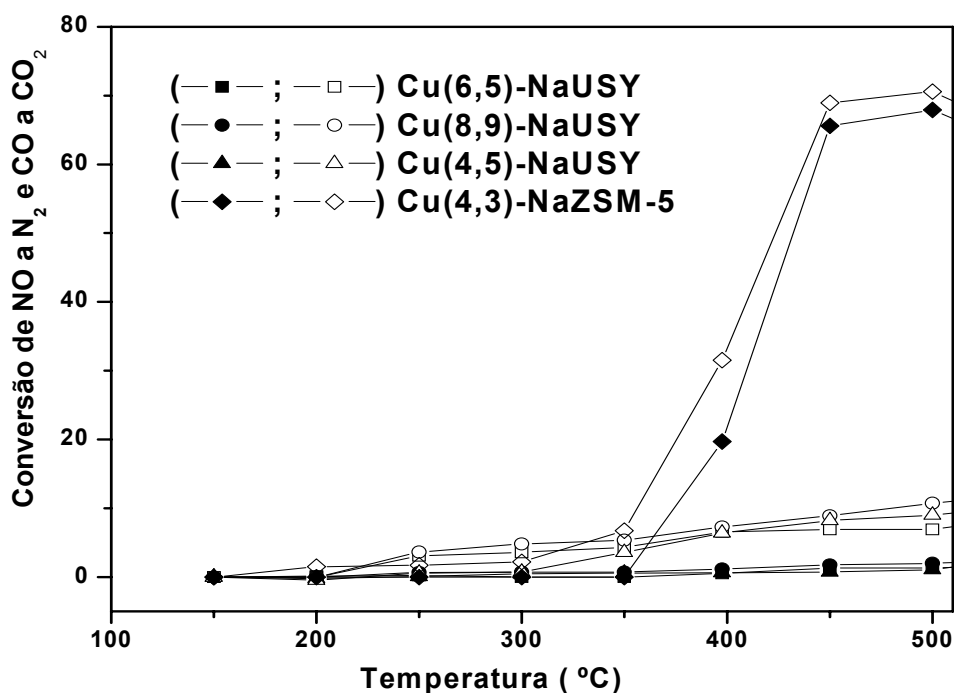


Figura 4.22 – Conversão de NO a N_2 (símbolos fechados) e conversão de CO a CO_2 (símbolos abertos) sobre catalisadores Cu-NaUSY e Cu-NaZSM-5

Os catalisadores Cu(x)-NaUSY apresentaram conversões maiores na oxidação de CO a CO₂, comparados com as conversões de NO. Este fato é justificado pelo consumo de CO na reação paralela que ocorre dando origem a N₂O. Considerando que a alimentação de NO e CO é equimolar e que esta reação consome quantidades iguais dos reagentes esperava-se que as conversões de ambos fossem iguais. Uma explicação para este fato é que durante a conversão de CO parte dele é consumida para formação do N₂O, como pode ser observado na Equação 4.12.



Na estrutura MFI, os cátions Cu²⁺ estão em locais de mais fácil acesso para a reação de NO com CO. Na estrutura FAU estes cátions estão em locais onde a interação com o NO é mais difícil, fazendo com que nem todos os cátions Cu²⁺ presentes na zeólita, participem da reação, diminuindo sua atividade catalítica. Os resultados de RTP-H₂ colaboram com esta afirmação, pois na estrutura MFI a redução acontece em temperaturas mais baixas que as apresentadas pelos catalisadores com estrutura FAU, mostrando que estes cátions estão mais acessíveis para reagirem.

4.4.1.2 – Catalisadores de Co-NaUSY e Co-NaZSM-5

Os catalisadores a base de cobalto, preparados por troca iônica em solução à temperatura de 80°C apresentaram teores de metais que variaram de 6,5 a 13,6% (m/m). A conversão de NO a N₂ e a oxidação de CO a CO₂ estão apresentados na Figura 4.23.

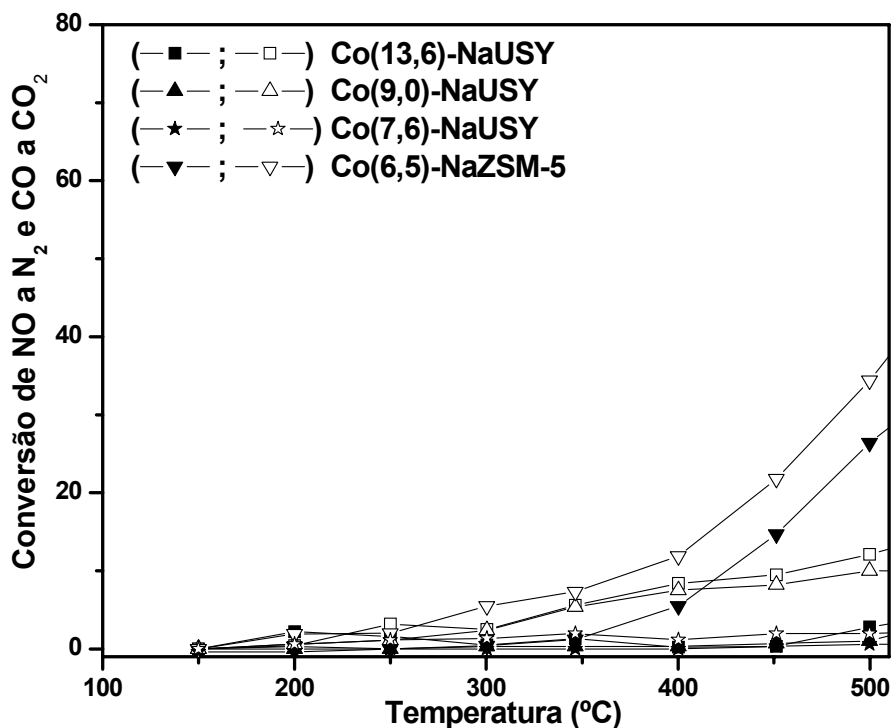


Figura 4.23 – Conversão de NO a N₂ (símbolos fechados) e conversão de CO a CO₂ (símbolos abertos) sobre catalisadores Co-NaUSY e Co-NaZSM-5

Semelhante ao comportamento dos catalisadores de cobre trocados em zeólitas NaUSY e NaZSM-5, os catalisadores trocados com cobalto na estrutura MFI mantêm sua superioridade em relação a conversão de NO a N₂ alcançada, quando comparado à estrutura FAU.

O catalisador Co(6,5)/NaZSM-5 converteu a 500 °C, cerca de 26 % de NO a N₂, enquanto que, na mesma temperatura a conversão dos catalisadores Cu(x)-NaUSY foi inferior a 3%.

As maiores conversões de CO a CO₂, comparadas com as de NO a N₂, implica que CO está sendo consumido simultaneamente para a formação de N₂O.

4.4.2 – Catalisadores preparados por Impregnação

Os catalisadores a base de óxidos metálicos suportados com diferentes teores de fase ativa foram testados na redução de NO com CO.

4.4.2.1 – Catalisadores de OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5

Na Figura 4.24 se apresenta a conversão de NO a N_2 e, também, a de CO a CO_2 em função da temperatura sobre os catalisadores OxCu/HUSY, OxCu/HZSM-5.

Como se pode observar na Figura 4.24, os catalisadores OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5 praticamente não apresentam conversão de NO a N_2 em temperaturas inferiores a 250 °C. No entanto, acima de 250 °C ocorre um aumento da conversão em função do aumento de temperatura. Este aumento foi mais acentuado para os catalisadores OxCu(16,4)/HUSY e OxCu(6,9)/HZSM-5. Note que, o catalisador OxCu(6,9)/HZSM-5 com menor teor de cobre apresenta maior conversão de NO e CO que o catalisador OxCu(16,4)/HUSY. Embora o óxido de cobre seja a espécie ativa, este resultado mostra que o suporte é fundamental para a atividade do catalisador.

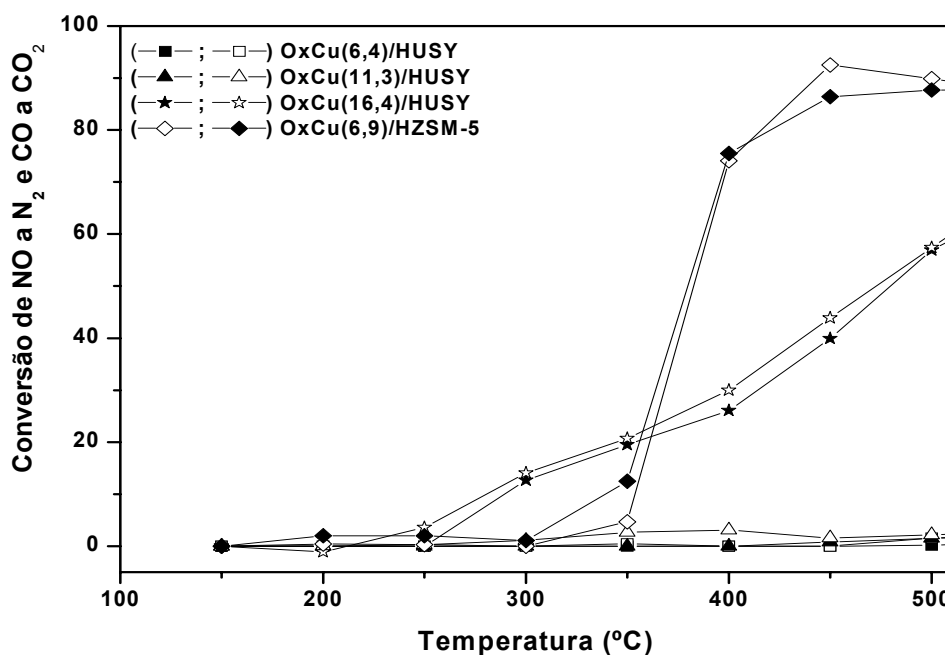


Figura 4.24 – Conversão de NO a N_2 (símbolos fechados) e conversão de CO a CO_2 (símbolos abertos) sobre catalisadores OxCu/HUSY e OxCu/HZSM-5.

Conforme os resultados de conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 é possível verificar que os catalisadores OxCu(6,9)/HZSM-5 e OxCu(16,4)/HUSY independente do suporte, são ativos (altos valores de conversão) e seletivos à

formação de N_2 , pois a relação entre a conversão de NO e a conversão de CO é próxima a 1.

Em geral, os resultados mostram que o catalisador OxCu(6,9)/HZSM-5 foi o mais ativo e altamente seletivo a N_2 , conseguindo reduzir aproximadamente 90% de conversão de NO em N_2 em temperaturas superiores a 400 °C. O melhor desempenho catalítico apresentado pelo catalisador OxCu/HZSM-5 pode ser atribuído à melhor distribuição do óxido de cobre sobre essa zeólita, a qual foi verificada através de RTP- H_2 .

4.4.2.2 – Catalisadores de OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5

Na Figura 4.25 se apresenta a conversão de NO a N_2 e de CO a CO_2 em função da temperatura sobre catalisadores a base de óxido de cobalto suportado em zeólita USY ou ZSM-5, com diferentes teores desse metal. Para este experimento a velocidade espacial em relação ao volume total de gás alimentado (GHSV) utilizada também foi de 60.000 h^{-1} .

Os catalisadores OxCo/HUSY não apresentaram atividade para a reação de redução de NO a N_2 em temperaturas inferiores a 200°C. No intervalo de temperatura entre 200 e 450 °C os catalisadores OxCo(10,5)/HUSY e OxCo(15,2)/HUSY apresentaram um máximo de conversão em 350°C, e, em seguida, apresentaram uma queda.

O aumento do teor de cobalto nos catalisadores OxCo/USY aumenta a conversão de NO a N_2 . Os catalisadores OxCo(6,0)/HUSY e OxCo(5,9)/HZSM-5, que possuem teores próximos de cobalto, apresentaram diferentes conversões. A maior atividade de OxCo(5,9)/HZSM-5 está associada, principalmente, ao suporte utilizado. O catalisador OxCo(5,9)/HZSM-5, foi o mais seletivo a formação de N_2 em todo intervalo de temperatura estudado.

As conversões de CO dos catalisadores OxCo(x)/HUSY, em temperaturas próximas a 300°C, foram inferiores à conversão de NO levando a interpretar que N_2O está sendo formado nessa região de temperatura (Figura 4.25). Em temperaturas superiores a 450°C os dois perfis de conversão permanecem próximos, nos levando a propor que depois desta temperatura preferencialmente N_2 está sendo formado na reação.

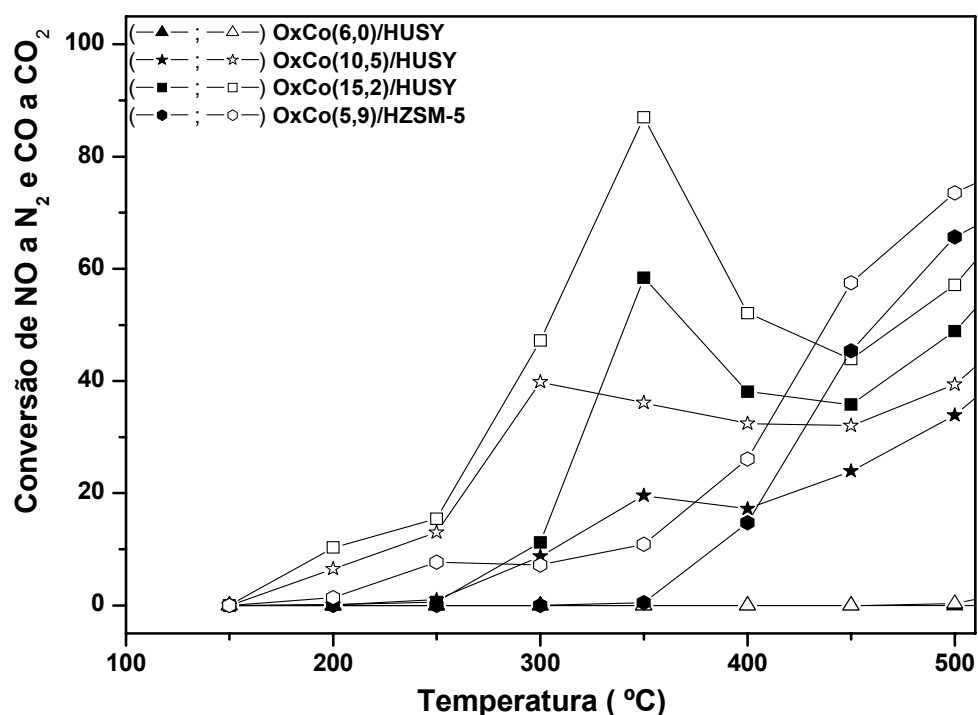


Figura 4.25 – Conversão de NO a N_2 (símbolos fechados) e conversão de CO a CO_2 (símbolos abertos) sobre catalisadores OxCo/HUSY e OxCo/HZSM-5

Considerando que a alimentação de CO e NO ao reator é equimolar e que a reação de redução de NO a N_2 consome, de acordo com a equação 4.11, quantidades iguais dos reagentes, esperar-se-ia que as conversões de NO e de CO fossem iguais. Levando-se em consideração que o consumo de CO para a redução do catalisador no leito catalítico é desprezível (em torno de 0,2 mmol de CO, ou seja, 20 min de fluxo de reagente, tempo de uma análise), a maior conversão de CO pode ser explicada pela ocorrência da equação 4.12.

Em temperaturas entre 250 – 400° C ocorre à redução de Co^{+3} a Co^{+2} por CO, ou seja, Co_3O_4 presentes nos catalisadores é reduzido a CoO. Segundo Liotta et al. (2004) os íons Co^{3+} são favoráveis à formação de N_2O (equação 4.12), enquanto que íons Co^{2+} são seletivos a N_2 (equação 4.11). Quando a reação $NO + CO$ acontece sobre Co_3O_4 suportado em HUSY, quantidades significativas de N_2O são formadas até temperaturas próximas de 450°C, porém quando Co_3O_4 é reduzido a CoO se observa apenas a formação de N_2 .

4.4.2.3 – Catalisadores de OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5

Na Figura 4.26 são apresentados os resultados da reação de redução de NO com CO sobre as amostras de óxido de ferro suportado em HUSY e HZSM-5. Como se pode observar, os catalisadores, praticamente, não apresentaram conversões de NO e nem de CO em temperaturas menores que 250°C. No intervalo de 300-500°C, a conversão aumenta proporcionalmente com o teor de ferro no catalisador. Nestas condições, 12 mg de óxido de ferro seriam suficientes para converter mais de 90% de NO a N₂ e CO a CO₂. O catalisador de óxido de ferro suportado em zeólita apresenta baixo custo e poderia eliminar simultaneamente dois poluentes.

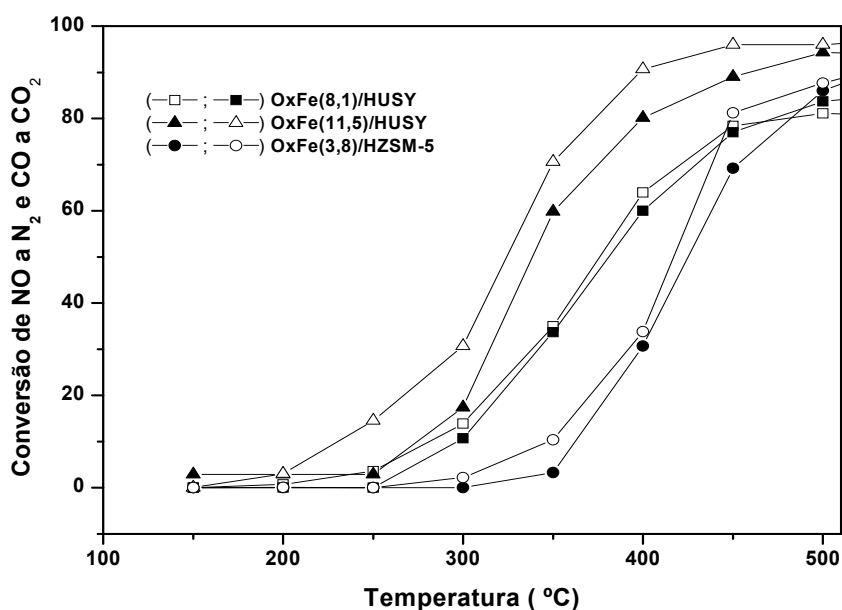


Figura 4.26 – Conversão de NO a N₂ (símbolos fechados) e conversão de CO a CO₂ (símbolos abertos) sobre catalisadores OxFe/HUSY e OxFe/HZSM-5

Os catalisadores Fe(8,1)/HUSY, OxFe(11,5)/HUSY e Fe(3,8)/HZSM-5 apresentaram conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ muito próximas, ou seja, ocorreu um consumo equimolar de NO e de CO, indicando a ocorrência da reação representada na equação 4.11.

Os resultados mostram que ambos os suportes zeolíticos utilizados, USY e ZSM-5, levaram as conversões significativas de NO a N_2 e de CO a CO_2 . Em geral, os catalisadores a base de óxido de ferro apresentam alta seletividade a N_2 .

4.5 – Efeito da adição de Oxigênio e SO_2

Os catalisadores de $OxFe(11,5)/HUSY$ e $OxFe(3,8)/HZSM-5$, por apresentarem os melhores desempenhos na reação estudada, foram avaliados, também, na reação de abatimento de NO com CO na presença de oxigênio, SO_2 ou vapor de água. Estes compostos são encontrados nas exaustões industriais e podem influenciar na atividade do catalisador. Nas Figuras 4.27 e 4.28 são apresentados os resultados da redução de NO na presença de O_2 e de SO_2 , a $500^\circ C$, sobre os catalisadores $Fe(3,8)/HZSM-5$ e $Fe(11,5)/HUSY$, respectivamente.

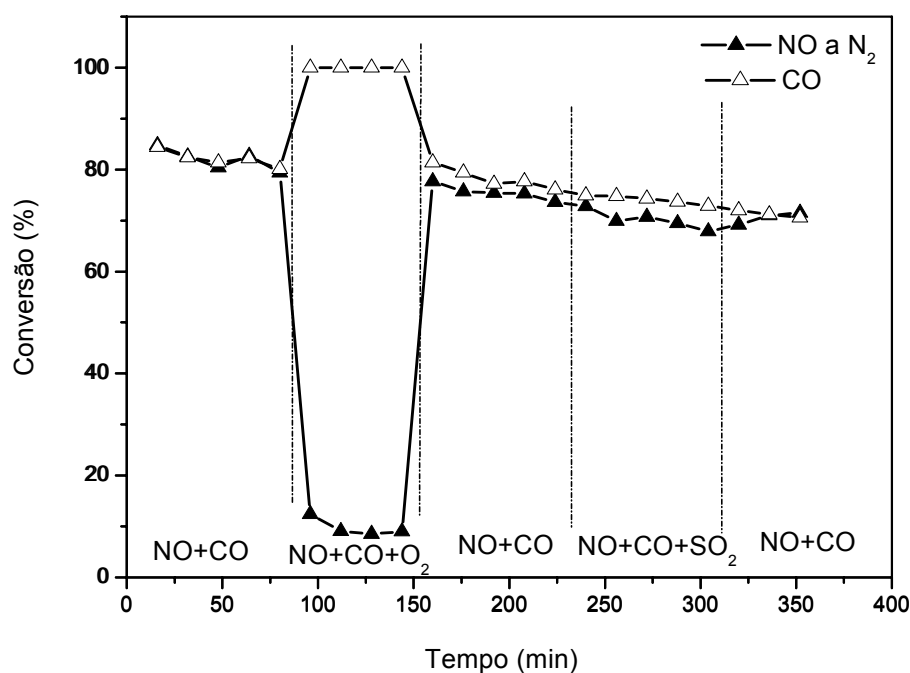


Figura 4.27 – Influência da presença de O_2 e de SO_2 na redução de NO com CO sobre $Fe(3,8)/HZSM-5$.

Na Figura 4.27 pode-se observar que no início da reação apenas NO + CO estão presentes, e as conversões de NO a N_2 e de CO a CO_2 são muito próximas e em torno de 80%. Ao adicionar 0,5 % O_2 , para oxidação do CO, a

conversão de CO aumenta para 100% e a de NO decresce para 10%. Este resultado mostra que o CO reage preferencialmente com o oxigênio. Ao retirar o oxigênio da alimentação, os níveis de conversão de NO são restabelecidos e são próximos ao de CO.

Ao adicionar 40 ppm de SO₂, a conversão não é afetada significativamente. Segundo Qi e Yang (2005), os catalisadores zeolíticos a base de ferro receberam muita atenção devido a sua alta atividade e resistência à presença de SO₂. Após 350 min de análise ocorre uma pequena desativação do catalisador, provavelmente causada pela exposição destes catalisadores a altas temperaturas por períodos longos.

Na Figura 4.28 pode-se observar que o mesmo processo de adição de O₂ e de SO₂ foi realizado sobre o catalisador Fe(11,5)/HUSY. Note que os resultados foram semelhantes aos observados sobre Fe(3,8)/HZSM-5 (Figura 4.27). No entanto, a conversão de NO, após a remoção de O₂, não retorna ao nível inicial (em torno de 85%). A formação de N₂O é pouco provável devido à elevada temperatura (500°C). A maior queda na conversão neste caso é atribuída à instabilidade térmica da estrutura FAU em relação à estrutura MFI.

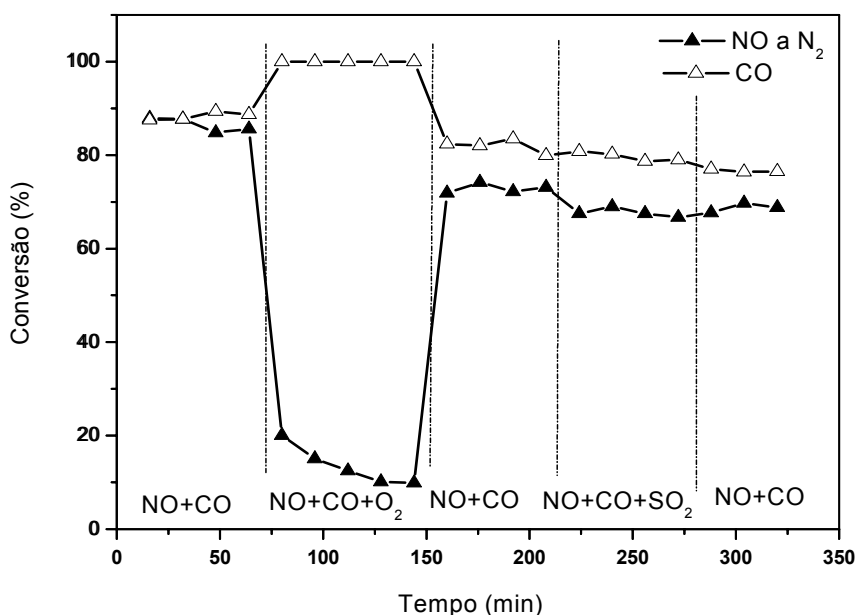


Figura 4.28 – Influência da presença de O₂ e de SO₂ na redução de NO com CO sobre Fe(11,5)/HUSY

4.6 – Efeito da adição de Vapor de Água

Nas Figuras 4.29 e 4.30 são apresentados os resultados da conversão de NO com CO a 500 °C na presença vapor de água sobre os catalisadores Fe(3,8)/HZSM-5 e Fe(11,5)/HUSY, respectivamente. O teste catalítico foi realizado com a adição de 10% H₂O (v/v) na mistura gasosa de reagentes em uma temperatura de 500°C em três etapas, primeiramente na ausência de água por 96 min, seguido pela reação com água por 120 minutos e finalmente na ausência de água por 30 min.

Pode-se verificar das Figuras 4.29 e 4.30 que ocorre uma diminuição acentuada da atividade catalítica na presença de água e, uma tendência ao retorno a conversão inicial após a retirada do vapor com curto tempo de duração.

Segundo Gómez et al. (2000), para testes na presença de vapor de água com longo tempo de duração, ocorre a desativação irreversível dos catalisadores suportados em zeólita devido à desaluminização da estrutura zeolítica. Para testes com tempo curto, como é o caso deste trabalho, há uma tendência de aumento na conversão de NO após a retirada da água da mistura de gases da alimentação.

O efeito da água considerando-se que não ocorre nenhuma mudança estrutural na zeólita durante a reação é causado provavelmente pela adsorção competitiva de H₂O e de NO sobre os sítios metálicos na superfície do catalisador (Li e Armor, 1993).

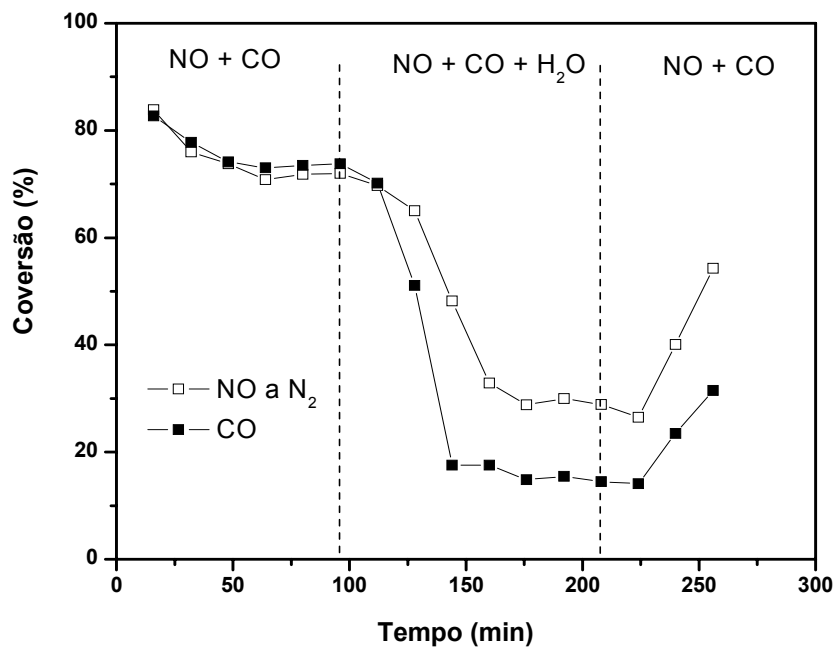


Figura 4.29 – Influência da presença de H₂O na conversão de NO com CO sobre Fe(3,8)/HZSM-5.

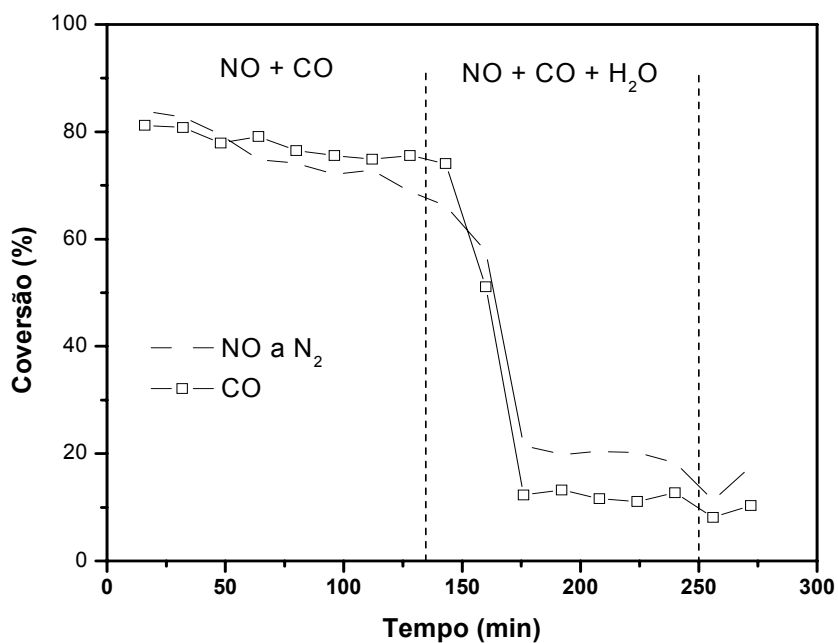


Figura 4.30 – Influência da presença de H₂O na conversão de NO com CO sobre Fe(11,5)/HUSY.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

- Os perfis de TPR-H₂ dos catalisadores à base de cobre e cobalto, preparados por troca iônica, evidenciou, como esperado, uma predominância de íons metálicos em sítios de compensação de carga na estrutura da zeólita, porém, através de EDR-UV e TPR-H₂ foi possível identificar óxidos desses metais na superfície da zeólita, formados durante o tratamento térmico ou como consequência da precipitação do respectivo hidróxido metálico durante a troca iônica.

- Coerentemente, TPR-H₂ e EDR-UV dos catalisadores preparados por impregnação mostrou que a maior parte das espécies metálicas presentes está na forma de óxidos de Cu, Co ou Fe. Entretanto foram identificadas, também, espécies catiônicas desses metais compensando carga. Nos catalisadores à base de óxido de Fe, a identificação desse óxido via DRX foi dificultado devido à forte absorção de raios X, o que provocou, conseqüentemente, a redução da intensidade dos picos de difração. Durante a impregnação, o surgimento de cátions compensando carga é atribuído à troca iônica que ocorre durante esse processo ou a troca iônica no estado sólido durante o tratamento térmico a alta temperatura.

- Resultados da conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂ entre 350 e 500°C sobre as zeólitas USY e ZSM-5 com predominância de cátions Cu²⁺ e Co²⁺ compensando carga, mostraram que essas espécies foram mais ativas quando presentes na zeólita ZSM-5 (estrutura MFI), sendo os cátions de cobre mais ativos que os de cobalto.

- Óxidos de Cu, Co ou Fe depositados sobre as zeólitas USY e ZSM-5 mostraram-se mais ativos que cátions desses metais em sítios de compensação de

carga, com o nível de conversão sendo dependente do tipo e do teor de metal e do tipo de zeólita. Dentre os óxidos estudados, o de óxido de ferro foi o mais ativo e seletivo a N_2 .

- Nos catalisadores a base de óxido de cobalto, os resultados catalíticos evidenciaram que espécies de Co^{+3} foram seletivas à formação de N_2O .

- A presença de O_2 e vapor de água inibem fortemente a atividade do óxido de ferro suportado sobre HUSY e HZSM-5 na redução de NO com CO. Esse resultado evidencia que o vapor de água desativa os sítios metálicos ativos e o O_2 favorece oxidação direta de CO a CO_2 em detrimento da sua oxidação via redução de NO. A conversão de NO não foi afetada significativamente na presença de SO_2 (40 ppm).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, sugerem-se estudos futuros que envolvam as seguintes pesquisas:

- Estudar catalisadores à base de óxido de ferro com maior área superficial dessa fase ativa e testá-los na redução de NO utilizando CO como agente redutor. Dentre as possíveis técnicas encontra-se a introdução de nanopartículas desse óxido durante ou após a preparação do suporte.
- Explorar a preparação de catalisadores à base de óxido de ferro em outros tipos de suporte: Al-SBA-15, alumina ou sílica obtida via sol-gel.
- Preparar catalisadores à base de óxido de ferro introduzindo o precursor dessa fase ativa diretamente na preparação do suporte (SBA-15, alumina, sílica, etc), durante o processo de síntese do suporte.
- Na preparação de catalisadores à base de óxido de ferro, explorar a utilização de outro tipo de suporte como o TiO_2 e o SnO_2 , os quais vêm sendo apontados com propriedades atrativas para esta reação.
- Estudar o mecanismo de redução do NO utilizando catalisadores à base de óxido de ferro suportado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, O. L. Caracterização de Catalisadores por UV-VIS EDR. Campinas, Unicamp, p. 22, 2001.
- AMANO, F., SUZUKI S., YAMAMOTO T., TANAKA T; One-electron reducibility of isolated copper oxide on alumina for selective NO–CO reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 64, 282–289, 2006.
- ARMOR, J. N. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen: a Review. *Catalysis Today* 26, 147-158, 1995.
- ARMOR, J. N; Catalytic Solutions to Reduce Pollutants. *Catalysis Today* 38, 163-167, 1997.
- BARTH, J. –O; JENTYS, A.; LERCHER, J. A. In: Proceedings of the 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, vol. 3, Institute of Petroleum, London, UK, 445-456, 2003.
- BATISTA, M. S. Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 – Avaliação na redução do NO a N₂ com hidrocarbonetos. Tese. São Carlos, UFSCar, 190p, 2002.
- BELL, A. T. Experimental and Theoretical Studies of NO Decomposition and Reduction over Metal-Exchanged ZSM-5. *Catalysis Today* 38, 151-156, 1997.
- BERA, P.; ARUNA S. T.; PATIL, K. C.; HEGDE, M. S. Studies on Cu/CeO₂: A New NO Reduction Catalyst. *Journal of Catalysis* 186, 36 - 44, 1999.
- BERTHOMIEU, D.; JARDILLIER, N.; DELAHAY G.; COQ, B.; GOURSOT, A. Experimental and theoretical approaches to the study of TMI-zeolite (TM = Fe, Co, Cu). *Catalysis Today* 110, 294–302, 2006.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. J., Adsorption of Gases in Mutimolecular Layers., *Journal Am. Chemistry. Society.* 60, 309, 1938.
- BUOSI, L.; MARTINS, L.; DIMITROV, L.; WALLAU, M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Óxidos Metálicos (Cu, Co, Fe)/HZSM-5 para Redução Seletiva de NO a N₂

- com Propano. *13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Mercocat*, 3, 1618-1623, 2005.
- CAMPOS, A. A. Compósitos Micro/Mesoestruturados Tipo Zeólita ZSM-5/SBA-15. Dissertação. São Carlos, UFSCar, 2004.
- CARDOSO, D., JORDÃO, M. H., MACHADO, F. J., *2º Curso Ibero – Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*. São Carlos, Brasil, 2001.
- CARVALHO, M. C. N. A.; PASSOS, F. B.; SCHMAL, M. The Behavior of Cu/ZSM-5 in the Oxide and Reduced form in the Presence of NO and Methanol. *Applied Catalysis A: General* 193, 265-276, 2000.
- CASTILLO S.; PINEDA M. M.; GÓMEZ R. Reduction of NO by CO Under oxidizing conditions over Pt and Rh supported on Al₂O₃-ZrO₂ binary oxides. *Catalysis Communications*, 2001, 2, 295.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. Nature of Active Species in Copper-Based Catalysts and their Chemistry of Transformation of Nitrogen Oxides. *Applied Catalysis A: General* 132, 179-259, 1995.
- CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Manual para implementação de um programa de prevenção à poluição*. 4ª ed. São Paulo, 2002.
- CHEN, H.; SACHTLER, W. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor. *Catalysis Today*, 42, 78-83, 1998.
- CHEN, H.-Y. ; EL-MALKI, EL.-M.; WANG, X.; SANTEN, R. A. V.; SACHTLER, W. M. H. Identification of Active Sites and Adsorption Complexes in Fe/MFI Catalysts for NO_x Reduction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162, 159-174, 2000.
- CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Ed. Moderna; EDUSP, 1981.
- CITEPA, Emissions dans l'air en France Métropolitaine, *Avril*, 2002.
- CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M. Decomposição Catalítica de Óxidos de Nitrogênio. *Química Nova*, 27(3), 432, 2004.

- CRUZ, R.; MASCARENHAS, A.; ANDRADE, H. Co-ZSM-5 catalysts for N₂O decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 18, 223-231, 1998.
- CULLITY, B. D., *Elements of X-Ray diffraction*, Notre Dame, Indiana: Addison-Wesley, 1956.
- DELAHAY, G.; COQ, B.; BROUSSOUS, L. Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide by decane on copper-exchanged beta zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 49-59, 1997.
- DOSSI, C.; FUSI, A.; MORETTI, G.; RECCHIA, S.; PSARO, R. On the Role of Carbonaceous Material in the Reduction of Cu²⁺ to Cu⁺ in Cu-ZSM-5 Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 188, 107-119, 1999.
- EE, J. D. *Química Inorgânica - Não Tão Concisa*. 4. ed. São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1996. 452p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), *Office of Communications, Education and Public Affairs Editorial Services Division*, Abril, 1994.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), *Introduce to the Emission Inventory Improvement Program*, July, 1997.
- FENG, X.; D HALL, W. K. FeZSM-5: A Durable SCR Catalyst for NO_x Removal from Combustion Streams. *Journal of Catalysis* 166, 368-376, 1997.
- FERNANDES, J. Catalisadores Cu-, Co- ou Fe-ZSM-5 – Caracterização e Avaliação na Redução de NO a N₂ com Hidrocarbonetos na Presença ou Ausência de Vapor de Água. *Dissertação*. São Carlos, UFSCar, 190p, 2005.
- FIERRO, G.; EBERHARDT, M. A.; HOUALLA, M.; HERCULES, D. V.; HALL, W. K. Redox Chemistry of CoZSM-5 Zeolite. *Journal of Physical Chemistry* 100, 8468, 1996.
- FOLHA de SÃO PAULO, Poluição é causa de 1 em cada 17 mortes, afirma pesquisa européia – Folha Ciência, 3 de setembro de 2000, p. A-31
- FORZATTI, P.; BALLARDINI, D.; LORENZO, S. Preparation and Characterization of Extruded Monolithic Ceramic Catalysts. *Catalysis Today* 41, 87-94, 1998.
- GERVASINI, A., Characterization of the textural Properties of Metal Loaded ZSM-5 Zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 180 (1999) 71.

- GIANNETTO, G. P. Zeólitas – Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Caracas, Ed. Inovación Tecnológica, 1990.
- GÓMEZ-GARCIA, M. A.; PITCHON, V., KIENNEMANN, A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. *Environ. Int.*, v. 31, p. 445-467, 2005.
- GOMEZ, S. A.; CAMPERO, A.; MARTINEZ-HERNANDEZ, A.; FUENTES G.A. Changes in Cu²⁺ environment upon wet deactivation of Cu-ZSM-5 deNO_x catalysts. *Applied Catalysis A: General* 197, 157–164, 2000.
- IMAI, H.; OGAWA, T.; SUGIMOTO, K.; KATAOKA, M.; TANAKA, Y.; ONO, T. Comparison of Activities in Selective Catalytic Reduction of NO_x by C₃H₈ over Co/MFI, Fe/MFI, and H/MFI Zeolite Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 55, 259-265, 2005.
- ITHO, Y.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA, S. and MASAI, M. Redox Behavior and Mobility of Copper Ions in NaZSM-5 Zeolite during Oxidation. *Journal of Physics Chemistry* 98, 960-967, 1994.
- IUPAC Manual of symbols and Terminology. Appt. 2, Part 1, *Colloid and Surface Chemistry.*, *Pure & Applied Chemistry.* 31, 578, 1972.
- IWAMOTO, M.; HAMADA, H. Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes, *Catalysis Today* 10, 57-71, 1991.
- JCPDS – Joint Commite on Powder Diffraction Standars. International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994 (CD ROM).
- JONG, S.; CHENG, S. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General* 126, 51-66, 1995.
- KIEGER, S.; DELAHAY, G.; COQ, B.; NEVEU, B. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia over Cu-FAU Catalysts in Oxygen-Rich Atmosphere. *Journal of Catalysis* 183, 267–280, 1999.
- KIEGER, S.; DELAHAY, G.; COQ. Influence of co-cations in the selective catalytic reduction of NO by NH₃ over copper exchanged faujasite zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* 25, 1–9, 2000.

- KOMVOKIS, V. G.; ILIOPOULOU, E. F.; VASALOS, I. A.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S.; MARSHALL C. L. Development of optimized Cu–ZSM-5 deNO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives. *Applied Catalysis A: General*, 2007.
- LI, Y., ARMOR J.N. Ammoxidation of ethane to acetonitrile. IV: substantial differences between Y and dealuminated Y zeolite. *Applied Catalysis A: General* 183, 107-120, 1999.
- LI, Y., ARMOR J.N. Seletive catalytic reduction of NO_x with methane over metal exchanged zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 2, 239-256, 1993.
- LI, Y.; HALL, W. K. Stoichiometric Catalytic Decomposition of Nitric Oxide over Cu-ZSM-5 Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* 16, V. 94, 1990
- LI, Y.; NAKASHIMA, D.; ICHIHASHI, Y.; NISHIYAMA. S.; TSURUY, S. Promotion Effect of Alkali Metal Added to Impregnated Cobalt Catalysts in the Gas-Phase Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol. *Ind . Eng. Chem. Res.* 43, 6021-6026, 2004.
- LIMA, R. K. C.; DIMITROV, L.; BATISTA, M. S.; RONCOLATTO R.; LAU LAM Y., URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Abatimento de NO com CO sobre Perovskitas à base de Lantânio, Ferro e/ou Cobalto. In XVI COBEQ, 2006.
- LIN, H.-Y.; CHEN, Y.-W. The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen. *Materials Chemistry and Physics* 85, 171–175, 2004.
- LIOTTA, L.F.; PANTALEO, G.; Di CARLO, G.; MARCÌ, G.; DEGANELLO, G. Structural and morphological investigation of a cobalt catalyst supported on alumina-baria: effects of redox treatments on the activity in the NO reduction by CO. *Applied Catalysis B: Environmental* 52, 1–10, 2004.
- LIPPENS, B. C.; DE BÔER, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts .V. T. Method. *Journal Catalysis* 4, 319-323, 1965.
- LOBREE, L. J.; HWANG, I.-C. ; REIMER, J. A.; BELL, A. T. Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5. *Journal of Catalysis* 186, 242-253, 1999.
- LORA, E. E, Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte – 2^a ed.- Rio de Janeiro, Interciência, 2002.

- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise, *Química Nova* 24, 885-892, 2001.
- MACINTYRE, A. J. *Ventilação Industrial e Controle da Poluição*. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 399, 1990.
- MARQUES J. J.; RAMOS A.L.D.; “Ar Puro e Ar Poluído e Principais Poluentes Atmosféricos”; *Controle de Poluição do Ar e Poluição Sonora*; Curso de Engenharia Ambiental, Aracajú 2005.
- MARTINS, L.; PEGUIN, R. P. S.; WALLAU M.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Selective Catalytic Reduction of NO to N₂ with Copper and Cobalt Exchanged ZSM-5 Zeolites: The Effect of Calcium Addition. *Journal Brazilian Chemistry Sociedad* 16, 3B, 589-596, 2005.
- MAUVEZIN, M.; DELAHAY, G.; KIBLICH F.; COQ, B.; KIEGER, S. Catalytic reduction of N₂O by NH₃ in presence of oxygen using Fe-exchanged zeolites. *Catalysis Letters* 62, 41–44, 1999.
- MELONI D.; MONACI, R.; SOLINAS, V.; BERLIER, G.; BORDIGA, S.; ROSSETTI, I.; OLIVA, C.; FORNI, L. Activity and deactivation of Fe-MFI catalysts for benzene hydroxylation to phenol by N₂O. *Journal of Catalysis* 214, 169–178, 2003.
- MILLAR, G. J.; CANNING, A.; ROSE, G.; WOOD, B.; TREWARTHA, L. and MACKINNON, I. D. R. Identification of Copper Species Present in Cu-ZSM-5 Catalysts for NO_x Reduction. *Journal of Catalysis* 183, 169-181, 1999.
- MONGKOLSIRI, N.; PRASERTHDAM, P.; SILVESTON, P. L.; HUDGINS, R. R. Transient Study of the Effect of Residual Cations in Cu/ZSM-5 for SCR of NO by Hydrocarbon. *Chemical Engineering Science* 55, 2249-2256, 2000.
- NAKASHIMA, D.; ICHIHASHI, Y.; NISHIYAMA, S.; TSURUYA S. Promoted partial oxidation activity of alkali metal added-Co catalysts supported on NaY and NaUSY zeolites in the gas-phase catalytic oxidation of benzyl alcohol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259, 108–115, 2006.
- NIGRO, E.; TESTA, F.; AIELLO, P. L.; FONSECA, A.; OSZKO, A.; FEJES, P.; KUKOVECZ, A.; KIRICSI, I.; NAGY, J. B. Synthesis and Characterization of Co-

- containing Zeolites of MFI Structure. *Studies in Surface Science and Catalysis* 135, 04-18, 2001.
- NOVÁKOVÁ, J.; KUBELKOVÁ, L. Contribution to the mechanism of NO reduction by CO over Pt/NaX zeolite. *Applied Catalysis B: Environmental* 14, 273-286, 1997.
- PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P. e DELMON, B. Catalytic Removal of NO. *Catalysis Today* 46, 233-316, 1998.
- PEGUIN, R. Síntese e Caracterização de Catalisadores Cu e Co/ZSM-5 – Avaliação Catalítica na Redução de NO com Propano ou Metano. São Carlos, Dissertação UFSCar, 2002.
- PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. "Chemical structures and performance of perovskite oxides". *Chemistry Review.*, 101, 1981-2017, 2001
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; KAPTEIJN, F.; BRÜCKNER, A. Active site structure sensitivity in N₂O conversion over FeMFI zeolites. *Journal of Catalysis* 218, 234–238, 2003.
- PIETERSE, J.; BRINK, R.; BOONEVELD, S.; BRUJIN, F. Durability of ZSM-5-supported Co-Pd catalysts in the reduction of NO_x with methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 167-179, 2002.
- PRALIAUD, H.; MIKHAILENKO, S.; CHAJAR, Z.; PRIMET, M. Surface and Bulk Properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al₂O₃ Solids during Redox Treatments. Correlation with the Selective Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental* 16, 359-374, 1998.
- QI, G.; YANG, R. T. Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 13–22, 2005.
- RANGEL, M. C.; CARVALHO M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Química Nova*, 26, 2, 265-277, 2003.
- RESINI, C.; MONTANARI, T.; NAPPI, L.; BAGNASCO, G.; TURCO, M.; BUSCA, G.; BREGANI, F.; NOTARO, M.; ROCCHINI, G. Selective catalytic reduction of NO_x by methane over Co-H-MFI and Co-H-FER zeolite catalysts: characterization and catalytic activity. *Journal of Catalysis* 214, 179–190, 2003.

- RIBEIRO, M.F.; SILVA, J.M.; BRIMAUD, S.; ANTUNES, A.P.; SILVA, E.R.; FERNANDES, A.; MAGNOUX, P.; MURPHY, D.M. Improvement of toluene catalytic combustion by addition of cesium in copper exchanged zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 70, 384–392, 2007.
- RICHTER, M.; FAIT, M.J.G.; ECKELT, R.; SCHNEIDER, M.; RADNIK, J.; HEIDEMANN, D.; FRICKE, R. Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure. *Journal of Catalysis* 245, 11–24, 2007
- RIEDEL T.; CLAEYS M.; SCHULZ H.; SCHAUB G.; NAM S.-S.; JUN K-W.; CHOI M-J.; KISHAN G.; LEE K-W. Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* 186, 201–213, 1999.
- ROSEIRO, M. N. V.; “*Morbidade por Problemas Respiratórios em Ribeirão Preto-SP de 1995 a 2001 Segundo Indicadores Ambientais, Sociais e Econômicos*” DISSERTAÇÃO. USP -2002
- SAAVEDRA, A. Catalisadores e Difração de raios-X. 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 92-119, 2001.
- SAAVEDRA, A. Difração de raios-X. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, 111-127, 1995.
- SALAMA T.M.; OHNISHI R.; SHIDO T.; ICHIKAWA M. “Highly selective catalytic reduction of NO by H₂ over Au⁰ and Au (I) impregnated in NaY zeolite catalysts”. *Journal of Catalysis* 162, 169–178, 1996.
- SANTOS, C. Preparação e Caracterização de Catalisadores Cu e Co/ZSM-5 – Avaliação da Reação de Oxidação de Propano. São Carlos, Dissertação. UFSCar, 2000.
- SEINFELD J. H.; PANDIS S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*, Wiley Interscience, USA, 1998.
- SMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente (Comitê Consultivo de Controle da Poluição do sistema de Transportes do Estado de Transportes do Estado de São Paulo). *Diretrizes e proposta Preliminar de Anteprojeto de Lei de política de*

- Controle da Poluição Veicular e Transporte Sustentável, Documento de Discussão Pública*, São Paulo, 1997.
- SOHN, J. R.; DECANIO, S. J.; LUNSFORD, J. H.; O'DONNELL, D. J. *Zeolites* 1986, 6, 225.
- SKOOG, D. A. *Principles of Instrumental Analysis*, 3. ed., Philadelphia, Saunders College Publishing, 1985. 879.
- TANAKA, H e MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, 381–387, 2001.
- TANG, Q.; ZHANG, Q.; WANG, P.; WANG, Y.; WAN, H. Characterizations of Cobalt Oxide Nanoparticles within Faujasite Zeolites and the Formation of Metallic Cobalt. *Chemistry Materials* 16, 1967-1976, 2004.
- TERAOKA, T.; TAI, C.; OGAWA, H.; FURUKAWA, H.; KAGAWA, S. Characterization and NO Decomposition Activity of Cu-MFI Zeolite in Relation to Redox Behavior. *Applied Catalysis A: General* 200, 167- 176, 2000.
- TORRE-ABREU, C.; HENRIQUES, C.; RIBEIRO, F. R.; DELAHAY, G.; RIBEIRO, M. F. Selective catalytic reduction of NO on copper-exchanged zeolites: the role of the structure of the zeolite in the nature of copper-active sites. *Catalysis Today* 54, 407–418, 1999.
- TORRE-ABREU, C.; RIBEIRO, M. F.; HENRIQUES, C. and DELAHAY, G. Characterization of CuMFI Catalysts by Temperature Programmed Desorption of NO and Temperature Programmed Reduction. Effect of the Zeolite Si/Al Ratio and Copper Loading. *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 249-262, 1997.
- TREACY, M. M. J; HIGGINS, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, 4th Revised Edition, 2001.
- URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Efeito da Composição e Estrutura de Zeólitas no Desproporcionamento de Etilbenzeno. Tese, UFSCar, 1992.
- WANG A., MA L., CONG Y., ZHANG T., LIANG D. Unique properties of Ir/ZSM-5 catalyst for NO reduction with CO in the presence of excess oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental* 40, 319–329, 2003.

-
- WU, Y.; ZHAO, Z.; LIU, Y.; YANG, X. The role of redox property of $\text{La}_{2-x}(\text{Sr,Th})_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$ playing in the reaction of NO decomposition and NO reduction by CO. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 89, 155, 2000.
- YAN, J. Y.; LEI, G. D.; SACHTLER, W. M. H. Desactivation of Cu/ZSM-5 Catalysts for Lean NO_x Reduction: Characterization of Changes of Cu State and Zeolite Support. *Journal of Catalysis* 161, 43-54, 1996.
- YASHNIK, A.S.; ISMAGILOV, Z. R.; ANUFRIENKO, V. F. Catalytic properties and electronic structure of copper ions in Cu-ZSM-5. *Catalysis Today* 110, 310–322, 2005.
- YU, Y.; XIONG, G.; LI, C.; XIAO F-S. Characterization of Iron Atoms in the Framework of MFI-Type Zeolites by UV Resonance Raman Spectroscopy. *Journal of Catalysis* 194, 487–490, 2000.