



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Engenharia
Química

**Preparação de Catalisadores Fe/FER e Fe₂O₃/FER -
Avaliação na Redução de NO com CO**

Dissertação de mestrado

Mestrando: Magmir Metzker Soares

Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González

São Carlos – SP – Brasil/2012



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Engenharia
Química

**Preparação de Catalisadores Fe/FER e Fe₂O₃/FER -
Avaliação na Redução de NO com CO**

Dissertação de mestrado

**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**

Mestrando: Magmir Metzker Soares

Orientador: Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González

São Carlos – SP – Brasil/2012

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

S676pc

Soares, Magmir Metzker.

Preparação de catalisadores Fe/Fe₂O₃/Fe₂O₃/Fe₂O₃ :
avaliação na redução de NO com CO / Magmir Metzker
Soares. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

96 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Catálise heterogênea. 2. Óxido nítrico. 3. Monóxido de
carbono. 4. Óxido de ferro. 5. Zeólita. I. Título.

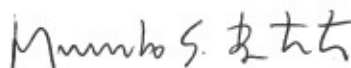
CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **MAGMIR METZKER SOARES** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 30 DE AGOSTO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Marcelo da Silva Batista
UFSJ



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar



Cristiane Alves Sierra Pereira
UFSCar

Resumo

Devido ao desenvolvimento da sociedade, são utilizados processos industriais e meios de transporte (automóveis, ônibus, caminhões, entre outros) que emitem contaminantes, os quais afetam o meio ambiente e conseqüentemente à saúde humana, a flora e a fauna. Dentre essas contaminações, a poluição do ar é das mais complexas, visto que vem se tornando cada vez maior e de difícil controle, apesar dos esforços de leis mais restritivas e do crescente número de agências para sua regulação. Dentre as emissões mais preocupantes, destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO_x) gerados em todo processo de combustão de hidrocarbonetos. No abatimento de NO_x , diversos processos catalíticos são aplicados na atualidade. Entretanto, há a necessidade de os mesmos serem melhorados e aperfeiçoados, assim como de elevar a atividade e seletividade dos catalisadores utilizados para a conversão de NO_x a N_2 . Desta forma, a qualidade do ar é preservada e os impactos desses contaminantes no meio ambiente são minimizados.

Nesse contexto, e considerando os resultados recentes na literatura e do Grupo de Catálise da UFSCar, a presente pesquisa objetivou preparar catalisadores à base de cátions Fe^{n+} trocados na zeólita Ferrierita ($[\text{Na}_x][\text{Si}_y\text{Al}_w\text{O}_z]$) ou à base de óxido de ferro suportado na mesma e os avaliou na redução de NO a N_2 utilizando CO como agente redutor. Para fins de comparação, foram preparados catalisadores a base de zeólitas comerciais do tipo Mordenita e USY nas mesmas condições de impregnação. Verificou-se também o efeito da atividade na presença dos interferentes O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ ou SO_2 . A pesquisa contemplou: i) preparação da zeólita Ferrierita por troca iônica e impregnação e das zeólitas Mordenita e USY por impregnação; ii) caracterização via espectrometria de energia dispersa de raios x, espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível, redução com H_2 à temperatura programada e espectroscopia Mössbauer; iii) avaliação na redução de NO com CO ; iv) avaliação do desempenho catalítico frente os interferentes O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ e SO_2 .

Os testes catalíticos mostraram que as amostras que apresentaram teores de ferro próximos a 9% (FERtroca80 e FERimpr10) foram as mais ativas na redução do NO a N_2 utilizando o CO como agente redutor, sendo ainda seletivas à formação dos produtos desejados. Os testes com interferentes indicaram que a amostra FERimpr10 teve sua atividade afetada pela presença de O_2 e H_2O , sendo que ambos promoveram uma competição pelos sítios ativos do catalisador.

Abstract

Due to the development of society, industrial processes and transportation (cars, buses, trucks, etc.) that emit pollutants are used, which affect the environment and consequently human health, flora and fauna. Among these contaminants, air pollution is the most complex, since it is becoming increasingly difficult to control, despite the efforts of more restrictive laws and the growing number of agencies for its regulation. Among the most worrisome issues stand out nitrogen oxides (NO_x) generated throughout the combustion process of hydrocarbons. In the abatement of NO_x , various catalytic processes are applied today. However, there is a need for them to be improved and upgraded, as to increase the activity and selectivity of the catalysts used for the conversion of NO_x to N_2 . Thus, the air quality is preserved and the impacts of these contaminants in the environment are minimized.

In this context, and considering the recent results in the literature and the Group of Catalysis UFSCar, this study aimed the preparation of catalysts based on cations Fe^{n+} exchanged in zeolite ferrierite ($[\text{Na}_x] [\text{Si}_y\text{Al}_w\text{O}_z]$) or based on iron oxide supported and evaluated in the same reduction of NO to N_2 by using CO as reducing agent. For purposes of comparison, catalysts were prepared based on commercial zeolites USY-type and mordenite under the same conditions of impregnation. Were also verified the effect of activity in the presence of O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ or SO_2 . The research included: i) preparation of ferrierite zeolite by ion exchange and impregnation of Mordenite and USY zeolite, ii) characterization via energy dispersive spectrometry of X-rays, atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet visible reduction with H_2 temperature-programmed and Mössbauer spectroscopy, iii) evaluating the reduction of NO with CO ; iv) evaluation of the catalytic performance fronts interfering O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ and SO_2 .

The catalytic tests showed that the samples with iron content close to 9% (FERtroca80 and FERimpr10) were the most active in the reduction of NO by using CO as reducing agent. The reaction was selective to the formation of desired products, even for high temperatures. The tests indicated that the sample interfering FERimpr10, which was more active in reducing the catalytic activity was not affected by the presence of SO_2 or O_2 , being affected by the presence of O_2 and H_2O , which promoted a competition for active sites of the catalyst.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DA PEROVSKITA.	26
FIGURA 2 - REDE DE TETRAEDROS TO_4 E CÁTIOS Na^+ COMPENSANDO A CARGA DA ZEÓLITA.	29
FIGURA 3 - CAVIDADES ENCONTRADAS NA ZEÓLITA FAUJASITA.	31
FIGURA 4 - ZEÓLITA USY: (A) ESTRUTURA FAU NA DIREÇÃO [111];.....	32
FIGURA 5 – SISTEMAS DE POROS DA ZEÓLITA MORDENITA.....	34
FIGURA 6 - ZEÓLITA MORDENITA: (A) ESTRUTURA MOR NA DIREÇÃO [001];.....	34
FIGURA 7 - SISTEMA DE POROS NA ZEÓLITA FERRIERITA.	36
FIGURA 8 - ZEÓLITA FERRIERITA: (A) ESTRUTURA FER NA DIREÇÃO [001];.....	37
FIGURA 9 - VISTA PRINCIPAL DA ESTRUTURA DA FERRIERITA, MOSTRANDO O CANAL PRINCIPAL (BAERLOCHER, MCCUSKER <i>ET AL.</i>) E O CANAL LATERAL (SC). A LINHA PONTILHADA INDICA A CÉLULA UNITÁRIA COM SIMETRIA IMM.	38
FIGURA 10 - POSIÇÃO DOS SÍTIOS TETRAÉDRICOS T1-T4 E AS TRÊS POSIÇÕES MAIS COMUNS DOS CÁTIOS NA ESTRUTURA A, B E C.	38
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO DA UNIDADE DE TESTES CATALÍTICOS.....	49
FIGURA 12 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2 DOS CATALISADORES FERIMPR10, MORIMPR10 E USYIMPR10.....	54
FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS FERRIERITAS TROCADAS A 25°C.	56
FIGURA 14 - CARTA CATÁLOGO JCPDS DO ÓXIDO DE FERRO.	57
FIGURA 15 - DIFRATOGRAMA DAS FERRIERITAS TROCADAS A 40 E 80°C.....	58
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMA DAS FERRIERITAS IMPREGNADAS COM 5 E 10% DE FERRO.	59
FIGURA 17 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA FER (AMPLIAÇÃO 5000X).	60
FIGURA 18 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA FER (AMPLIAÇÃO 10000X).	61
FIGURA 19 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA FER (AMPLIAÇÃO 20000X).	61
FIGURA 20 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA FER (AMPLIAÇÃO 50000X).	62
FIGURA 21 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA MOR (AMPLIAÇÃO 5000X).	63
FIGURA 22 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA MOR (AMPLIAÇÃO 20000X).	64
FIGURA 23 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA MOR (AMPLIAÇÃO 50000X).	64
FIGURA 24 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA USY (AMPLIAÇÃO 5000X).....	65
FIGURA 25 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA USY (AMPLIAÇÃO 20000X).....	66
FIGURA 26 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA USY (AMPLIAÇÃO 20000X).....	66
FIGURA 27 - MICROGRAFIA DA ZEÓLITA USY (AMPLIAÇÃO 50000X).....	67

FIGURA 28 - ESPECTRO DE DRS UV-VIS DOS CATALISADORES FERTROCA80, FERIMPR5, FERIMPR10, MORIMPR10 E USY IMPR10.	68
FIGURA 29 - ESPECTRO DE DRS UV-VIS DOS CATALISADORES HFER, NH ₄ FER, HMOR E HUSY.	69
FIGURA 30 - PERFIS DE RTP -H ₂ DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	71
FIGURA 31 - TERMOGRAMA DO ÓXIDO DE FERRO PURO.	72
FIGURA 32 - ESPECTRO DE MOSS DA AMOSTRA FERTROCA80.	74
FIGURA 33 - ESPECTRO DE MOSS DA AMOSTRA FERIMPR5.	75
FIGURA 34 - ESPECTRO DE MOSS DA AMOSTRA FERIMPR10.	75
FIGURA 35 - ESPECTRO DE MOSS DA AMOSTRA MORIMPR10.	76
FIGURA 36 - ESPECTRO DE MOSS DA AMOSTRA USYIMPR10.	76
FIGURA 37 - CONVERSÃO DE CO A CO ₂ SOBRE OS CATALISADORES HFER, FERTROCA80, FERIMPR5 E FERIMPR10.	79
FIGURA 38 - CONVERSÃO DE NO A N ₂ SOBRE OS CATALISADORES HFER, FERTROCA80, FERIMPR5 E FERIMPR10.	80
FIGURA 39 - CONVERSÃO DE NO A N ₂ E CO A CO ₂ SOBRE OS CATALISADORES FERIMPR10, MORIMPR10 E USYIMPR10.	82
FIGURA 40 - INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE O ₂ , SO ₂ E H ₂ O NA REDUÇÃO DE NO COM CO SOBRE FERIMPR10.	83

ÍNDICE DE QUADROS

QUADRO 1 - PADRÕES DE QUALIDADE DO AR NO BRASIL.	17
QUADRO 2 - CATALISADORES PREPARADOS POR TROCA IÔNICA.	43
QUADRO 3 – CATALISADORES PREPARADOS POR IMPREGNAÇÃO (UMIDADE INCIPIENTE).	44
QUADRO 4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.	45

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - RAZÃO SI/AL DAS ZEÓLITAS FER, MOR E USY.	50
TABELA 2 - RESULTADOS DE EDS DAS AMOSTRAS PREPARADAS.	51
TABELA 3 - TEORES DE FERRO E SÓDIO DAS AMOSTRAS ANALISADAS.....	53
TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS ZEÓLITAS MOR, FER E USY.	55
TABELA 5 – QUANTIDADE DE H ₂ UTILIZADA NA REDUÇÃO.....	73
TABELA 6 - PARÂMETROS MÖSSBAUER OBTIDOS À 25°C.....	77

SUMÁRIO

1. Introdução	11
2. Revisão Bibliográfica	13
2.1. <i>O problema da poluição do ar.....</i>	<i>13</i>
2.2. <i>Poluição do ar: fontes e classificação.....</i>	<i>13</i>
2.3. <i>Principais poluentes do ar.....</i>	<i>14</i>
2.4. <i>Problemas à saúde humana.....</i>	<i>15</i>
2.5. <i>Padrões Brasileiros para Controle de Poluição do ar.....</i>	<i>16</i>
2.6. <i>Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio</i>	<i>18</i>
2.6.1. <i>Decomposição Direta de NO</i>	<i>18</i>
2.6.2. <i>Redução Catalítica Seletiva de NO com NH₃.....</i>	<i>19</i>
2.6.3. <i>Redução Catalítica Seletiva de NO com Hidrocarbonetos (RCS HC).....</i>	<i>21</i>
2.6.4. <i>Redução Catalítica de NO com Hidrogênio.....</i>	<i>22</i>
2.6.5. <i>Redução Catalítica de NO com CO</i>	<i>23</i>
2.7. <i>Catalisadores para redução de NO com CO.....</i>	<i>25</i>
2.7.1. <i>Perovskitas</i>	<i>25</i>
2.7.2. <i>Catalisadores à Base de Óxidos Metálicos Suportados</i>	<i>26</i>
2.7.3. <i>Zeólitas.....</i>	<i>28</i>
2.7.3.1. <i>Zeólita USY.....</i>	<i>30</i>
2.7.3.2. <i>Zeólita Mordenita</i>	<i>33</i>
2.7.3.3. <i>Zeólita Ferrierita.....</i>	<i>36</i>
3. Objetivos.....	41
4. Materiais e Métodos	42
4.1. <i>Materiais utilizados</i>	<i>42</i>
4.1.1. <i>Troca iônica e impregnação</i>	<i>42</i>
4.1.2. <i>Testes Catalíticos</i>	<i>42</i>

4.2. Zeólitas utilizadas.....	42
4.3. Obtenção da zeólita USY contendo espécies NH_4^+ via troca iônica.....	42
4.4. Obtenção da zeólita FER contendo espécies Fe^{3+} via troca iônica.....	43
4.5. Obtenção de zeólitas Ferrierita, Mordenita e USY contendo espécies Fe via impregnação à umidade incipiente.....	43
4.6. Caracterização dos catalisadores.....	45
4.6.1. Difractometria de raios X.....	46
4.6.2. Medidas de adsorção de N_2	46
4.6.3. Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).....	46
4.6.4. Redução com H_2 à temperatura programada (RTP- H_2).....	46
4.6.5. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (DSR UV-VIS).....	47
4.6.6. Espectroscopia Mössbauer (MOSS).....	47
4.6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
4.6.8. Espectrometria de Energia Dispersa de raios X.....	48
4.6.9. Avaliação do desempenho dos catalisadores.....	48
4.6.9.1. Forma de análise de resultados.....	49
5. Resultados e Discussão.....	50
5.1. Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios X (EDS).....	50
5.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	53
5.3. Medidas de adsorção de N_2	54
5.4. Difração de Raios X.....	56
5.4.1. Catalisadores FER trocados com ferro a 25°C.....	56
5.4.2. Catalisadores FER trocados com ferro a 40 e 80°C.....	58
5.4.3. Catalisadores FER impregnadas com 5 e 10% ferro.....	59
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
5.5.1. Micrografias da zeólita FER.....	60
5.5.2. Micrografias da zeólita MOR.....	63
5.5.3. Micrografias da zeólita USY.....	65

5.6. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (DSR UV-VIS).....	68
5.7. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H ₂).....	71
5.8. Espectroscopia Mössbauer (MOSS).....	74
5.9. Avaliação catalítica.....	79
5.9.1. Redução catalítica do NO a N ₂ utilizando CO como agente redutor	79
5.9.2. Testes com interferentes.....	83
6. Conclusões.....	85
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	86
8. Referências bibliográficas.....	87

1. Introdução

A poluição do ar é assunto de grande preocupação quando se leva em consideração as emissões de gases poluentes provenientes de automóveis e indústrias. Para uma solução efetiva do problema seria necessária à implantação de ferramentas de gerenciamento ambiental e de processos e mecanismos de desenvolvimento limpo para que a geração de poluentes seja minimizada na própria fonte de geração (Cebds, 2006).

Os principais poluentes do ar são material particulado, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e oxidantes fotoquímicos, sendo os três primeiros considerados como poluentes primários e o último como poluente secundário. Os efeitos dos poluentes do ar são variados e atingem a saúde humana, flora e fauna e, também, os materiais. Os poluentes afetam as propriedades atmosféricas interferindo na visibilidade, na formação de fumaça e precipitação, na redução da radiação solar e, também, provocando alteração na distribuição de ventos e na temperatura (Seinfeld, 1986).

O termo NO_x é principalmente associado aos compostos óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e óxido nitroso (N_2O). Por ser produzido em processos de combustão, o NO é considerado como um dos principais poluentes atmosféricos. Além disso, estima-se que cerca de 95% de todo o NO_x formado a partir da queima de combustíveis em fontes estacionárias seja liberado como NO (Sierra-Pereira, 2012). Os óxidos de nitrogênio associados às emissões antropogênicas contribuem significativamente para o aparecimento de graves fenômenos da poluição ambiental, como a chuva ácida, a formação do *smog* fotoquímico e o surgimento do ozônio (O_3) troposférico, como também para a depleção de sua camada na estratosfera (Baird, 1995).

Devido aos problemas ambientais causados pelos NO_x , diversos processos vêm sendo desenvolvidos para seu abatimento. Um dos processos se dá pelo tratamento do fluxo gasoso de exaustão após a queima do combustível e formação de NO_x . Nesse, o abatimento dos óxidos de nitrogênio é necessário para se atingir altos níveis de eficiência. O tratamento do fluxo gasoso de exaustão é também usado quando o controle no processo gerador não pode ser aplicado, por exemplo, em plantas de ácido nítrico (Cooper e Alley, 2002). Dentre as inúmeras técnicas para o abatimento de NO_x se destaca a decomposição ou a redução de NO a N_2 utilizando um catalisador. Como agentes redutores são utilizados amônia, hidrocarbonetos, hidrogênio e monóxido de carbono (Gómez-García, Pitchon *et al.*, 2005).

Em unidades industriais, diante do complexo ambiente de operação, os catalisadores empregados devem ser ativos e seletivos na redução de NO a N_2 com CO, além de estáveis na

presença de oxigênio, vapor de água e SO₂. Diante dessas informações, entende-se como fundamental e estratégica a necessidade de se reduzir as emissões de NO_x no ar por meio de processos que utilizem novos catalisadores minimizando, assim, o lançamento desse tipo de poluente no meio ambiente, preservando a saúde e a vida das populações, como também, a fauna e a flora (Sierra-Pereira, 2012).

Nesse contexto e pelas informações retiradas da literatura, resultou de interesse o estudo de catalisadores à base de espécies de ferro trocadas ou depositadas sobre a zeólita Ferrierita para a redução de NO a N₂ utilizando CO como agente redutor. Essa aplicação da zeólita Ferrierita encontra-se pouco abordada na literatura e os resultados serão de grande interesse quando comparados com outros catalisadores que vem sendo estudado pelo grupo, em particular os catalisadores contendo espécies de ferro trocadas ou suportadas sobre as zeólitas Mordenita e USY. Os catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios X, adsorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura, espectrofotometria de absorção atômica, redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂), espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível (DRS UV-VIS) e espectroscopia Mössbauer. Os catalisadores preparados foram avaliados na redução de NO a N₂, utilizando CO como agente redutor, na presença ou não de oxigênio, SO₂ ou vapor de água.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. O problema da poluição do ar

A queima de combustíveis fósseis para atender as necessidades energéticas da sociedade lança uma grande quantidade de poluentes no meio ambiente (Gómez-García, Pitchon *et al.*, 2005). A demanda energética aumentou exponencialmente devido ao crescente consumo destes combustíveis nos países desenvolvidos. Dentre os combustíveis fósseis, o carvão é a fonte de energia mais importante, fornecendo mais de 40% da energia elétrica do mundo. O ritmo do consumo de carvão deve permanecer ou até crescer devido à grande abundância e, mais ainda, pela sua distribuição pelo mundo, quando comparado com o petróleo ou com gás (Santiago, Hevia *et al.*, 2009).

A liberação de gases tóxicos para a atmosfera a partir de certos processos industriais ou por acidente provoca efeitos locais bastante significativos da poluição do ar. O acidente de Bhopal, Índia, em 1984, em uma unidade da Union Carbide, que liberou uma nuvem de gás tóxico que matou e feriu milhares de pessoas que moravam nas cercanias da fábrica, é um exemplo do potencial perigo dos inúmeros gases tóxicos que hoje são produzidos e manipulados (Braga, Hespanhol *et al.*, 2005).

2.2. Poluição do ar: fontes e classificação

A poluição atmosférica é provocada, basicamente, por dois tipos de fontes: as *estacionárias*, que geram emissões oriundas da queima de carvão ou óleo cru nas indústrias, dos próprios processos químicos, dos incineradores hospitalares e domésticos, etc.; e as *móveis*, que são os diversos meios de transporte, dos quais os caminhões, ônibus e automóveis são os mais significativos (Batista, 2002).

Os poluentes atmosféricos são classificados quanto à origem como poluentes primários (CO, NO_x, Hidrocarbonetos e material particulado), que são aqueles lançados diretamente na atmosfera como resultado de processos industriais ou da exaustão de motores de combustão interna, e os poluentes secundários (O₃, HNO₃, H₂O₂, etc.), que são gerados a partir de poluentes primários por meio de reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera (Silva, 2008).

Em todo o mundo e, particularmente nas grandes cidades, os veículos desempenham um papel fundamental nos níveis de poluição do ar. Os veículos com motores de combustão

interna movidos a diesel e a gasolina produzem cerca de 50% das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Em regiões congestionadas como a cidade de São Paulo o tráfego de veículos responde por cerca de 90% das emissões de CO, 80 a 90% das emissões de NO_x e HC, e cerca de 40% das partículas inaláveis, além de contribuir para o efeito estufa (aquecimento global), causado principalmente pelas emissões de dióxido de carbono (CO₂) (Batista, 2002).

O Estado de São Paulo enfrenta uma situação particularmente preocupante por deter cerca de 40% da frota automotiva do país. Segundo dados da PRODESP, a frota motorizada no Estado de São Paulo, em dezembro de 2007, era de aproximadamente 16,9 milhões de veículos. A frota da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) representa cerca de 8,5 milhões de veículos (Cetesb-Sp, 2012). Controlar a poluição veicular constitui-se um grande desafio, sobretudo com o crescimento da frota mundial e o aumento do transporte individual nas grandes cidades.

2.3. Principais poluentes do ar

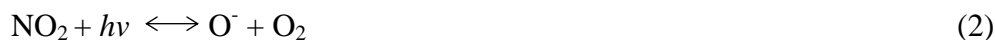
Dentre os poluentes emitidos no meio ambiente, encontram-se os óxidos de nitrogênio (NO_x), dos quais se destacam o óxido nítrico (NO), o dióxido de nitrogênio (NO₂) e o óxido nitroso (N₂O) que são os compostos nitrogenados de maior abundância na atmosfera. O NO, que é emitido a partir de fontes naturais e antrópicas (Seinfeld, 1986), é um gás incolor e inodoro, é um dos principais poluentes atmosféricos produzidos pelo homem, uma vez que é gerado em todo processo de combustão que ocorre em altas temperaturas (Baird, 1995), sendo a maior fonte geradora de NO. O NO₂ nesses processos é emitido em pequenas quantidades, todavia ele é formado na atmosfera pela oxidação do NO (Seinfeld, 1986). O NO₂ em altas concentrações se apresenta como um gás avermelhado com odor irritante (Baird, 1995). O N₂O é um gás incolor emitido quase totalmente a partir de fontes naturais principalmente pela ação bacteriana no solo e por reações na atmosfera superior, sendo quimicamente inerte na temperatura ambiente.

Na atmosfera, os compostos NO_x reagem com uma variedade de radicais livres como OH⁻ formando ácido nítrico (HNO₃), o qual contribui para a formação da chuva ácida, conforme a equação 1 (Heinsohn e Kabel, 1999):



Essa variedade de reações contribui, também, no processo de *smog* fotoquímico, que ocorre durante o fenômeno de inversão térmica e provoca a quebra do estado estacionário da formação e consumo do ozônio (Baird, 1995).

As reações envolvidas no processo são descritas pelas equações 2, 3 e 4.



A concentração do ozônio permanece em equilíbrio, uma vez que as reações 2, 3 e 4 ocorrem simultaneamente. Entretanto, o acúmulo de O_3 na troposfera ocorre quando outros compostos competem com as reações 2 e 4, consumindo NO ou favorecendo o acúmulo de NO_2 (Baird, 1995). Diz-se, então, que é formada uma camada de ozônio indesejável, uma vez que o ozônio é tóxico a vegetais e a muitos organismos (Mozeto, 2003) e, juntamente com outros oxidantes fotoquímicos, o ozônio é considerado um severo irritante para olhos, nariz e garganta. Estudos mostram ainda que a exposição sazonal a grandes quantidades de O_3 pode causar a aceleração do envelhecimento dos pulmões (Cooper e Alley, 2002).

2.4. Problemas à saúde humana

Com relação aos danos à saúde humana, estudos têm demonstrado que o NO_2 causa enfisema pulmonar em diversas espécies de animais e aumenta a suscetibilidade a infecções bacterianas pulmonares em seres humanos (Seinfeld, 1986). Diversos episódios críticos também já foram relatados, quando relacionados à exposição à SO_2 e material particulado. Os mais afetados nesses fatos foram idosos, e pessoas acometidas por doenças respiratórias, como rinite e bronquite. Dentre os casos, o mais relevante ocorreu em Londres, em 1952, quando houve cerca de quatro mil mortes devido à poluição do ar por SO_2 e material particulado (Braga, Hespagnol *et al.*, 2005). Os efeitos crônicos da exposição à poluição do ar também devem ser observados. Uma relação direta entre exposição e doenças respiratórias não pode ser diretamente estabelecida, devido a não uniformidade dos hábitos pessoais. Entretanto doenças relacionadas ao sistema respiratório são geralmente relacionadas com poluição do ar. Dentre as principais doenças estão a bronquite crônica e o enfisema pulmonar (Cooper e Alley, 2002).

Por conta dos riscos ecológicos e à saúde que a presença de NO_x no meio ambiente causa, regulamentações foram propostas para o controle de sua emissão. O protocolo de Gothenburg determina reduções dos NO_x, dentre outros poluentes, para diminuir a acidificação, a eutrofização e os efeitos no ozônio (Roy, Hegde *et al.*, 2009).

2.5. Padrões Brasileiros para Controle de Poluição do ar

No Brasil, o controle de poluição do ar é regulamentado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), por meio da resolução número 3 de 28 de Junho de 1990. De acordo com a mesma, são padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral (Conama, 1990).

Os padrões primários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, enquanto que os padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral (Conama, 1990), ou seja, são os níveis de emissões toleráveis.

De acordo com o disposto na Resolução CONAMA acima, considera-se no país como poluentes atmosféricos que merecem atenção, as partículas totais em suspensão e inaláveis, fumaça, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio e ozônio. Os níveis estabelecidos de padrões primários e secundários de qualidade do ar para cada poluente são mostrados no Quadro 1.

Quadro 1 - Padrões de qualidade do ar no Brasil.

Poluente	Tempo de amostragem	Padrões	
		Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
MP	24 h (*)	240	150
	MG anual	80	60
SO ₂	24 h (*)	365	100
	MA anual	80	40
CO	1 h (*)	40.000	40.000
	8 h (*)	10.000	10.000
O ₃	24 h(*)	160	160
Fumaça	24 h	150	100
	MA anual	60	40
Partículas inaláveis (<10 μm)	24 h	150	150
	MA anual	50	50
NO ₂	1 h (*)	320	190
	MA anual	100	100

(*) Não pode ser excedido mais de uma vez ao ano; MG – média geométrica; MA – média aritmética; MP – material particulado.

Fonte: Conama, 1990.

A Resolução em discussão prevê ainda o episódio crítico de poluição do ar que ocorre quando há a presença de altas concentrações de poluentes na atmosfera em curto período de tempo, resultante da ocorrência de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos mesmos. Para evitar a ocorrência do episódio crítico de poluição do ar a resolução também estabelece os níveis de atenção, alerta e emergência (Conama, 1990).

Nos últimos 30 anos, foram realizados muitos estudos direcionados a encontrar soluções para minimizar as emissões de NO_x. Várias tecnologias de controle de NO_x foram desenvolvidas, mas ainda não são suficientes para atender à regulamentações mais rigorosas no futuro. Entretanto, as emissões de NO_x ainda estão 37% maiores do que o objetivo fixado em 2010 por Gothenburg. Com a expectativa de atender esses objetivos, as tecnologias de controle de emissões precisam ser aprimoradas constantemente (Gómez-García, Pitchon *et al.*, 2005).

2.6. Abatimento dos Óxidos de Nitrogênio

Nas últimas décadas, inúmeras pesquisas voltadas a encontrar soluções para minimizar a emissão de NO_x têm sido realizadas (Gómez-García, Pitchon *et al.*, 2005) e os processos desenvolvidos permitem abater NO na ausência ou presença de um agente redutor. Como agentes redutores são utilizados amônia (NH_3), hidrocarbonetos, hidrogênio (H_2) ou CO, conforme segue:

- (i) Decomposição direta de NO, no qual se elimina a necessidade do uso de agentes redutores;
- (ii) Redução catalítica seletiva de NO com NH_3 , comum em plantas químicas industriais e estações de geração de energia;
- (iii) Redução catalítica seletiva de NO na presença de hidrocarbonetos, e;
- (iv) Redução catalítica de NO na presença de CO e/ou H_2 , típica do controle de poluição automotiva.

Ainda é necessária a realização de estudos avaliando os catalisadores quando em presença dos chamados interferentes (O_2 , SO_2 e vapor de água), de forma a identificar materiais potenciais para serem efetivamente aplicados na reação utilizada. Esses compostos são normalmente encontrados em exaustões gasosas provenientes de fontes móveis ou estacionárias e interferem negativamente no desempenho dos catalisadores (Sierra-Pereira, 2012).

2.6.1. Decomposição Direta de NO

A decomposição de NO representa uma boa alternativa no controle de emissão de NO, já que o gás não exige que nenhum outro reagente seja adicionado à exaustão e pode levar somente à formação de N_2 , O_2 e eventualmente N_2O (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998).

Os catalisadores mais conhecidos que apresentam atividade catalítica significativa na decomposição de NO para N_2 e O_2 são zeólitas trocadas com cobre (Busca, Larrubia *et al.*, 2005). A presença de SO_2 e vapor d'água na mistura gasosa de exaustão podem desativar rapidamente o catalisador. Além disso, a atividade deste catalisador é muito baixa quando se trabalha em temperaturas entre 200 e 350°C (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998).

2.6.2. Redução Catalítica Seletiva de NO com NH₃

Neste caso, a redução catalítica do NO é seletiva (RCS) e ocorre na presença de amônia (NH₃) (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998). A amônia é um gás incolor, com forte odor acre, que está presente na atmosfera como resultado de processos químicos e bioquímicos naturais. Entre as várias fontes emissoras de amônia atmosférica, se destacam os microrganismos, a decomposição de animais e tratamento de efluentes doméstico (Manahan, 1994). A amônia também é largamente produzida pelo processo Haber-Bosch, uma reação reversível entre H₂ e N₂ (Seiler, Sigel *et al.*, 1988).

A exposição a pequenas concentrações de NH₃ gasoso provoca o ataque à membrana da mucosa e, embora atue somente como um irritante para os olhos e garganta, a exposição a altas concentrações pode induzir a edemas, hemorragias e enfisema (Seiler, Sigel *et al.*, 1988).

A redução catalítica de NO_x em emissões gasosas de várias indústrias, principalmente plantas de ácido nítrico, tem sido frequentemente tratadas utilizando amônia ou ureia. Essas reações ocorrem em uma estreita faixa de temperatura e, de forma geral, a amônia, com o auxílio de um sistema de distribuição adequado, é inserida no gás de exaustão antes de ser alimentada ao reator (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998).

As principais reações que ocorrem durante a RCS de NO com NH₃, na presença ou ausência de O₂, são representados pelas equações 5 a 8.

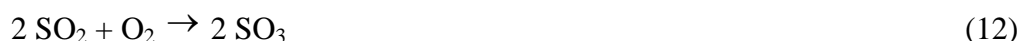
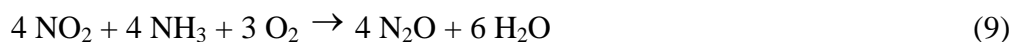


Nesse processo, reações secundárias podem ocorrer conforme a natureza do catalisador, o teor de oxigênio no meio, a temperatura ou a presença de gases ácidos, levando a amônia a reagir com O₂ para formar N₂, NO ou N₂O ou até mesmo a amônia reagir com NO_x para formar N₂O, sendo que em todas as reações há formação de água (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998)

É importante destacar que, na presença de oxigênio, é necessário assegurar uma proporção estequiométrica NH₃:NO = 1:1, conforme se descreve na equação 6. Caso SO₂, CO₂ ou HCl estejam presentes na mistura de alimentação, os produtos resultantes das reações

desses com amônia terão propriedades corrosivas que poderão danificar equipamentos e tubulações de distribuição (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998)

As reações representadas pelas equações 9 a 12 mostram rotas não seletivas para a redução catalítica de NO com NH₃:



Nas equações 7, 8 e 9 se observa reação de NH₃ com NO₂. Isto ocorre porque na presença de oxigênio, a baixas temperaturas, o NO pode ser oxidado a NO₂ que, ao reagir com NH₃ se reduz a N₂, conforme as equações 7 e 8 (Gómez-García, Pitchon *et al.*, 2005).

A conversão de NO a N₂ pode alcançar 85% na RCS de NO com NH₃. Quando na presença de enxofre, a conversão dessa substância, conforme equação 12 alcança de 1 a 2%. Os processos catalíticos são provavelmente os mais usados e adequados para a transformação de NO_x a N₂ (Gómez-García, Pitchon *et al.*, 2005), já que nesses processos, em relação à redução de NO com NH₃ não catalítica, a presença do catalisador reduz a temperatura para a ocorrência dessa reação em cerca de 873°C (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998).

A escolha do catalisador para este processo depende dos materiais e da composição do gás de exaustão. Três tipos de catalisadores são habitualmente utilizados. Catalisadores à base de metais nobres, à base óxidos de metais de transição e à base desses metais trocados em zeólitas (Heinsohn e Kabel, 1999).

Os catalisadores industriais são constituídos por V₂O₅-WO₃/TiO₂ ou V₂O₅-MoO₃/TiO₂, sendo que o suporte de titânia se encontra na fase anatase onde uma camada de V₂O₅ e WO₃ ou MoO₃ é depositada por impregnação. Em geral, a área superficial do suporte está entre 50 e 100 m²/g, e são suportados teores nominais de V₂O₅ de 0,5 - 3% (m/m) e MoO₃ ou WO₃ de 5 - 10% (m/m) (Busca, Larrubia *et al.*, 2005).

Há grande interesse em se desenvolver catalisadores ativos para a RCS de NO com NH₃ que trabalhem a temperaturas menores que 250°C, mas o fator limitante desta tecnologia consiste na necessidade da ausência total de SO_x nos gases, pois nesta faixa de temperatura há formação de sulfato de amônio com o consequente envenenamento do catalisador. Uma segunda limitação se deve ao fato de que nitrato de amônio pode ser formado a temperaturas

menores que 150°C e também causar diversos problemas no sistema (Busca, Larrubia *et al.*, 2005).

Catalisadores preparados a partir de óxido de manganês suportado em TiO₂ promovidos com óxido de ferro, cobre, níquel e cromo, indicaram que a adição destes metais acarretou em um efeito positivo na conversão de NO a N₂. A temperatura de conversão caiu em até 60°C para o caso de óxido de ferro, alcançando 90% de conversão a 88°C (Wu, Jiang *et al.*, 2008). O suporte CeO₂/TiO₂ foi avaliado também na redução catalítica de NO na presença de NH₃. Os resultados mostraram que o suporte de CeO₂/TiO₂ não sofreu alteração na sua eficiência quando na presença de excesso de oxigênio e SO₂ à temperatura de 300°C (Xu, Yu *et al.*, 2008).

A tecnologia comercial para controle de NO na pós-combustão em plantas de geração de eletricidade através da queima do carvão, que representa 53% do total de emissões de NO_x, é a redução catalítica seletiva (RCS) utilizando a ureia ou amônia como agentes redutores. Os custos do processo e os gastos com o uso da amônia ou ureia para RCS de NO pode ser superado pela escolha de um agente redutor alternativo, como o monóxido de carbono ou hidrocarbonetos leves (Patel, Rufford *et al.*, 2010).

2.6.3. Redução Catalítica Seletiva de NO com Hidrocarbonetos (RCS HC)

Um segundo método, utilizando um agente redutor, amplamente discutido na literatura, é a RCS de NO com hidrocarbonetos. Hidrocarbonetos são compostos que são formados por átomos de carbono e hidrogênio. Devido ao seu difundido uso como combustíveis, os hidrocarbonetos predominam entre os poluentes atmosféricos orgânicos. Os derivados da gasolina são a principal fonte dos hidrocarbonetos, de origem antropogênica, encontrados na atmosfera. Esses podem entrar na atmosfera diretamente ou como subprodutos da combustão parcial de outros hidrocarbonetos. Os últimos são importantes já que eles tendem a ser de cadeia insaturada e relativamente reativa (Manahan, 1994).

A principal vantagem da RCS-HC é o uso de um gás com composição similar ao encontrado em exaustões gasosas de combustão (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998). Na RCS de NO na presença de hidrocarbonetos o agente redutor reage com os óxidos de nitrogênio. Nesse processo, reações indesejáveis podem ocorrer; entretanto, sob condições ideais o redutor reage primeiramente com o óxido de nitrogênio formando nitrogênio gasoso (Heck, 1999). Na RCS, vários hidrocarbonetos como metano, propano, propeno e n-decano têm se

mostrado eficazes (Albuquerque, 2006); (Li e Armor, 1992). Como catalisadores têm sido testados metais de transição compensando carga em diferentes zeólitas (Albuquerque, 2006);(Li e Armor, 1992) ou aluminossilicatos mesoporosos (Pineda, Castillo *et al.*, 1999).

2.6.4. Redução Catalítica de NO com Hidrogênio

O hidrogênio, o mais simples e mais comum elemento do universo, também é utilizado como redutor na reação de redução de NO. Encontrado na água, nos seres vivos e no petróleo, é uma molécula com grande capacidade de armazenar energia e por este motivo sua utilização como fonte renovável de energia elétrica e também térmica vem sendo amplamente pesquisada (Maciel, 2006). Esta substância em sua forma gasosa não apresenta toxicidade conhecida, todavia em mistura com outros gases, como O₂ ou CO₂, pode gerar violentas explosões que podem ser perigosas por sua ação física e não por toxicidade (Seiler, Sigel *et al.*, 1988).

O interesse por essa reação é associada com a remoção de NO em exaustões automotivas. Nos motores à combustão interna, há três fontes de hidrogênio: a primeira se deve à presença de hidrogênio molecular, a segunda à presença de vapor de água que é convertida a H₂ na reação de deslocamento gás-água (*shift*) pelo mesmo catalisador que reduz NO e a terceira ao hidrogênio reativo contido nos hidrocarbonetos (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998).

Os principais catalisadores utilizados são os óxidos de metais de transição e metais nobres suportados, uma vez que metais nobres conferem boa seletividade para a reação. Além disso, perovskitas e zeólitas trocadas com Rh, Co, Cu ou Pt vem sendo também estudadas. A redução catalítica de NO com H₂ está incluída na categoria de redução de NO não seletiva, pois é geralmente acompanhada pela formação de quantidades significativas de NH₃ (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998). A formação de NH₃ pode servir como um promotor da redução de NO com H₂. Entretanto a formação de NH₃ é vista como um dos obstáculos para a aplicação prática do H₂ no tratamento de exaustões gasosas (Konsolakis, Vrontaki *et al.*, 2006).

2.6.5. Redução Catalítica de NO com CO

A redução catalítica de NO na presença de monóxido de carbono (CO) é outro importante processo alternativo. O monóxido de carbono é formado pela combustão incompleta de carbono ou compostos de carbono, bem como em processos biológicos. É um gás incolor e inodoro, também conhecido como gás de síntese, que ao ser queimado forma uma característica chama azul. As concentrações entre 12,5 e 74,2 % no ar formam misturas explosivas (Seiler, Sigel *et al.*, 1988).

O maior perigo desse gás se deve à sua habilidade, quando inalado, de se complexar fortemente com a hemoglobina do sangue e impedir o transporte de oxigênio para células, produzindo a carboxi-hemoglobina. A exposição à altas concentrações de CO resulta em dores de cabeça, fadiga, falta de consciência e até morte. Em países em desenvolvimento, o CO é um perigoso contaminante quando combustíveis de biomassa são usados para aquecer ambientes internos pouco ventilados (Baird, 1995).

A redução de NO com CO, portanto, é um importante processo químico, de grande interesse científico/industrial, já que ambos os reagentes estão presentes em gases efluentes de fontes móveis ou estacionárias (Belessi, Trikalitis *et al.*, 1999). O processo é vantajoso uma vez que os dois poluentes podem ser removidos simultaneamente. Embora CO₂ seja formado no processo, acredita-se que a sua contribuição no aumento da concentração de CO₂ na atmosfera durante o abatimento dos NO_x seja muito pequena quando comparada a outras fontes de emissão (Gradoń e Lasek, 2010).

Os principais fatores que controlam a redução de NO na presença de CO são a natureza da espécie ativa, o tipo e propriedades do suporte, a dispersão e as condições operacionais, como temperatura da reação e velocidade espacial de alimentação de reagentes. Além desses parâmetros, a atividade e seletividade a nitrogênio poderá ser substancialmente modificada quando a reação é conduzida na presença de oxigênio, vapor de água ou dióxido de enxofre. Isto ocorre devido à competição entre os compostos pelos sítios ativos do catalisador (Lin, Li *et al.*, 2010). Do mesmo modo, o método e condições de preparação dos catalisadores têm um importante efeito na atividade e estabilidade do catalisador (Silva, 2008).

A redução catalítica de NO com CO é um processo de grande interesse científico/industrial, uma vez que ambos os reagentes estão presentes em gases efluentes de fontes móveis (veículos) ou estacionárias (indústrias e unidades de geração de energia)

(Belessi, Trikalitis *et al.*, 1999). O monóxido de carbono (CO) e o óxido nítrico (NO) são componentes dos gases de exaustão, sendo o CO um potencial agente redutor de NO. Dessa forma, se mostra relevante o estudo da redução de NO com CO (Chen, Zhu *et al.*, 2009), pela vantagem desses dois poluentes serem removidos simultaneamente. A reação leva a formação de dióxido de carbono, nitrogênio e/ou óxido nitroso como produtos (Wu, Zhao *et al.*, 2000).

A molécula de NO pode adsorver de forma dissociativa ou molecular dependendo do metal. No cobre, ocorre a adsorção molecular, no ferro a dissociativa, enquanto no cobalto é observada a adsorção molecular em baixas temperaturas e dissociativa em maiores temperaturas (Brown e King, 2000). Durante a redução catalítica de NO com CO o cátion do metal participa do mecanismo de reação, no qual ele é reduzido pelo CO e oxidado pelo NO. Como consequência, o comportamento do catalisador está relacionado com o estado de oxidação inicial do metal, a afinidade do metal em adsorver e dissociar o NO e as propriedades redox, ou seja, a tendência do metal ser reduzido pelo CO e posteriormente oxidado pelo NO durante a reação (London e Bell, 1973).

No processo de redução de NO com CO, as moléculas de NO e CO são primeiro adsorvidas sobre os sítios metálicos (δ) na superfície dos catalisadores na forma de $\text{NO}_{(a)}$ e $\text{CO}_{(a)}$. O $\text{NO}_{(a)}$ se dissocia em $\text{N}_{(a)}$ e $\text{O}_{(a)}$. O $\text{N}_{(a)}$ pode reagir, a baixas temperaturas, com $\text{NO}_{(a)}$ formando $\text{N}_2\text{O}_{(a)}$, que pode ser considerado como um intermediário na redução de NO a N_2 ou até mesmo com outro $\text{N}_{(a)}$ formando $\text{N}_{2(a)}$. O $\text{CO}_{(a)}$, por sua vez, reage com o $\text{O}_{(a)}$ formando $\text{CO}_{2(a)}$. O mecanismo de redução de NO a N_2 na presença de CO está representado pelas equações 13 a 20, em que δ representa o sítio metálico.



A baixas temperaturas, as reações representadas pelas equações 13 e 14 são muito lentas e a maioria de $\text{NO}_{(a)}$ existente na superfície do catalisador forma N_2O pelas equações 17 e 18. Entretanto, a altas temperaturas o N_2O formado se decompõe a N_2 e $\text{O}_{(a)}$ (conforme a

reação representada pela equação 19), sendo por esse motivo a redução de NO nessa condição considerada como seletiva a N₂ (Xiaoyuan, Liping *et al.*, 2003).

Dada a relevância dessa reação para o controle das emissões em gases de exaustão, o uso de CO para redução catalítica de NO vem sendo muito estudado (Iliopoulou, Efthimiadis *et al.*, 2004). Entretanto, os catalisadores atuais geralmente consistem em metais preciosos que possuem um alto custo. Por isso, é de importância realizar estudos exploratórios de catalisadores de menor custo e de eficiência compatível na purificação de exaustões gasosas (Chen, Zhu *et al.*, 2009).

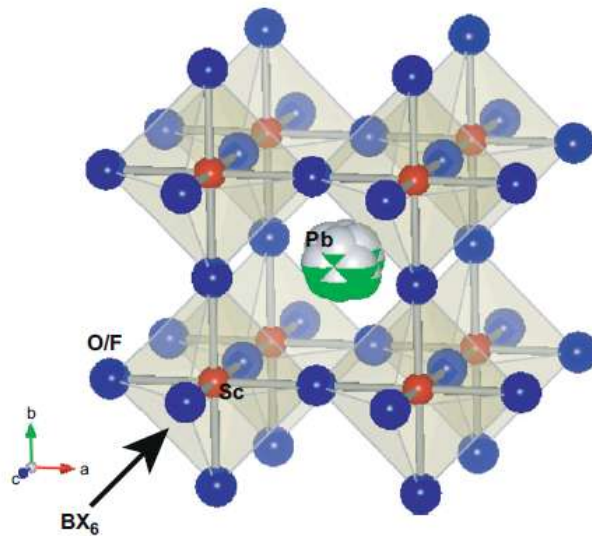
Nakatsuji *et al.* (2008) estudaram catalisadores de Rh suportados em Na-Beta e H-Beta, na presença e ausência de SO₂. Seus resultados mostraram que a conversão de NO nunca passou de 56%. Contudo, a seletividade a N₂ sempre foi maior do que 90%. Por outro lado, os catalisadores estudados por Nakatsuji e colaboradores apresentaram boa resistência ao SO₂ (Sierra-Pereira, 2012).

2.7. Catalisadores para redução de NO com CO

2.7.1. Perovskitas

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 se encontram dodeca coordenados e ocupam os sítios A da estrutura perovskita. Cátions que possuem raios iônicos menores preenchem os sítios B e acham-se hexa coordenados. A e O formam um empacotamento cúbico fechado, e B está inserido nos espaços octaédricos do empacotamento, como mostra a Figura 1 (Tanaka e Misono, 2001).

Figura 1 - Estrutura da perovskita.



Fonte: Katsumata, Nakashima *et al.*, 2008.

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 (Parvulescu, Grange *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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0; 0,3$ e $0,4$) foram estudadas e apresentaram elevada atividade na redução de NO a N_2 com CO e na oxidação deste último composto a CO_2 , apresentando em altas temperaturas (550°C) conversões superiores a 80% em ambas as reações. 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 (Lima, Dimitrov *et al.*, 2006).

2.7.2. Catalisadores à Base de Óxidos Metálicos Suportados

Em 1972, vários óxidos metálicos suportados sobre sílica-alumina foram testados no abatimento de NO com CO na presença de O_2 , sendo encontrada uma boa seletividade a N_2 e CO_2 nos catalisadores Fe_2O_3 e Cr_2O_3 , uma vez que a presença de outros óxidos na reação entre CO e O_2 era mais rápida que a reação entre CO e NO (Parvulescu, Grange *et al.*, 1998).

O catalisador de óxido de cobalto suportado em bário-alumina (Co(1%)/Al₂O₃-BaO) foi investigado na redução de NO com CO. Para a reação, utilizou-se 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. A reação de decomposição sobre Co₃O₄ e CoO foi realizada a uma velocidade espacial (GHSV) de 12.000 h⁻¹. Como resultado se verificou que em temperaturas de até 350°C, apenas N₂O era formado 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. Os dados de conversão de NO e CO mostraram uma desativação do catalisador após dois ciclos sucessivos de reação devido a formação da fase CoAl₂O₄, a qual é inativa na reação em estudo (Liotta, Pantaleo *et al.*, 2004).

Analisando ainda o catalisador de cobalto suportado em bário-alumina, viu-se que 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, o 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, sendo que o 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 óxido de Co²⁺ favorecem a formação de N₂ e que, íons óxido de Co³⁺ são favoráveis à formação de N₂O (Liotta, Pantaleo *et al.*, 2004).

Catalisadores de óxido de cobre suportados por impregnação úmida em vários suportes (γ -Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, ZSM-5) 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. A propriedade redox (Cu²⁺/Cu⁺) foi considerada, pelos autores, como a causa da redução catalítica de NO com CO na presença de oxigênio (Amano, Suzuki *et al.*, 2006).

Albuquerque (2006) preparou catalisadores à base de óxidos de cobre ou ferro suportados em ZrO_2 , CeO_2 ou ZrO_2-CeO_2 . Nesse estudo, os suportes foram preparados pelo método de precipitação ou coprecipitação e a introdução dos precursores dos óxidos metálicos se deu via impregnação úmida. Os resultados catalíticos desse trabalho mostraram que todos os catalisadores apresentaram conversões de NO e CO maiores que 80% à temperatura de 350°C. Além disso, as curvas de conversão do NO a N_2 estiveram consideravelmente acima daquela de CO a CO_2 , indicando que os catalisadores eram também ativos na decomposição direta do NO (Sierra-Pereira, 2012).

Okamoto et al. (2000) prepararam também catalisadores de Fe suportados em ZrO_2 pelo método de impregnação para a redução de NO com CO. Os autores reportaram que aglomerados de óxidos de Fe^{3+} são muito ativos na redução de NO com CO a 250°C, enquanto espécies de Fe^{3+} catiônicas são quase inativas. Além disso, o óxido de ferro interage fracamente com a zircônia, quando comparado às espécies catiônicas de Fe^{3+} , o que facilita os processos de oxidação e redução durante a reação de NO com CO. A adição de 0,5% (m/m) de Cu sobre o catalisador Fe/ ZrO_2 aumentou a conversão de NO com CO consideravelmente. De acordo com os resultados de espectroscopia Mössbauer, a presença de CuO levou a um aumento da dispersão do Fe_2O_3 sobre a zircônia. Por outro lado, o efeito sinérgico do Cu pôde ser atribuído ao envolvimento das espécies de Cu e Fe na reação em questão, o que foi evidenciado pela mudança na taxa de reação (Sierra-Pereira, 2012).

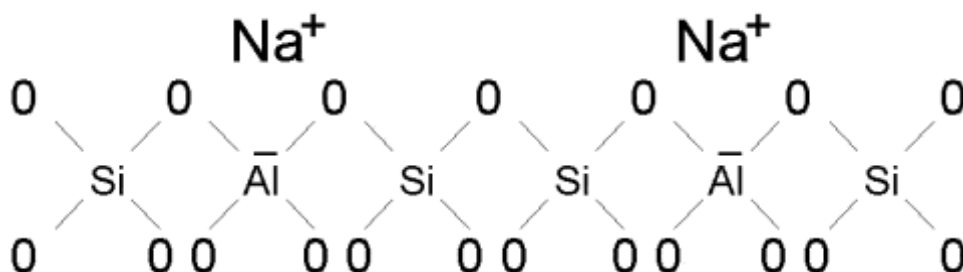
2.7.3. Zeólitas

Na busca por novos catalisadores e suportes e considerando as propriedades das zeólitas e sua utilização em importantes processos na indústria de refino de petróleo, petroquímica e outras reações químicas, verifica-se na literatura um substancial conjunto de estudos que usam esses sólidos em diversos processos catalíticos para o abatimento de NO_x . Além de suas propriedades físico-químicas e catalíticas, as zeólitas se caracterizam, também, pela sua propriedade de seletividade de forma, a que é consequência das características do seu sistema de microporos, o qual poderá permitir ou não o acesso de reagentes ou produtos para ou desde o interior desse sistema poroso (Silva, 2008).

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). Os átomos de silício e alumínio 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 nas diversas zeólitas (Silva, 2008).

Figura 2 - Rede de tetraedros TO_4 e cátions Na^+ compensando a carga da zeólita.



Fonte: Chen, Zhu *et al.*, 2009.

Como mencionado, esses materiais são de grande aplicação em diversos processos químicos industriais, como trocadores iônicos, adsorventes e catalisadores. Essas propriedades são consequência das suas características físicas e químicas: diâmetro de poros bem definidos na faixa entre 0,3 a 0,75 nm, alta área superficial específica, propriedades de troca iônica, capacidade de adsorção, alta estabilidade térmica e acentuada atividade catalítica (Silva, 2008).

Dentre as propriedades das zeólitas, destaca-se sua capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação. Isso ocorre porque os átomos de Si e Al que compõem a estrutura da zeólita estão coordenados tetraedricamente com quatro átomos de oxigênio e, como o silício possui valência +4 e o alumínio valência +3; o tetraedro de Al gera uma carga negativa na estrutura que é balanceada por um cátion de compensação (Silva, 2008).

A incorporação de íons metálicos na matriz da zeólita trouxe algumas propriedades especiais para a catálise heterogênea (Li, Shen *et al.*, 2008). O interesse no uso de zeólitas contendo Fe no processo de redução de NO com CO é justificado pelo fato de que esses materiais vêm se apresentando como catalisadores eficientes em diversas reações, como a redução catalítica seletiva de óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos e na presença de água; redução de NO e N_2O por NH_3 ; decomposição direta de N_2O , hidroxilação do benzeno com N_2O , entre outras. As propriedades redox das espécies de ferro são muito importantes para o desempenho catalítico na reação de interesse (Ivanova, Mihaylov *et al.*, 2010; Malpartida, Ivanova *et al.*, 2010).

No que diz respeito à zeólitas trocadas com ferro ou suportadas com Fe_2O_3 , a natureza e a distribuição das espécies ativas são a chave para a atividade catalítica. É conhecido que a formação da espécie de ferro na matriz da zeólita esta diretamente relacionada com as condições e com os procedimentos de preparação (Li, Shen *et al.*, 2008). Em um trabalho desenvolvido no Laboratório de Catálise da UFSCar (Silva, 2008), foram preparados catalisadores à base de zeólitas USY e H/ZSM-5 como suporte de espécies de Cu, Co ou Fe. Esses catalisadores foram avaliados na redução de NO com CO, onde se verificou que aqueles que continham óxido de ferro apresentaram melhor desempenho catalítico.

Foi estudada a redução de NO a N_2 usando CO como agente redutor sobre óxidos de cobre, cobalto ou ferro suportados em zeólita HZSM-5. A preparação dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_{3(9,4)}/\text{HZSM-5}$, $\text{CuO}_{(8,4)}/\text{HZSM-5}$ e $\text{Co}_3\text{O}_{4(8,6)}/\text{HZSM-5}$, onde o valor entre parênteses é o teor mássico dos óxidos, foi realizada por precipitação dos hidróxidos de ferro, cobre ou cobalto sobre a zeólita HZSM-5. As condições operacionais utilizadas pelos autores foram de 0,5 % NO e 0,5 % CO na alimentação, 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 N_2 utilizando CO como agente redutor, seguindo a ordem de atividade: $\text{CuO}/\text{HZSM-5} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5} > \text{Co}_3\text{O}_4/\text{HZSM-5}$. Embora os catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HZSM-5}$ 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 N_2O e, por conseguinte, maior seletividade a formação de nitrogênio (Buosi, Martins *et al.*, 2005).

Trabalhos recentes apontam zeólitas trocadas com metais de transição como excelentes catalisadores para a decomposição do óxido nitroso a nitrogênio e oxigênio. Um desses trabalhos (Malpartida, Ivanova *et al.*, 2010) estudou essa reação sobre Fe/zeólita Ferrierita, Fe/zeólita Beta e Fe/zeólita ZSM-5 e uma atividade superior da Fe/zeólita Ferrierita foi reportada.

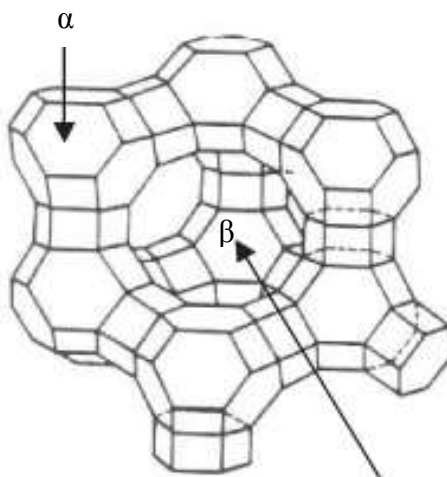
2.7.3.1. Zeólita USY

A zeólita USY (*UltraStable Y zeolite* ou zeólita Y ultra estável) é uma zeólita do tipo faujasita e mostra um sistema de microporos tridimensional delimitado por anéis de 12 membros de dimensão média de 0,74 nm (Pérez-Ramírez, García-Cortés *et al.*, 2001).

A rede cristalina consiste em um arranjo espacial formado pela união de dois tipos de poliedros: prismas hexagonais formados pela união de anéis duplos de seis tetraedros (D_6R ou C_6-C_6) e um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, conhecido como cavidade β ou sodalita. A união dos prismas hexagonais C_6-C_6 com quatro das faces hexagonais da cavidade sodalita forma um poliedro dentro do qual se encerra uma grande cavidade, a supercavidade α . Esta grande cavidade possui diâmetro interno de 12,5 Å e está conectada ao sistema interno de canais da estrutura da zeólita Y por aberturas constituídas de anéis de 12 átomos de oxigênio, de diâmetro de 7,4 Å (Pérez-Ramírez, García-Cortés *et al.*, 2001).

Na zeólita Y, além do sistema de canais elucidado, formado pela união das supercavidades α , existe um segundo sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α , ao qual se penetra por aberturas constituídas de anéis de 6 átomos de oxigênio e diâmetro igual a 2,2 Å. Se o segundo sistema de canais, devido a seu pequeno tamanho de poros, é inacessível à maioria das moléculas orgânicas e inorgânicas, o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso à maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. Esta última característica da zeólita Y justifica o seu grande uso industrial como catalisador no processo de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos (Gianneto, 1990). Graças a sua alta estabilidade térmica, estrutura relativamente aberta, elevada área superficial e um grande volume de poros, a USY é um suporte catalítico promissor (Pérez-Ramírez, García-Cortés *et al.*, 2001). A Figura 3 mostra as cavidades da zeólita faujasita. As cavidades são identificadas pelas letras gregas α e β .

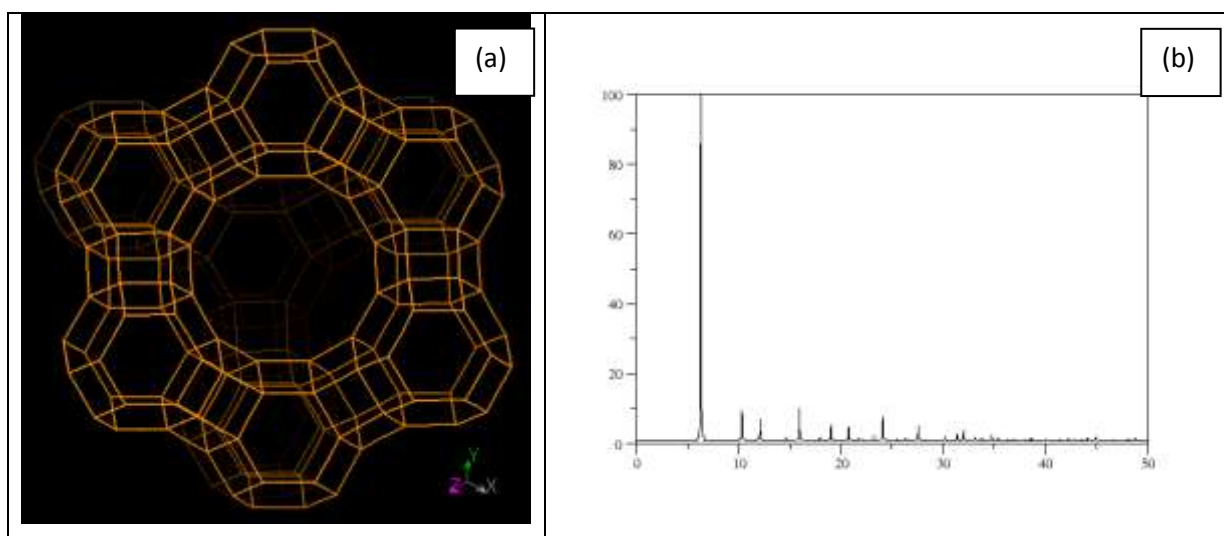
Figura 3 - Cavidades encontradas na zeólita Faujasita.



Fonte: Sousa, 2007.

A Figura 4 mostra a estrutura da zeólita USY na direção [111] (denominada estrutura FAU pela *International Zeolite Association*) e seu difratograma de raios X (Baerlocher, Mccusker *et al.*, 2007).

Figura 4 - Zeólita USY: (a) estrutura FAU na direção [111];
(b) difratograma de raios X.



Fonte: Baerlocher, Mccusker *et al.*, 2007.

Catalisadores à base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados em zeólita USY foram estudados. A avaliação dos catalisadores foi realizada por meio da redução de NO utilizando CO como agente redutor. Foi verificado que os catalisadores com óxido de ferro suportado apresentaram as maiores conversões na reação em estudo, na presença de quantidade estequiométrica de O₂, de 40 ppm de SO₂ ou vapor de água (10-12%). Os catalisadores, praticamente, não apresentaram conversões de NO e de CO em temperaturas menores que 250°C. No intervalo de 300-500°C, a conversão aumentou proporcionalmente com o teor de ferro no catalisador. O catalisador de óxido de ferro suportado em zeólita apresenta baixo custo e poderia eliminar simultaneamente dois poluentes. Em geral, os catalisadores a base de óxido de ferro apresentam alta seletividade a N₂ (Silva, 2008).

Catalisadores de Mn e Fe suportados na zeólita USY, utilizando amônia como agente redutor, foram estudados. Foram preparados catalisadores impregnados com diferentes quantidades dos metais para avaliar a influência destes na atividade do catalisador, além de

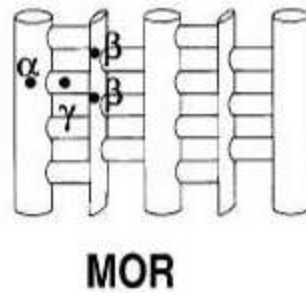
utilizar a zeólita pura (Lin, Li *et al.*, 2010). Primeiramente, a zeólita USY foi impregnada com manganês e, em seguida, foi impregnada com ferro. Comparando a atividade entre a USY e a Mn/USY com diferentes quantidades de manganês, foi visto que a atividade da zeólita USY pura foi praticamente desprezível em todas as temperaturas da reação. Porém, a adição do manganês provocou o aumento da atividade catalítica. Isso indica que a zeólita USY foi inativa para a redução de NO com NH₃, e o manganês teve um papel importante na reação catalítica. Com o aumento do teor de Mn, a conversão do NO aumentou até atingir o máximo na quantidade de 10% de manganês. A conversão de NO a N₂ utilizando este catalisador atingiu 98% na faixa de temperatura entre 726-816°C. Este catalisador apresentou bom desempenho catalítico a altas temperaturas. Entretanto, o aumento adicional na quantidade de manganês acarretou na diminuição da conversão de NO (Lin, Li *et al.*, 2010).

Os autores adicionaram ainda diferentes quantidades de ferro no catalisador 10%Mn-Fe/USY. Comparando com a atividade catalítica do catalisador 10% Mn-Fe/USY, a adição do ferro no catalisador provocou um aumento da atividade em temperaturas menores e ampliou a faixa operacional de temperatura. O catalisador 10%Mn-8%Fe/USY foi o mais ativo a temperaturas inferiores a 250°C. À 646°C, sua conversão de NO a NO₂ atingiu 66,5% e chegou próxima de 100% na faixa de temperatura entre 696-846°C (Lin, Li *et al.*, 2010).

2.7.3.2. Zeólita Mordenita

A zeólita Mordenita (MOR) é um aluminossilicato com uma composição ideal Na₈[Al₈Si₄₀O₉₆]·24H₂O. Devido a sua alta estabilidade térmica, a zeólita MOR é uma das zeólitas mais aplicadas industrialmente, sendo utilizada em vários processos de refino do petróleo e na indústria petroquímica como hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação e na síntese da dimetilamina. É de conhecimento que a zeólita MOR possui um sistema de poros que consiste em canais lineares paralelos, com o canal principal delimitado por anéis de doze membros (6.5×7.0 Å) em direção ao eixo *z* e do outro sistema de canais delimitado por anéis de oito membros (2.6×5.7 Å) na direção do eixo *z* (Lu, Kanai *et al.*, 2007). A Figura 5 ilustra a rede de poros unidimensionais da zeólita MOR. As letras gregas α, β e γ denominam as posições em que os sítios catiônicos estão localizados na estrutura (Sousa, 2007).

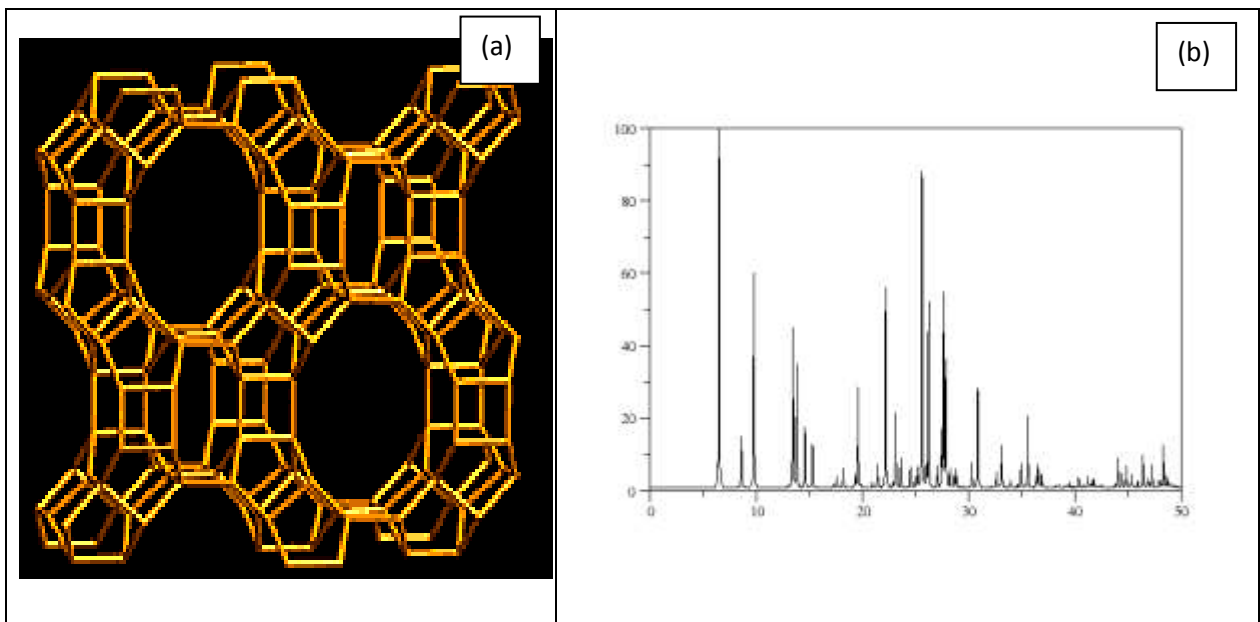
Figura 5 – Sistemas de poros da zeólita Mordenita.



Fonte: Sousa, 2007.

Na Figura 6 é mostrada a estrutura da zeólita Mordenita na direção [001] (denominada estrutura **MOR** pela International Zeolite Association) e seu difratograma de raios X (Baerlocher, Mccusker *et al.*, 2007).

Figura 6 - Zeólita Mordenita: (a) estrutura MOR na direção [001];
(b) difratograma de raios X.



Fonte: Baerlocher, Mccusker *et al.*, 2007.

Catalisadores de Fe e Cu compensando carga na estrutura da Mordenita foram estudados na reação de redução de NO com amônia em presença de oxigênio em temperaturas de até 500°C. Para fins de comparação, a zeólita pura também foi avaliada. O catalisador

HMOR mostrou atividade considerável na redução de NO, alcançando uma conversão de 80% na temperatura de 320°C, sendo que esta atividade cresceu com o aumento da temperatura reacional. Esse resultado pode ser atribuído principalmente aos sítios ácidos de Brønsted, onde NH₃ e NO podem ser facilmente adsorvidos. A adição dos íons de ferro ou cobre à HMOR provocou um aumento significativo na atividade em temperaturas mais baixas quando comparado com a HMOR. A mesma conversão de 80% obtida para o catalisador HMOR foi obtida para o catalisador FeHM43 na temperatura de 250°C e para o catalisador CuHM31 na temperatura de 200°C. O catalisador FeHM43 alcançou uma razão de troca dos íons H⁺ por Fe³⁺ de 43% e o catalisador CuHM31 alcançou razão de troca dos íons H⁺ por Cu²⁺ de 31%, ambos baseado na fórmula química da zeólita HMOR. Esse grande aumento de atividade observado para estes catalisadores, quando comparado com a HMOR, foi atribuído aos íons de Fe e Cu, que oferecem novos sítios reacionais na superfície do catalisador (Ham, Nam *et al.*, 2000).

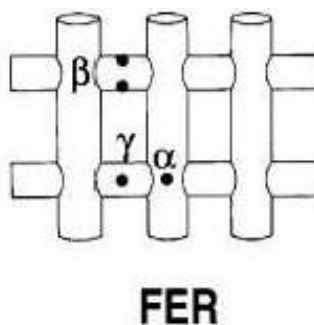
Ham, Nam *et al.* (2000) compararam a atividade dos catalisadores FeHM43 e CuHM31 na redução de NO, onde se observou que o catalisador FeHM43 desativou na temperatura de 470°C, enquanto que o catalisador CuHM31, na temperatura de 400°C, apresentou uma queda significativa em sua atividade. Embora o catalisador FeHM43 tenha exibido menor atividade na remoção de NO a temperaturas mais baixas, a temperatura em que a sua atividade começa a diminuir é maior do que para o catalisador CuHM31. Consequentemente, a conversão máxima do NO para o catalisador FeHM43 se desloca para temperaturas mais elevadas quando comparado com o CuHM31. Isso indica que a capacidade de oxidação dos metais trocados na superfície do catalisador é crucial para o intervalo de temperatura operacional durante o processo de redução catalítica seletiva (Ham, Nam *et al.*, 2000).

Os catalisadores HMOR, NaMOR e 0,5% Mo/HMOR foram preparados e estudados na redução de NO com eteno na presença de O₂. Como resultado, os autores verificaram que a atividade do catalisador 0,5% Mo/HMOR foi consideravelmente maior do que os suportes HMOR e NaMOR, sendo que a conversão de NO a N₂ obtida à 350°C foi de 70%. Isso indica que o molibdênio promove um efeito significativo na reação de redução de NO com eteno. O pico da curva da conversão (do tipo vulcão) de NO a N₂ foi obtido na mesma temperatura de combustão do eteno, sendo que este foi quase completamente consumido durante a reação. Por isso, a queda na conversão em temperaturas superiores a 350°C foi devido à falta de agente redutor (Li, Wang *et al.*, 2008).

2.7.3.3. Zeólita Ferrierita

A Ferrierita é uma zeólita de poros médios, cuja estrutura contém anéis de 5 membros que se interconectam formando unidades poliédricas que dão origem à sua rede tridimensional. Sua rede microporosa bidimensional possui canais que se interconectam, cujas aberturas são delimitadas por anéis de 10 membros ($4,2 \times 5,4 \text{ \AA}$) na direção $[001]$ e por anéis de 8 membros ($3,5 \times 4,8 \text{ \AA}$) na direção $[010]$ (Letichevsky, 2008). A Figura 7 ilustra a rede de poros bidimensionais da Ferrierita (Ferreira, Capela *et al.*). As letras gregas α , β e γ denominam as posições em que os sítios catiônicos estão localizados na estrutura (Sousa, 2007).

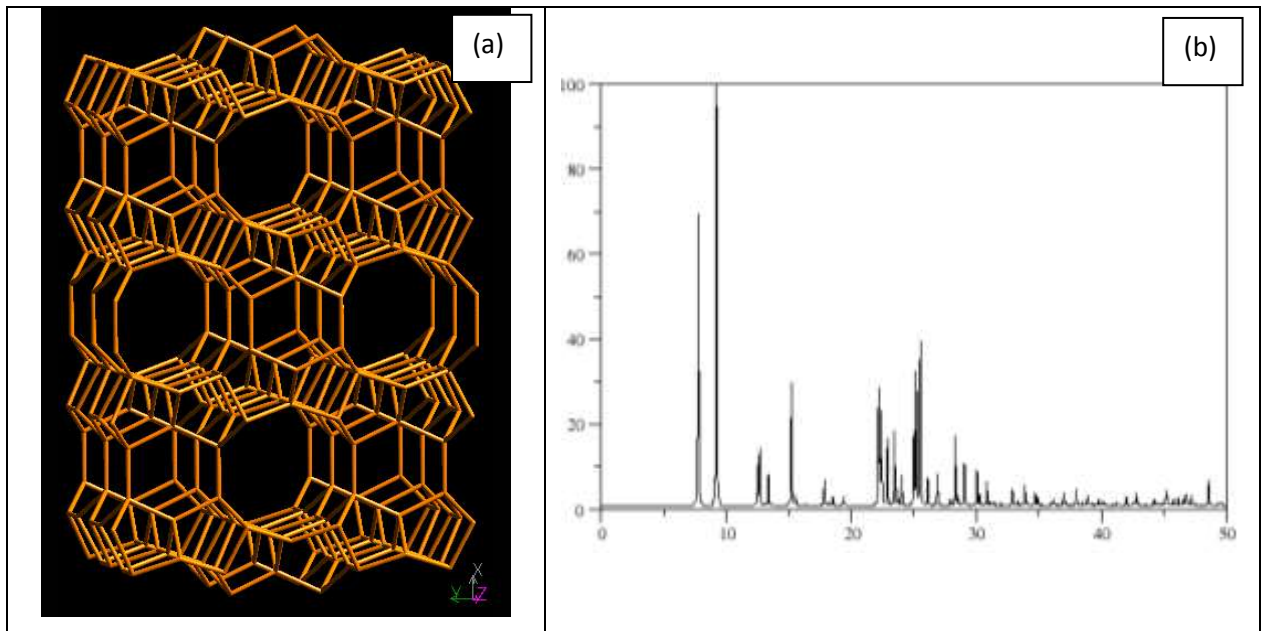
Figura 7 - Sistema de poros na zeólita Ferrierita.



Fonte: Sousa, 2007.

Na Figura 8 é mostrada a estrutura da zeólita Ferrierita na direção $[001]$ (denominada estrutura **FER** pela *International Zeolite Association*) e seu difratograma de raios X (Baerlocher, Mccusker *et al.*, 2007).

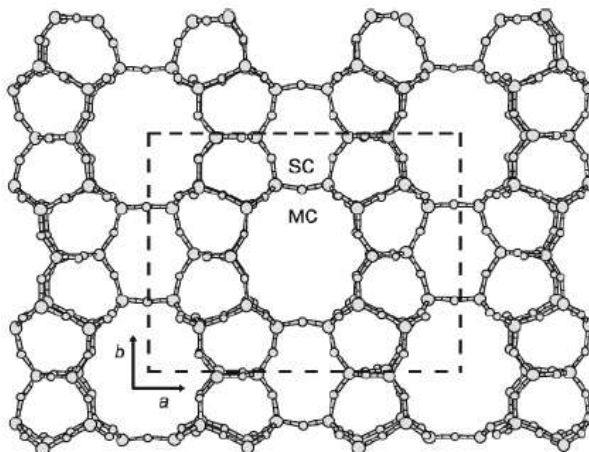
Figura 8 - Zeólita Ferrierita: (a) estrutura FER na direção [001];
(b) difratograma de raios X.



Fonte: Baerlocher, Mccusker *et al.*, 2007.

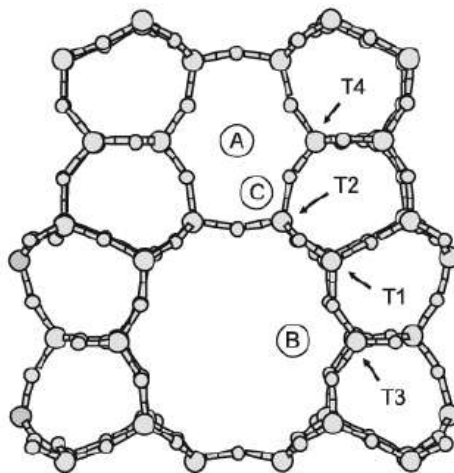
Reportou-se que a atividade dos cátions depende do ambiente local em que a zeólita se encontra. Detalhes deste ambiente local são difíceis de investigar porque os métodos experimentais fornecem apenas uma média sobre todas as configurações da amostra da zeólita. Utilizando ferramentas físicas e químicas de estado sólido, foi assim realizado um estudo intensivo das configurações locais do Fe^{2+} suportado em Ferrierita. Para um cátion divalente trocado em uma posição na rede estrutural da zeólita, o fator crucial que governa sua estabilidade é a distância entre os átomos de Al substituídos nos sítios tetraédricos (T) nesta estrutura, como mostram as Figuras 9 e 10 (Benco, Bucko *et al.*, 2006).

Figura 9 - Vista principal da estrutura da Ferrierita, mostrando o canal principal (Baerlocher, Mccusker *et al.*) e o canal lateral (SC). A linha pontilhada indica a célula unitária com simetria Immm.



Fonte: Benco, Bucko *et al.*, 2006.

Figura 10 - Posição dos sítios tetraédricos T1-T4 e as três posições mais comuns dos cátions na estrutura A, B e C.



Fonte: Benco, Bucko *et al.*, 2006.

Entender o mecanismo da reação, a estrutura e a função do sítio ativo do catalisador e a relação estrutura-atividade ou seletividade tem sido um motivo de preocupação e intensa pesquisa. Trabalhos recentes de catalisadores com zeólitas suportando metais de transição

indicaram que a atividade específica das espécies presentes (íons metálicos isolados, *nanoclusters*, óxidos) dependem muito de sua localização dentro da rede da cavidade ou mesmo na superfície externa dos cristalitos da zeólita. Uma tentativa de esclarecer a localização dos cátions na estrutura da zeólita foi realizada, sugerindo para a estrutura da Ferrierita três tipos de íons Co^{2+} com diferentes coordenações, dependendo da localização no sítio disponível para a troca α , β e γ . O sítio α está localizado no canal principal da Ferrierita e o cátion neste sítio está coordenado com quatro átomos de oxigênio, criando um retângulo na parede do canal principal. O sítio β corresponde aos íons de cobalto localizados no plano de um anel deformado de seis membros do canal dos anéis de oito membros e é coordenado por seis átomos de oxigênio. O sítio γ está localizado no canal do anel de oito membros (Ferreira, Capela *et al.*, 2007).

Ferro suportado em Ferrierita foi investigado para determinar a localização do cátion metálico divalente, incluindo cátions Fe^{2+} , na rede estrutural da Ferrierita. Foram realizados cálculos de DFT em pequenos grupos ou feixes extraídos do corpo da Ferrierita, correspondendo aos sítios α e β . As bandas de infravermelho calculadas são consistentes com a ocupação destes sítios pelos cátions metálicos. Para manter o pequeno grupo neutro, entretanto, eles possuíam um modelo que continha dois átomos de Al colocados a uma pequena distância. Este modelo corresponde a uma zeólita com elevado teor de Al e com elevada razão Si/Al. Baixo teor de Al, que requer uma alta demanda dos grupos, não foi considerado neste estudo. A periodicidade completa da rede estrutural da Ferrierita foi também considerada. Investigaram-se as propriedades do cátion Fe^{2+} ocupando um sítio específico. Os sítios α da Ferrierita foram escolhidos como um modelo inicial por causa de sua similaridade com os sítios α da zeólita ZSM-5. Foi previsto o caminho reacional para a oxidação do benzeno com N_2O com uma aceitação razoável com os cálculos previstos para o feixe (Benco, Bucko *et al.*, 2006).

A redução catalítica seletiva de NO_x com amônia foi estudada sobre o catalisador de gálio trocado em Ferrierita. O gálio foi escolhido por ser considerado um agente redutor fraco quando comparado com o ferro. Portanto, mudanças na atividade catalítica podem ser atribuídas à influência da troca do gálio na acidez de Brønsted (Mecárová, Miller *et al.*, 2005).

Park, Park *et al.* (2004) reportaram que cobalto compensando carga nos catalisadores Ferrierita e ZSM-5 foram efetivos para a redução catalítica seletiva de NO_x usando metano na presença de oxigênio em excesso. Para o teor de 2,85% m/m, a conversão de NO a N_2 foi de 95% em uma temperatura de 450°C. As reações 21 e 22 representam o que ocorreu.



A caracterização do cobalto trocado na estrutura da FER para redução de NO_x , entretanto, não foi claramente definida. Para íons de cobalto compensando carga na FER, a técnica de DRX não permite investigar a estrutura local dos sítios de cobalto, devido à baixa concentração desses íons, à grande dimensão da célula unitária e a distribuição inesperada dos íons metálicos sobre possíveis sítios catiônicos. (Park, Park *et al.*, 2004).

Na reação de NO com metano, catalisadores que utilizam a Ferrierita como suporte têm mostrado uma estabilidade significativa sob condições hidrotérmicas, não exibindo uma perda de atividade após um experimento com 50 horas de duração. Ainda, catalisadores de índio e cobalto compensando carga em zeólitas têm mostrado atividade promissora na presença de água. Kubacka, Janas *et al.* (2006) estudaram o uso de catalisadores de óxido de índio e cobalto suportados em Ferrierita, na redução de NO utilizando metano como agente redutor. Este estudo foi realizado com a intenção de testar suas propriedades catalíticas durante um longo período, a altas temperaturas e na presença de vapor de água. Para os catalisadores monometálicos de índio e cobalto, foi visto uma conversão máxima de NO a N_2 de respectivamente 60 e 30% para a temperatura de 300°C. Entretanto, a combinação dos dois metais impulsionou a atividade do sistema, alcançando uma conversão de 96% para a temperatura de 400°C, sem acarretar um efeito danoso na seletividade. Este curioso catalisador bimetálico exibiu uma alta atividade na redução de NO com metano, além de seletividade a N_2 sobre uma ampla faixa de temperatura (325-500°C) na presença e ausência de água.

Giles (2000) estudou o efeito dos interferentes O_2 , SO_2 e H_2O na oxidação de NO sobre os catalisadores Fe-MFI e Fe-FER preparados por troca iônica no estado sólido. O catalisador Fe-MFI foi muito ativo na oxidação de NO, mas sua atividade caiu na presença de SO_2 . Isto ocorre uma vez que o dióxido de enxofre fica adsorvido sobre o sítio ativo, impedindo a adsorção de NO. O vapor de água também inibe a oxidação de NO, o que indica uma concorrência pelos sítios catalíticos. O catalisador Fe-FER preparado por troca iônica se mostrou mais ativo na oxidação de NO, embora tenha se apresentado mais suscetível ao envenenamento por SO_2 .

3. Objetivos

Dentre as diversas pesquisas realizadas no Laboratório de Catálise (LabCat) da Universidade Federal de São Carlos, o grupo do Professor Ernesto A. Urquieta-González tem desenvolvido trabalhos em nível de mestrado e doutorado referentes ao abatimento de NO_x , além de desenvolver estudos em parceria com o CENPES/PETROBRAS. O objetivo do estudo é a busca por catalisadores para a redução de NO com CO que sejam ativos em unidades de regeneração do catalisador utilizado no processo de craqueamento catalítico fluido (processo FCC). Diversos catalisadores vêm sendo utilizados, tais como óxidos mistos tipo perovskitas e, também, zeólitas ZSM-5, MOR e USY como suportes de óxidos a base de Co, Fe ou Cu.

Após estudar e analisar os problemas que os poluentes atmosféricos causam, em especial os óxidos de nitrogênio (NO_x), o presente trabalho teve como objetivo o estudo e preparação de catalisadores na redução catalítica de NO utilizando o CO como agente redutor a partir de ferro trocado ou suportado na zeólita Ferrierita, visto que esta é pouco abordada na literatura. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos para as zeólitas comerciais USY e Mordenita nas mesmas condições de troca iônica e impregnação.

A pesquisa em nível de mestrado foi realizada no laboratório do LabCat/UFSCar e contemplou as seguintes etapas: i) preparação dos catalisadores contendo espécies de ferro trocadas ou suportadas em Ferrierita e em zeólitas Mordenita e USY de origem comercial; ii) caracterização desses materiais por meio de difratometria de raios X, espectrofotometria de absorção atômica, redução com H_2 à temperatura programada, espectroscopia por refletância difusa no ultravioleta visível, espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura e medidas de adsorção de N_2 ; iii) avaliação dos catalisadores preparados na redução de NO com CO. O catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico foi avaliado na presença de SO_2 , O_2 e H_2O para estudar os efeitos na atividade e seletividade.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais utilizados

4.1.1. Troca iônica e impregnação

- Nitrato de amônio (Fluka);
- Nitrato de Ferro nonahidratado (Fluka).

4.1.2. Testes Catalíticos

- Mistura 5% v/v de CO com balanço em Hélio;
- Mistura 5% v/v de NO com balanço em Hélio;
- Mistura 5% v/v de O₂ com balanço em Hélio;

4.2. Zeólitas utilizadas

As zeólitas comerciais FER e MOR foram adquiridas da empresa *Zeolyst International* (razão Si/Al = 10) na forma amoniacal (NH₄⁺) e a zeólita USY foi cedida pela empresa *Petrobras* (razão Si/Al = 2,9) na forma sódica (Na⁺). De acordo com a literatura, para se realizar a troca iônica de NH₄⁺ para Fe³⁺, as amostras devem partir da forma amoniacal (Malpartida, Ivanova *et al.*, 2010); (Park, Park *et al.*, 2004); (Ferreira, Capela *et al.*, 2007); (Mecárová, Miller *et al.*, 2005).

4.3. Obtenção da zeólita USY contendo espécies NH₄⁺ via troca iônica

A zeólita USY fornecida (Na⁺-USY) foi convertida para a forma amoniacal após quatro trocas iônicas consecutivas de 6 horas cada, com uma solução aquosa de NH₄NO₃ com concentração 0,1 mol/L em uma temperatura de 25°C. As trocas consecutivas foram realizadas com a intenção de se aumentar a efetividade de troca. Após cada troca o material foi lavado, filtrado e em seguida seco em estufa a 110°C por 12 horas.

4.4. Obtenção da zeólita FER contendo espécies Fe³⁺ via troca iônica

Para a preparação da zeólita Ferrierita na forma férrica, foi utilizada uma solução aquosa de Fe(NO₃)₃. 9H₂O com concentração 0,1 mol/l. Foram variadas a temperatura e o número de trocas iônicas consecutivas de forma a se obter diferentes teores de ferro no catalisador final. Após cada troca, o material foi filtrado, lavado com água desionizada e seco em estufa a 110°C por 12 horas.

Foram preparados seis catalisadores por troca iônica, sendo que em quatro deles se variou o número de trocas consecutivas e em dois se variou a temperatura. O Quadro 2 apresenta estes catalisadores.

Quadro 2 - Catalisadores preparados por troca iônica.

Catalisador	Nomenclatura	Número de trocas	Temperatura
Fe-FER 1ª Troca	FER1troca25	1	25°C
Fe-FER 2ª Troca	FER2troca25	2	25°C
Fe-FER 3ª Troca	FER3troca25	3	25°C
Fe-FER 4ª Troca	FER4troca25	4	25°C
Fe-FER Troca 40°C	FERtroca40	1	40°C
Fe-FER Troca 80°C	FERtroca80	1	80°C

Fonte: acervo pessoal.

4.5. Obtenção de zeólitas Ferrierita, Mordenita e USY contendo espécies Fe via impregnação à umidade incipiente

A impregnação com soluções de sais contendo o metal de transição de interesse foi realizada após calcinação a 700°C das zeólitas FER, MOR e USY, obtendo-se assim as amostras contendo o sal de ferro suportado. O teor nominal de metal incorporado aos suportes foi de 5 e 10% (m/m) para a Ferrierita e 10% (m/m) para a USY e MOR. Fez-se isso para comparar as atividades das zeólitas utilizando o mesmo teor de ferro.

Para isso, a massa necessária de Fe(NO₃)₃. 9H₂O foi dissolvida em água deionizada e, em seguida, a solução obtida gotejada sobre o suporte e a massa foi desaglomerada para se obter uma impregnação homogênea. O sólido foi então colocado para secar em estufa a 110°C

por 12 horas e posteriormente submetido à calcinação a 700°C por 2 horas sob fluxo de ar para obtenção do óxido metálico suportado. O Quadro 3 apresenta estes catalisadores.

Quadro 3 – Catalisadores preparados por impregnação (umidade incipiente).

Catalisador	Nomenclatura
FER Impregnada 5%	FERimpr5
FER Impregnada 10%	FERimpr10
MOR Impregnada 10%	MORimpr10
USY Impregnada 10%	USYimpr10

Fonte: acervo pessoal.

4.6. Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores e suportes preparados neste trabalho foram caracterizados pelas técnicas que se resumem no Quadro 4.

Quadro 4 - Técnicas de caracterização dos catalisadores.

Técnica	Principais características do método
Difratometria de raios X (DRX)	Identificação das fases cristalinas presentes.
Medidas de adsorção de N ₂	Determinação de área superficial específica do suporte, volume e tamanho de poros.
Espectrofotometria de absorção atômica	Determinação da composição global da amostra
Redução com H ₂ à temperatura programada	Identificação e quantificação das espécies óxido-redutíveis do metal de transição presente, seu estado de oxidação e sua temperatura de redução.
Espectroscopia por reflectância difusa no ultravioleta visível (DSR UV-VIS)	Identificação dos estados de oxidação das espécies presentes e suas geometrias de coordenação.
Espectroscopia Mössbauer (MOSS)	Identificação e quantificação das espécies de ferro e, também, o estado de oxidação desse átomo.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Morfologia das partículas.
Espectrometria de Energia Dispersa de raios X (EDS)	Determinação da composição da amostra.

Fonte: acervo pessoal

4.6.1. Difractometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização utilizada para identificar e caracterizar sólidos cristalinos. Um dos mais importantes usos da DRX é a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra. A identificação das fases dos suportes e catalisadores preparados neste estudo foi baseada na comparação dos difratogramas com padrões a partir da coleção JCPDS (Sierra-Pereira, 2012).

As análises de DRX foram realizadas no laboratório do IFSC-USP utilizando o 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 a utilizar foi de $2^\circ (2\theta).\text{min}^{-1}$, com variação do ângulo na faixa de 10° a $70^\circ (2\theta)$.

4.6.2. Medidas de adsorção de N_2

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196°C) em um equipamento ASAP 2020A da Micromeritics. A amostra foi acondicionada no porta-amostra e tratada sob vácuo à temperatura de 190°C por 2 horas, eliminando-se a água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, a amostra foi 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.

4.6.3. Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)

Esta técnica permitiu determinar a composição química global dos catalisadores preparados em termos da porcentagem mássica da espécie de ferro trocada ou impregnada. Para esta análise foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo SpectrAA-200, instalado no Departamento de Química da UFSCar.

4.6.4. Redução com H_2 à temperatura programada (RTP- H_2)

Estas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar utilizando um equipamento Micromeritic modelo Autochem 2920. Uma quantidade de 100mg

de amostra foi acondicionada em uma cela de quartzo e tratada sob fluxo de nitrogênio ($50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até 200°C por 0,5h a taxa de aquecimento programado de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após o pré-tratamento a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e submetida a um aquecimento até 1000°C sob fluxo de uma mistura de 5% (v/v) de H_2 em N_2 . O consumo do agente redutor foi acompanhado com um uso de um detector de condutividade térmica.

4.6.5. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (DSR UV-VIS)

As análises DSR UV-VIS foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian Cary 5G equipado com uma cela de refletância localizado no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica do DQ-UFSCar. Um porta amostras de teflon e uma janela de quartzo foram utilizadas como material de referência (sulfato de bário). Anteriormente à análise, a amostra foi seca em estufa a 120°C por 24 horas. As reflexões resultantes foram tratadas com a função de Schuster-Kubelka-Munk representada pela equação 23. As análises foram conduzidas na região espectral compreendida entre 200 e 1000 nm.

$$F(R) = 100(1-R)^2 / 2R \quad (23)$$

R é a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade de radiação refletida pela referência, obtida diretamente do espectrômetro.

4.6.6. Espectroscopia Mössbauer (MOSS)

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Departamento de Química da UFMG. As medidas MOSS foram realizadas por transmissão, usando uma fonte de 25 mCi $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ movendo-se em modo sinusoidal. Os dados foram adquiridos em $\pm 0,03$ mm/s e os valores de deslocamento isomérico (IS) tiveram como referência o espectro do α -ferro metálico. A fonte e o absorvedor foram mantidos na mesma temperatura durante os experimentos. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente (25°C). No tratamento de dados se utilizou o programa Normos 95, considerando as linhas na forma Lorentziana.

4.6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise foi realizada no equipamento instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar. As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio Philips XL 30 FEG, operado com tensão entre 25 e 30 KV.

4.6.8. Espectrometria de Energia Dispersa de raios X

Com a intenção de determinar a composição das amostras preparadas, as análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL 30 FEG instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

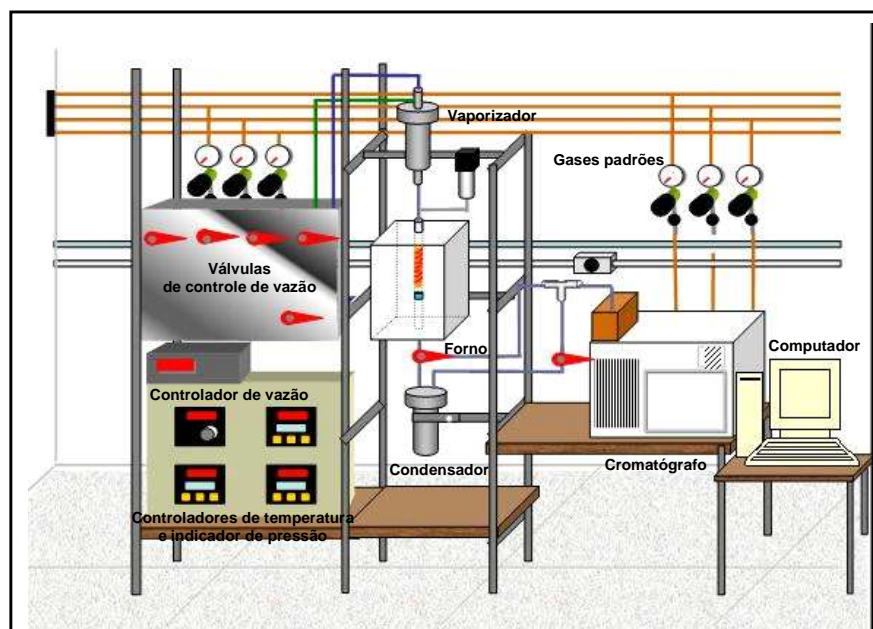
4.6.9. Avaliação do desempenho dos catalisadores

A atividade catalítica foi avaliada na redução de NO a N₂ utilizando CO como agente redutor. Nos ensaios utilizou-se um reator tubular de leito fixo, contendo 100 mg de catalisador misturados com 100 mg de quartzo. O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo (50 mL.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) de 75000h⁻¹. A temperatura da reação foi variada entre 150 e 700°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.

Na reação em estudo também se avaliou o efeito da adição de SO₂, O₂ ou vapor de água sobre o desempenho do catalisador que apresentou a melhor atividade para a reação proposta. Para o ensaio foi adicionado ao fluxo gasoso 34 ppm de SO₂ (1% em He (v/v)) que é a concentração típica encontrada na exaustão de plantas de FCC, 0,12% (v/v) de O₂ ou 10% (v/v) de vapor de água que eram arrastados ao reator pela mistura gasosa de alimentação. A temperatura da reação foi mantida fixa em 700°C para o teste nessas condições. Todas as vazões e concentrações utilizadas têm como objetivo simular condições reais encontradas em plantas industriais

A linha de testes catalíticos, representada na Figura 11, está instalada no Laboratório de Reações Especiais do Laboratório de Catálise, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). No funcionamento da linha o sistema de alimentação de gases passa por um painel onde estão instalados os controladores de fluxo mássico que regulam a pressão e o fluxo de cada gás. A mistura de gases provenientes da alimentação pode ainda passar por um vaporizador. Os produtos foram em um detector de condutividade térmica (TCD) acoplado por uma interface ao computador. Através de um software adequado faz-se a integração dos picos no cromatograma, permitindo a obtenção da composição mássica da mistura efluente.

Figura 11 - Representação da unidade de testes catalíticos.



Fonte: Batista, 2002.

4.6.9.1. Forma de análise de resultados

A conversão de óxido nítrico (C_{NO}) e de monóxido de carbono (C_{CO}) foi calculada a partir das equações 24 e 25.

$$C_{NO} = \frac{2[N_2]_f}{[NO]_i} \times 100 \quad (24)$$

$$C_{CO} = \frac{[CO]_i - [CO]_f}{[CO]_i} \times 100 \quad (25)$$

Onde: $[NO]_i$ e $[CO]_i$ são as concentrações iniciais de óxido nítrico e monóxido de carbono e $[N_2]_f$ e $[CO]_f$ são as concentrações de nitrogênio e monóxido de carbono, em mol/L, medidas na saída do reator.

A partir destes cálculos foi possível observar a influência da presença de O_2 , água e SO_2 em diferentes concentrações sobre a conversão de NO e CO.

5. Resultados e Discussão

5.1. Espectroscopia de Energia Dispersa de Raios X (EDS)

A Tabela 1 mostra as razões Si/Al determinadas por EDS. As análises foram realizadas com as amostra originais fornecidas. Foi possível verificar que as mesmas estiveram próximas às informadas pelos fabricantes *Zeolyst International* e *Petrobras*.

Tabela 1 - Razão Si/Al das zeólitas FER, MOR e USY.

Zeólita	Razão Si/Al
FER	10,85
MOR	11,15
USY	2,90

Fonte: acervo pessoal.

A Tabela 2 traz por sua vez os teores de Ferro nas amostras preparadas.

Tabela 2 - Resultados de EDS das amostras preparadas.

Nomenclatura	Fe (% m/m)
FER1troca25	0,12
FER2troca25	0,16
FER3troca25	0,23
FER4troca25	0,26
FERtroca40	0,19
FERtroca80	10,10
FERimpr5	5,90
FERimpr10	8,80

Fonte: acervo pessoal.

Pôde-se perceber que o teor de ferro nas amostras trocadas variou de acordo com o número de trocas consecutivas e com a temperatura. Para as amostras trocadas a 25°C, o aumento no número de trocas ocasionou no aumento do teor do metal. Nas amostras trocadas a 25, 40 e 80°C, todas com apenas uma troca iônica, observou-se que quanto maior a temperatura, maior o teor do metal final. Isto ocorre uma vez que a esfera de hidratação, ou seja, a distância entre os cátions de ferro torna-se menor para temperaturas mais elevadas, favorecendo assim a troca iônica (Kögel, Mönnig *et al.*, 1999).

As amostras trocadas a 25°C, independente do número de trocas, e a trocada a 40°C apresentaram baixos teores de ferro, sugerindo que estas temperaturas não favoreceram a troca dos íons NH_4^+ por Fe^{3+} . Por outro lado, a amostra trocada a 80°C e as amostras impregnadas apresentaram teores de ferro consideráveis, além de que as impregnadas alcançaram resultados experimentais próximos ao valor nominal. Esta discrepância é tolerável uma vez que podem ocorrer pequenas perdas durante a preparação ou ainda possíveis erros durante a determinação.

O método de preparação promove uma influência direta no tipo de sítio ativo formado. A preparação por impregnação gera sítios ativos com uma capacidade de adsorção muito elevada, o que favorece a reação catalítica (Otto e Shelef, 1970). Contudo, estes sítios estão geralmente posicionados apenas na superfície externa do catalisador (Guzmán-Vargas, Delahay *et al.*, 2003). Por outro lado, a preparação por troca iônica promove uma elevada

dispersão dos sítios ativos, ocasionando uma distância Fe-Fe específica, favorecendo a adsorção dos compostos a serem reduzidos (Nováková e Sobalík, 2009). Além disto, estes sítios estão posicionados tanto na superfície interna quanto externa do catalisador, uma vez que estes cátions estão compensando carga na estrutura da zeólita (Benco, Bucko *et al.*, 2006).

As zeólitas possuem uma capacidade máxima de troca de seus cátions de compensação. O máximo de troca é expresso em termos de íons trocáveis por unidade de massa do material (mol.g^{-1}) (Inglezakis, 2005). A capacidade global máxima de troca para o catalisador NH_4^+ -FER pode ser estimado em torno de $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$, considerando o cátion monovalente (Malpartida, Ivanova *et al.*, 2010). Este valor expressa a capacidade disponível pelos catalisadores para a troca iônica. Quando esta capacidade é atingida, não ocorre mais troca iônica e o excesso de íons são depositados sobre a superfície do suporte em forma de óxido.

5.2. Espectrofotometria de Absorção Atômica

Os teores globais de ferro e sódio determinados por absorção atômica estão apresentados na Tabela 3. Das amostras preparadas por troca iônica ou impregnação na zeólita FER, foram analisadas as que apresentaram teores de ferro superiores ou próximos de 5%, pois os catalisadores que possuem baixos teores da fase ativa não apresentam, de acordo com a literatura (Silva, 2008); (Lin, Li *et al.*, 2010), uma atividade catalítica satisfatória. Por esta razão, as zeólitas MOR e USY foram impregnadas com 10% de ferro (teor nominal), de acordo com a metodologia descrita anteriormente, e também caracterizadas.

Tabela 3 - Teores de ferro e sódio das amostras analisadas.

Nomenclatura	% Fe experimental (m/m)	% Fe (nominal) (m/m)	% Na
FERtroca80	8,06	-	0,08
FERimpr5	3,97	5	0,07
FERimpr10	8,87	10	0,14
MORimpr10	8,25	10	0,13
USYimpr10	9,13	10	0,25

Fonte: acervo pessoal.

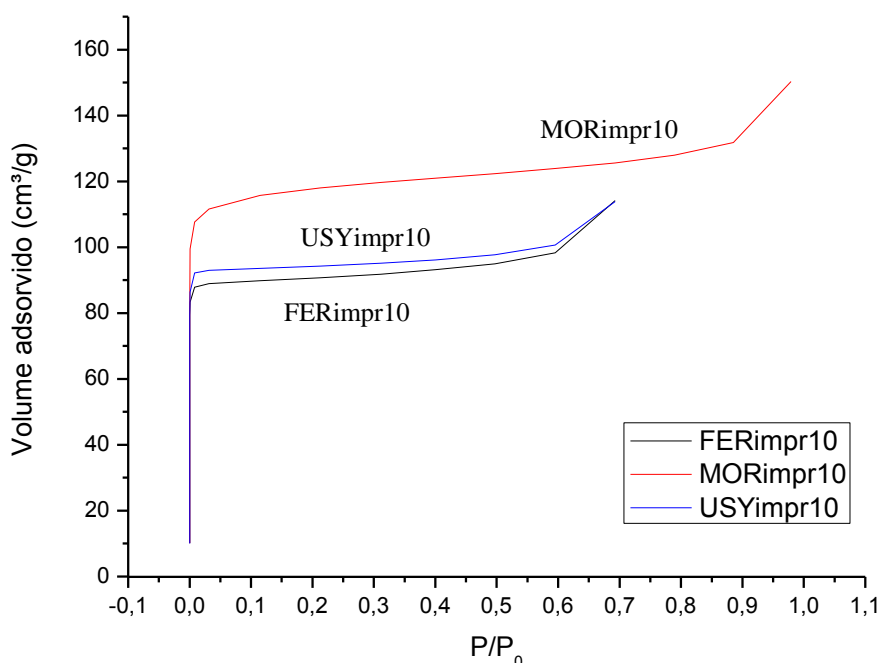
Analisando os resultados, percebe-se que os teores de ferro são coerentes com os obtidos pela análise de EDS. A diferença está relacionada ao fato de que a análise de EDS se limita a apenas uma região, enquanto a absorção atômica analisa a composição global da amostra. Contudo, a proximidade entre os resultados leva a inferir que o óxido está bem disperso sobre o catalisador. Novamente ocorreu uma pequena discrepância entre o valor teórico e o experimental, mas esta diferença é aceitável, já que podem ocorrer pequenas perdas durante a preparação ou ainda possíveis imprecisões durante a determinação.

Com relação aos teores de sódio (Tabela 3), percebeu-se que eles são expressivamente menores que os teores de ferro e ainda que a amostra USYimpr10 foi a que apresentou o maior teor desse elemento. Isto é justificado pelo fato de que as zeólitas FER e MOR foram adquiridas na forma amoniacal e a USY foi cedida na forma sódica, tendo-se a necessidade de realizar trocas consecutivas para que o Na^+ fosse trocado pelo NH_4^+ .

5.3. Medidas de adsorção de N₂

A seguir são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para as zeólitas FERimpr10, MORimpr10 e USYimpr10 (Figura 12). Pôde-se observar que 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 (Brunauer, Emmett *et al.*, 1938).

Figura 12 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores FERimpr10, MORimpr10 e USYimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

Os dados de adsorção de N₂ tratados de acordo com o método t-plot (equação 26), forneceu valores para o volume de microporos (V_{mic}) e a área externa (S_{ext}) dessas zeólitas (Brunauer, Emmett *et al.*, 1938). Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.

$$t = [13,99 / (0,034 - \log(P/P_0))] ^ 0,5 \quad (26)$$

Tabela 4 - Características texturais das zeólitas MOR, FER e USY.

	Área externa (m ² /g)	Volume de microporos (cm ³ /g)
MOR	53,42	0,16
FER	39,28	0,12
USY	29,37	0,13

Fonte: acervo pessoal.

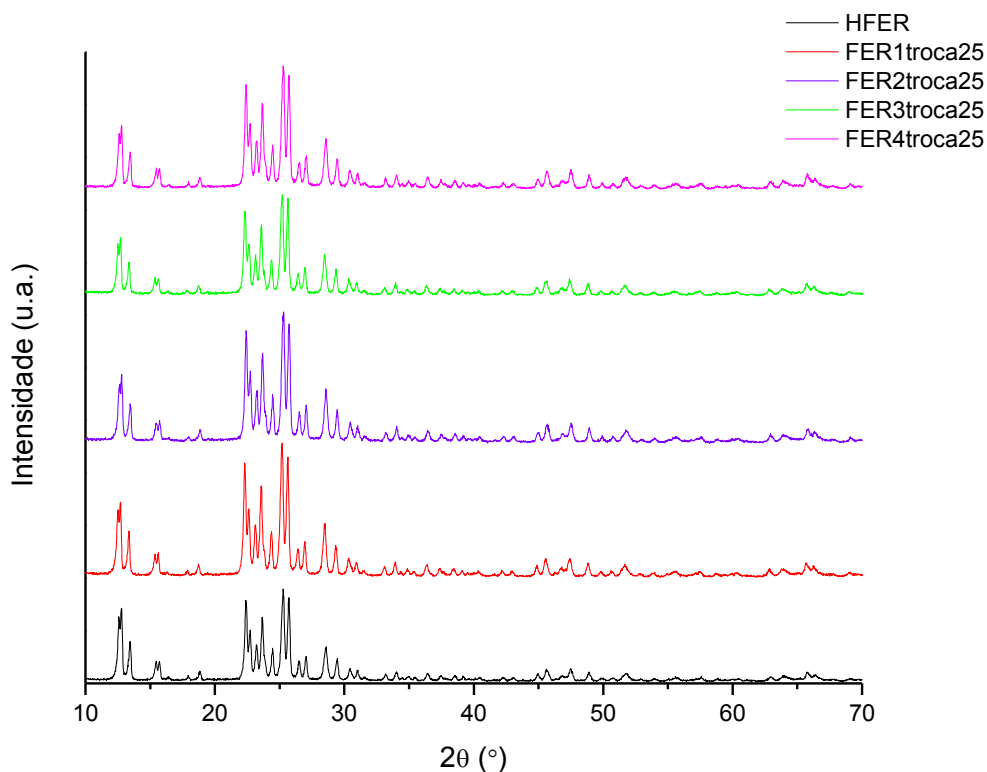
As zeólitas MOR e FER apresentaram os maiores valores de área externa, o que possibilita a melhor distribuição da fase ativa sobre a superfície externa destes catalisadores. Além disso, a zeólita MOR apresentou o maior valor de volume de microporos, o que permite o maior acesso tanto dos reagentes adsorvidos (NO e CO) quanto da fase ativa, seja ela adicionada por troca iônica ou impregnação sobre a superfície interna deste catalisador.

5.4. Difração de Raios X

5.4.1. Catalisadores FER trocados com ferro a 25°C

Os difratogramas de raios X das Ferrieritas contendo ferro, preparadas por troca iônica a 25°C, estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Difratograma de raios X das Ferrieritas trocadas a 25°C.

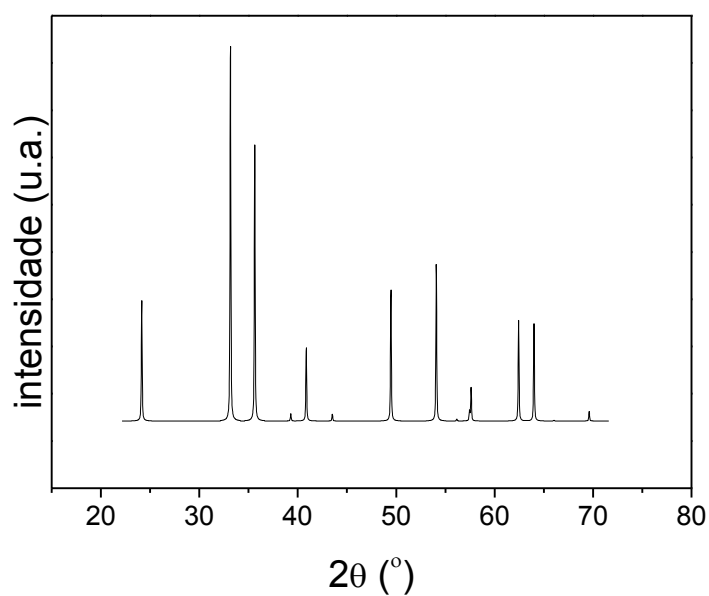


Fonte: acervo pessoal.

A partir dessa Figura, é possível verificar a similaridade entre os difratogramas das amostras FER1troca25, FER2troca25, FER3troca25 e FER4troca25 com a amostra na forma ácida, apresentada por (Baerlocher, Mccusker *et al.*, 2007). Esses difratogramas apresentam picos de difração nos planos cristalinos $2\theta = 11^\circ - 17^\circ$ e em $2\theta = 21^\circ - 30^\circ$. A estrutura cristalina foi mantida, mesmo depois de repetidos processos de troca iônica e tratamento térmico à 700°C, o que indica que a estrutura desta zeólita é térmica e hidrotermicamente

estável. Entretanto, não foi possível observar a presença de picos de difração referentes a fases do óxido de ferro (Figura 14), o que leva a inferir que os teores de ferro nestes catalisadores são muito baixos ou ferro está, em sua maioria, compensando carga na estrutura da zeólita. Ainda, o óxido de ferro pode ser amorfo à difração de raios X.

Figura 14 - Carta catálogo JCPDS do óxido de ferro.

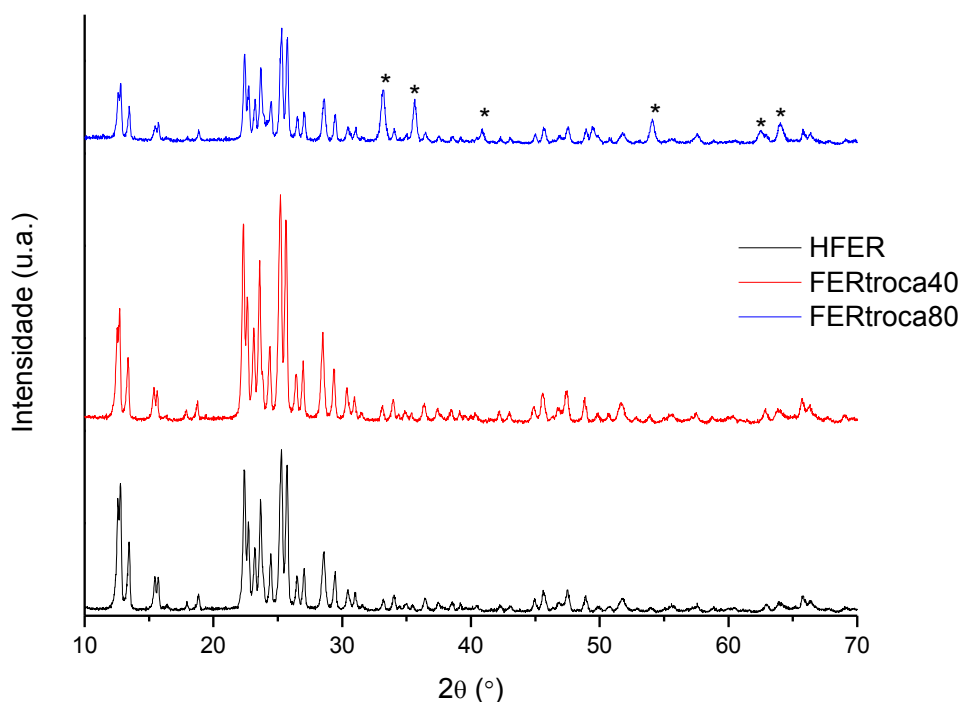


Fonte: Icdd.

5.4.2. Catalisadores FER trocados com ferro a 40 e 80°C

Os difratogramas das Ferrieritas contendo ferro, preparadas por troca iônica a 40 e 80°C, estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Difratograma das Ferrieritas trocadas a 40 e 80°C.



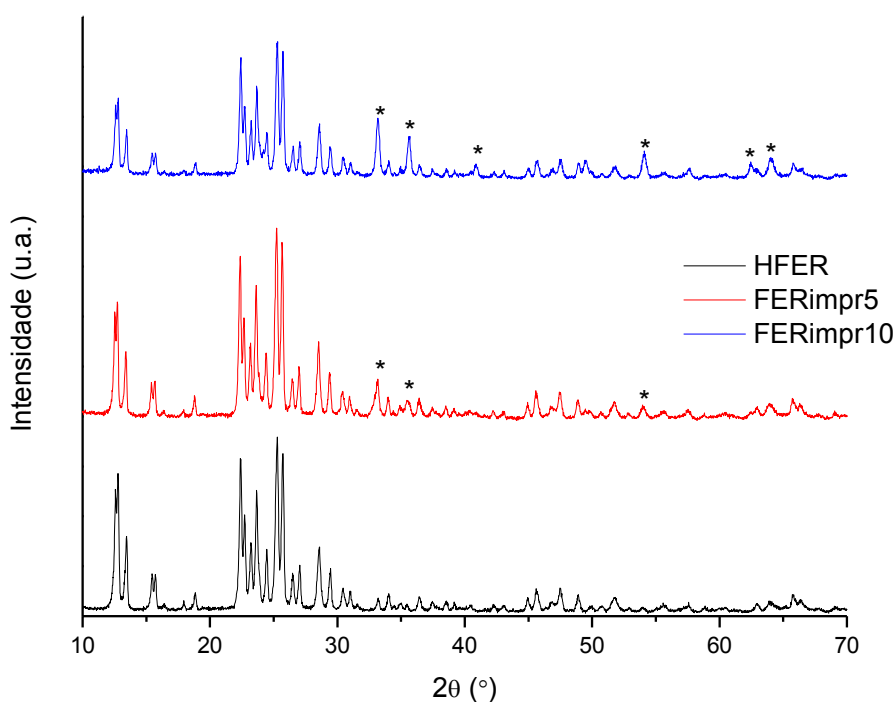
Fonte: acervo pessoal.

Assim como os catalisadores FER trocados à 25°C, as amostras FERtroca 40 e FERtroca80 mostraram que estes catalisadores também mantiveram suas estruturas após as trocas iônicas em suas respectivas temperaturas e tratamento térmico a 700°C. Ao contrário do catalisador trocado à 40°C que não apresentou nenhum pico de difração correspondente às fases do óxido de ferro, o catalisador trocado a 80°C apresentou os picos de difração nos planos cristalinos correspondentes a óxido de ferro na fase hematita (Figura 14) em $2\theta = 33,1^\circ, 35,5^\circ, 40,8^\circ, 54,1^\circ, 62,5^\circ$ e $64,01^\circ$. Com isso, entende-se que a troca iônica à 80°C promoveu a formação do óxido de ferro, que se depositou sobre o catalisador. Alguns picos de menor intensidade referentes à hematita não puderam ser observados devido à sobreposição entres estes e os picos característico da zeólita FER.

5.4.3. Catalisadores FER impregnadas com 5 e 10% ferro

Os difratogramas dos Ferrieritas contendo ferro, preparadas por impregnação, estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Difratograma das Ferrieritas impregnadas com 5 e 10% de ferro.



Fonte: acervo pessoal

Os difratogramas das amostras impregnadas mostraram os picos de difração nos planos cristalinos correspondentes a óxido de ferro na fase hematita (Figura 14) em $2\theta = 33,1^\circ, 35,5^\circ, 40,8^\circ, 54,1^\circ, 62,5^\circ$ e $64,01^\circ$. Podemos entender então que o método de impregnação destes catalisadores por umidade incipiente promoveu a deposição do óxido de ferro sobre a superfície dos catalisadores.

Silva (2008) preparou catalisadores de óxido de ferro depositado sobre as zeólitas USY e ZSM-5 na redução de NO com CO. Nos difratogramas de raios X foi observada a presença de picos de difração nos planos cristalinos correspondentes a óxido de ferro na fase hematita. A presença do óxido foi confirmada pela absorção atômica, que indicou teores de ferro de 3,8 a 11,5%. Assim, ambos os resultados confirmam que para teores de ferro

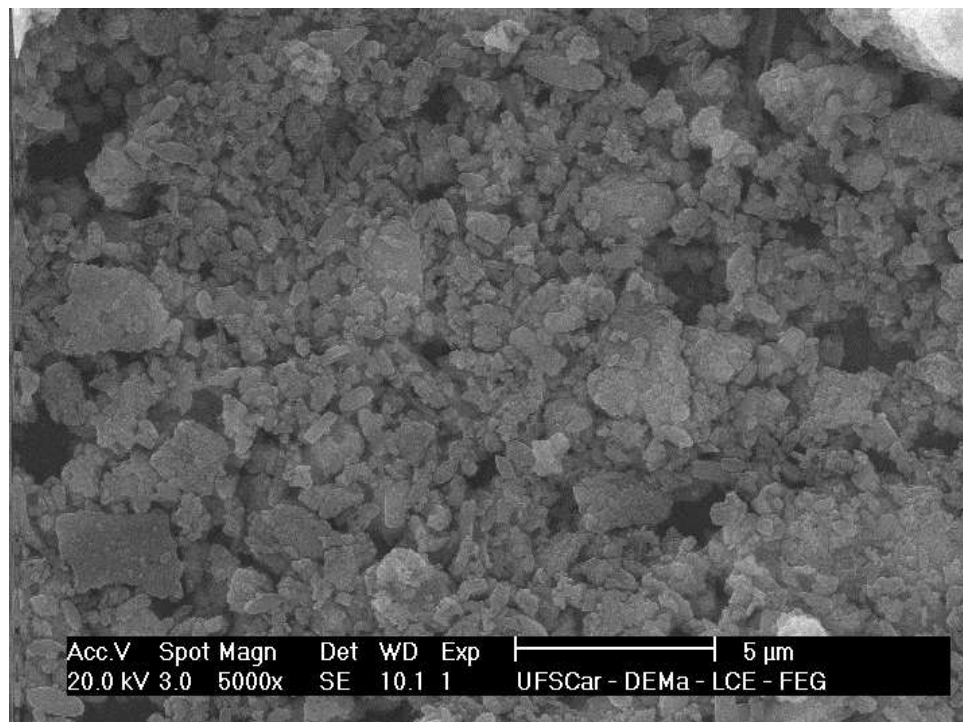
próximos ou superiores a 5%, o óxido de ferro cristalino é detectado pela técnica de difração de raios X.

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.5.1. Micrografias da zeólita FER

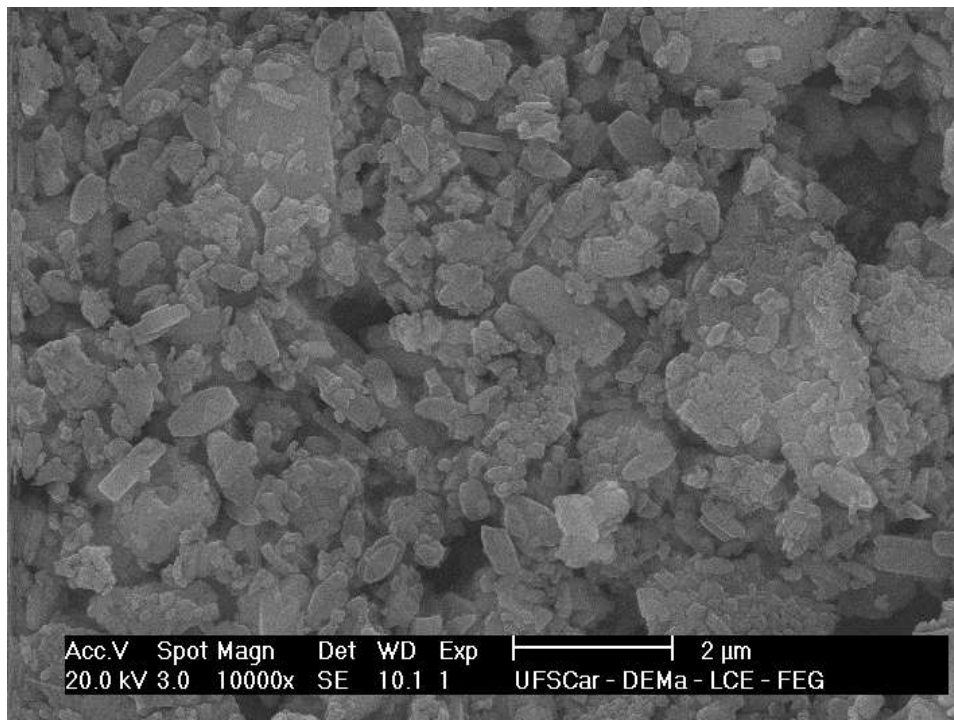
As Figuras 17 a 20 apresentam as imagens dos cristais da zeólita NH_4^+ -FER obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foram utilizadas diversas ampliações e diferentes regiões com o intuito de observar os tamanhos e formas dos cristais.

Figura 17 - Micrografia da zeólita FER (ampliação 5000x).



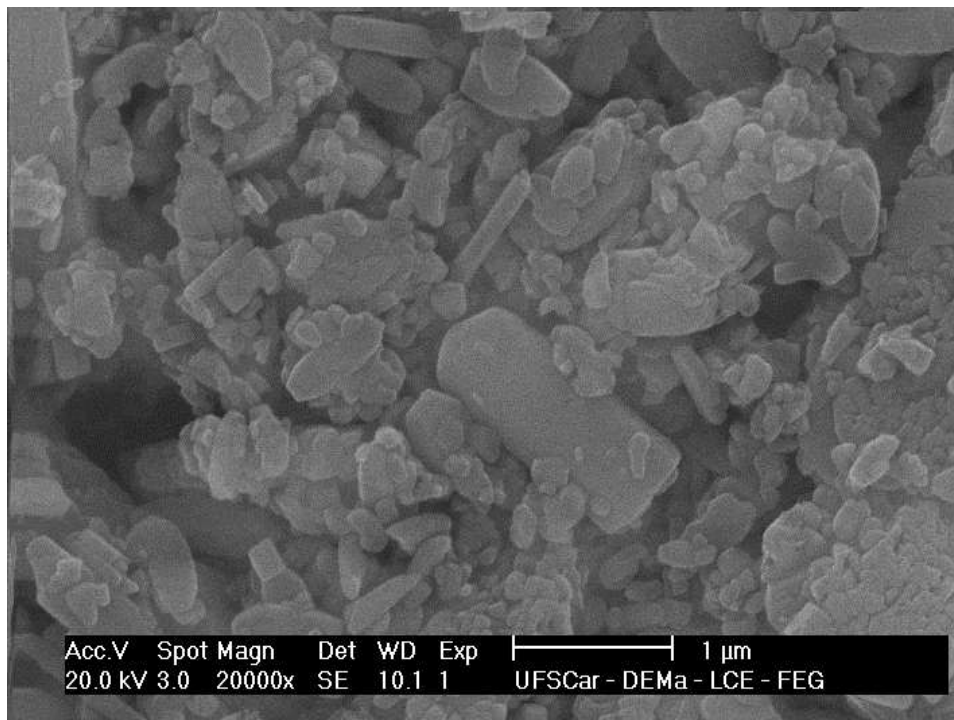
Fonte: acervo pessoal.

Figura 18 - Micrografia da zeólita FER (ampliação 10000x).



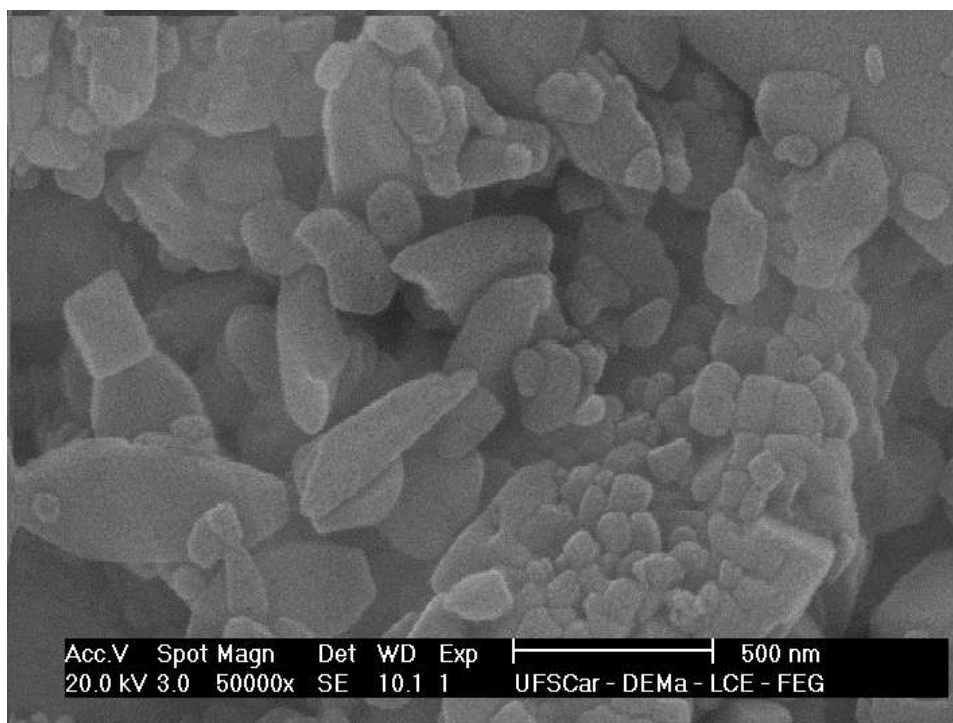
Fonte: acervo pessoal.

Figura 19 - Micrografia da zeólita FER (ampliação 20000x).



Fonte: acervo pessoal.

Figura 20 - Micrografia da zeólita FER (ampliação 50000x).



Fonte: acervo pessoal.

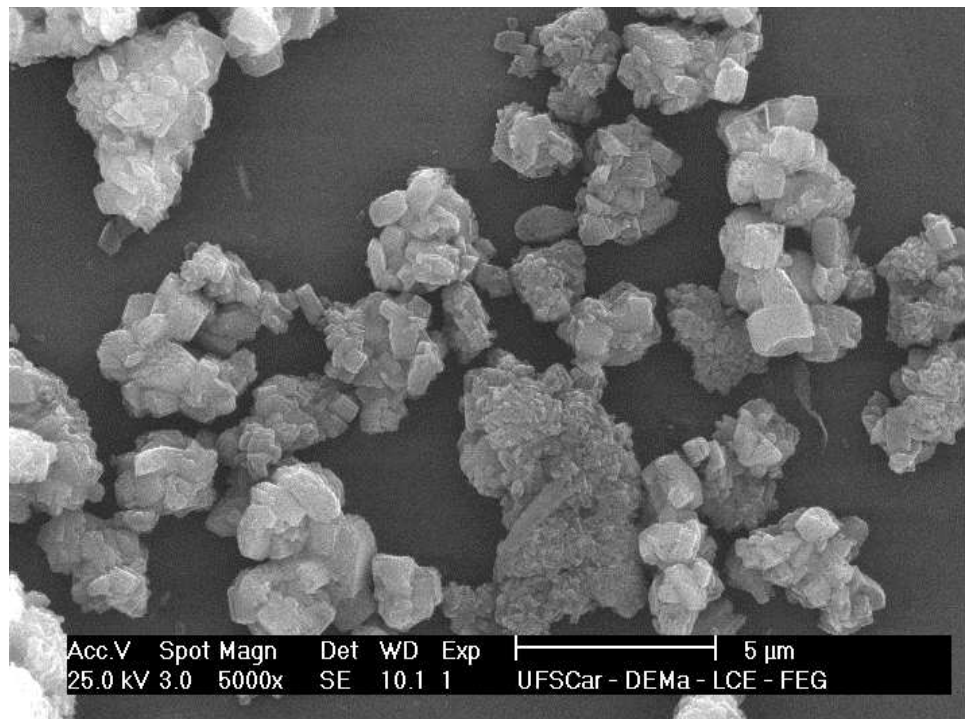
Foi observado que os cristais apresentam uma distribuição heterogênea em relação ao tamanho, com comprimento variando entre 0,1 e 1,5 μ m, além de formas irregulares. Souza (2007) sintetizou a zeólita Ferrierita e depositou óxido de ferro sobre a mesma visando à redução catalítica de NO com propano. As micrografias mostraram que os cristais da FER possuíam um formato mais achatado e hexagonal.

A temperatura de calcinação implica em modificações na estrutura zeolítica. Zhang, Zhou *et al.* (2007) estudou o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades catalíticas do catalisador Pt/ZSM-5 na desidrogenação de propano. Foi reportado que quando a temperatura de calcinação se encontra no intervalo entre 400 a 500°C, a estrutura do catalisador não sofre modificações profundas. Por outro lado, o aumento da temperatura de calcinação promove uma drástica diminuição na área específica e no volume de poros do catalisador. Assim, a temperatura de calcinação promove a modificação na estrutura do catalisador, podendo influenciar na forma e no tamanho dos cristais obtidos.

5.5.2. Micrografias da zeólita MOR

As Figuras 21 a 23 apresentam as imagens dos cristais da zeólita NH_4^+ -MOR obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foram utilizadas diversas ampliações e diferentes regiões com o intuito de observar os tamanhos e formas dos cristais.

Figura 21 - Micrografia da zeólita MOR (ampliação 5000x).



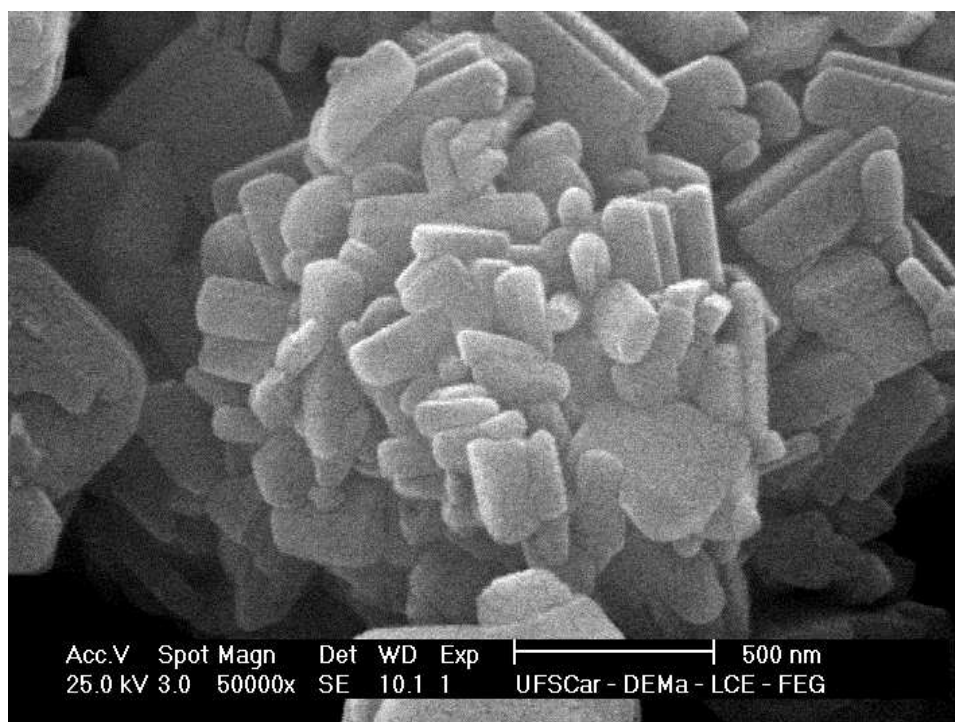
Fonte: acervo pessoal.

Figura 22 - Micrografia da zeólita MOR (ampliação 20000x).



Fonte: acervo pessoal.

Figura 23 - Micrografia da zeólita MOR (ampliação 50000x).



Fonte: acervo pessoal.

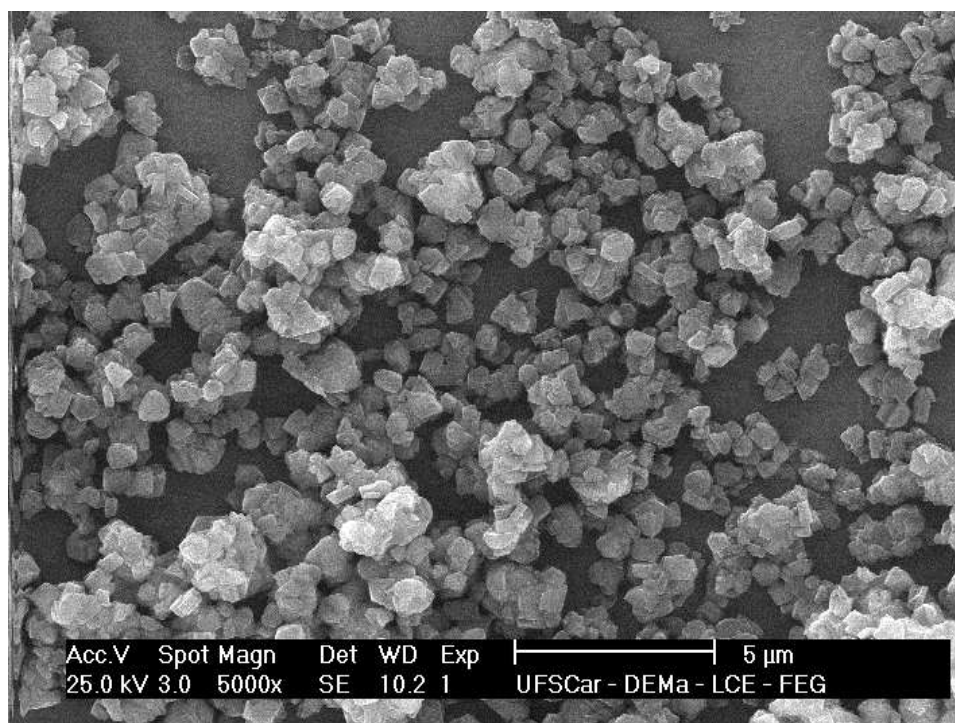
Os cristais da zeólita NH_4^+ -MOR apresentaram, em sua maioria, a forma de prismas regulares. De forma geral, os cristais apresentaram uma distribuição mais homogênea em relação ao tamanho dos cristais, variando entre 0,1 a 1 μm .

Na tentativa de sintetizar a zeólita FER, Souza (2007) observou que a zeólita MOR era formada e que os cristais desta eram alongados. Letichevsky (2008), ao estudar os métodos de síntese das zeólitas MOR, FER e ZSM-5 nanocristalinas, também percebeu que os cristais da zeólita MOR possuíam um formato alongado, com partículas mais espessas.

5.5.3. Micrografias da zeólita USY

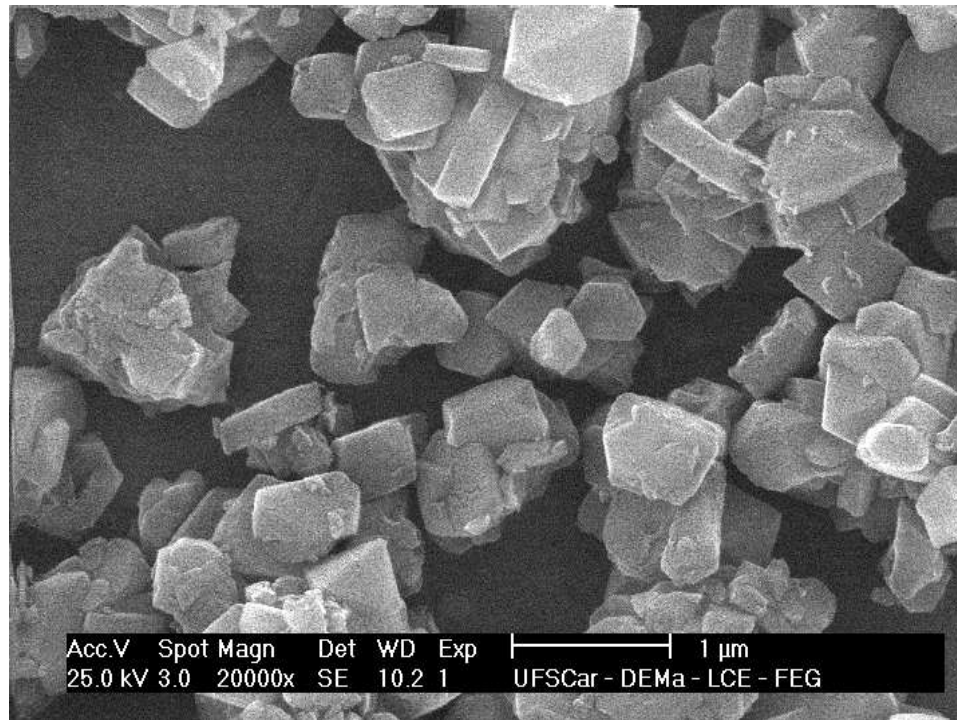
As Figuras 24 a 27 apresentam as imagens dos cristais da zeólita Na-USY obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Foram utilizadas diversas ampliações e diferentes regiões com o intuito de observar os tamanhos e formas dos cristais.

Figura 24 - Micrografia da zeólita USY (ampliação 5000x).



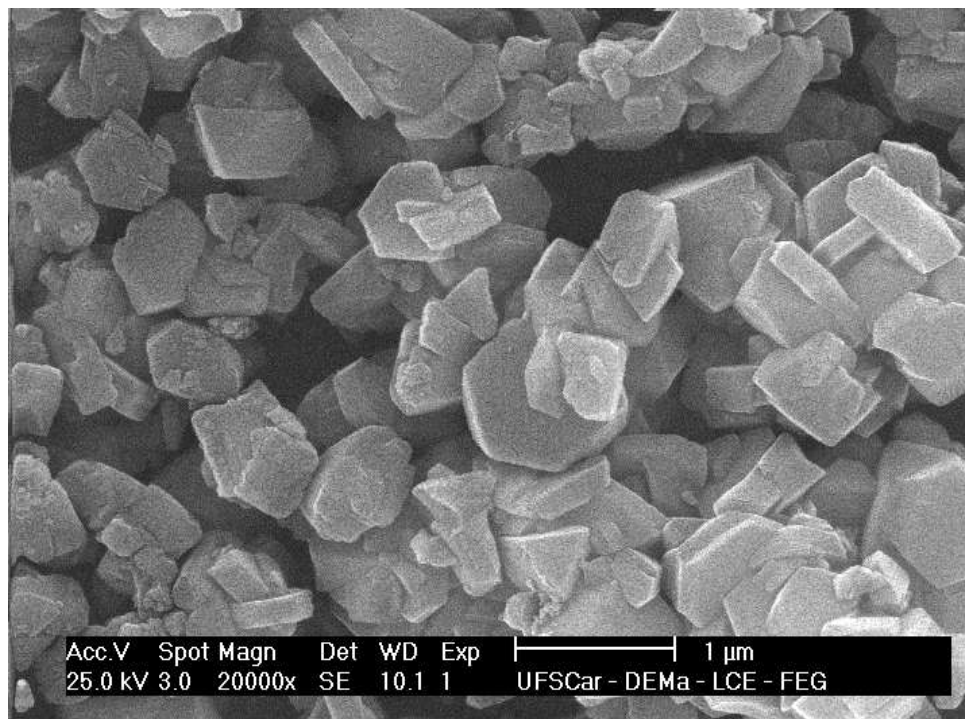
Fonte: acervo pessoal.

Figura 25 - Micrografia da zeólita USY (ampliação 20000x).



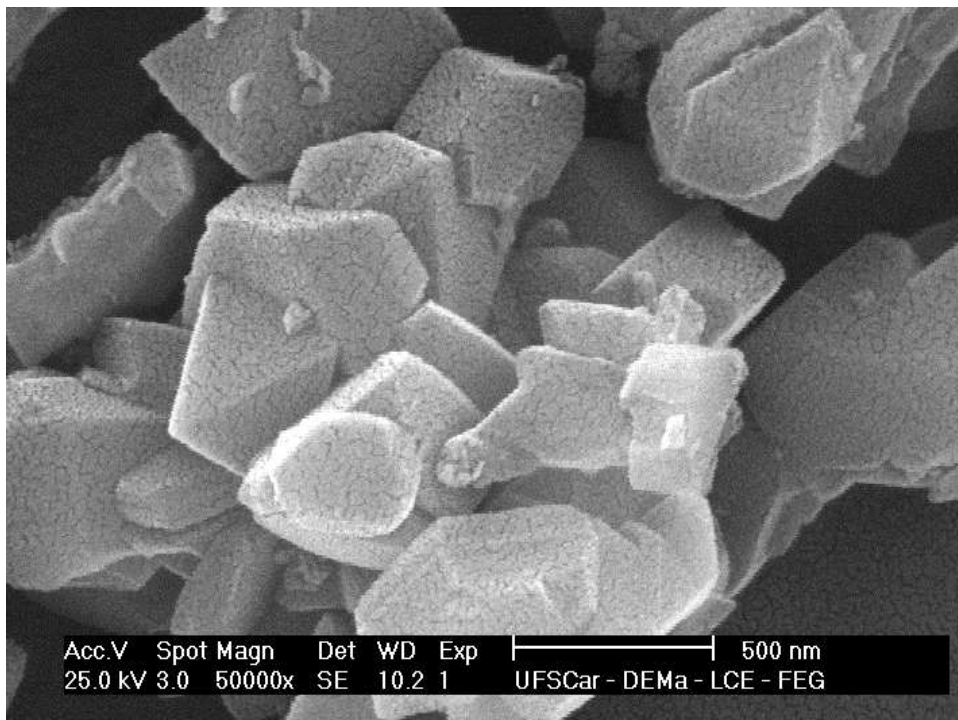
Fonte: acervo pessoal.

Figura 26 - Micrografia da zeólita USY (ampliação 20000x).



Fonte: acervo pessoal.

Figura 27 - Micrografia da zeólita USY (ampliação 50000x).



Fonte: acervo pessoal.

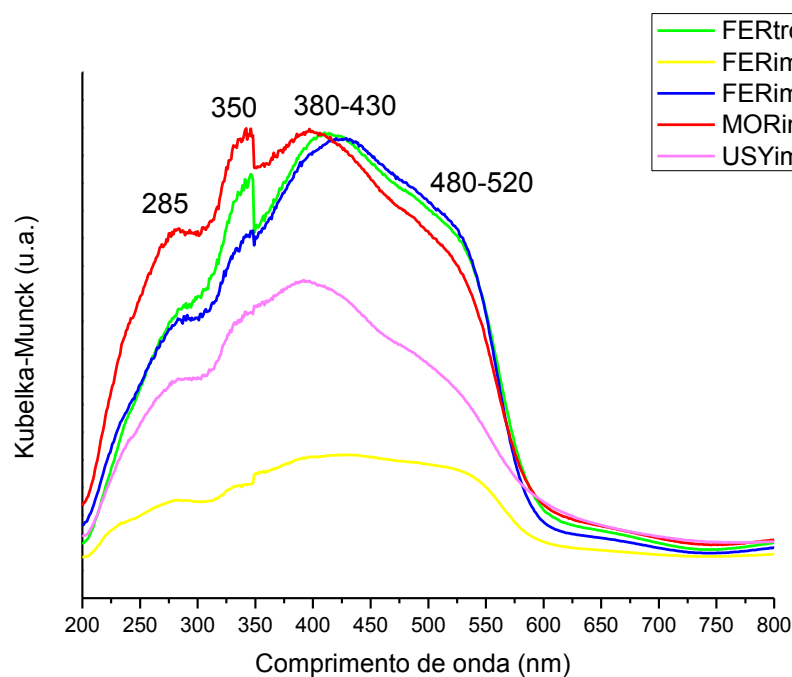
As micrografias da zeólitas Na-USY mostram os cristais isolados com forma de prismas irregulares. Os cristais da zeólita Na-USY apresentaram de forma geral uma distribuição mais homogênea em relação ao tamanho dos cristais, variando entre 0,5 a 1 μm .

Comparando os resultados das microscopias obtidas e as medidas de adsorção de N_2 , é possível perceber que a zeólita MOR apresentou o maior valor de área externa por possuir cristais de menor tamanho, enquanto a zeólita USY apresentou o menor valor de área externa por possuir cristais de maior tamanho. Além disso, a zeólita MOR apresentou o maior valor de volume de poros por apresentar uma estrutura regular, enquanto a zeólita FER apresentou o menor valor de volume de poros por apresentar cristais com formas irregulares.

5.6. Espectroscopia por refletância difusa na região do ultravioleta visível (DRS UV-VIS)

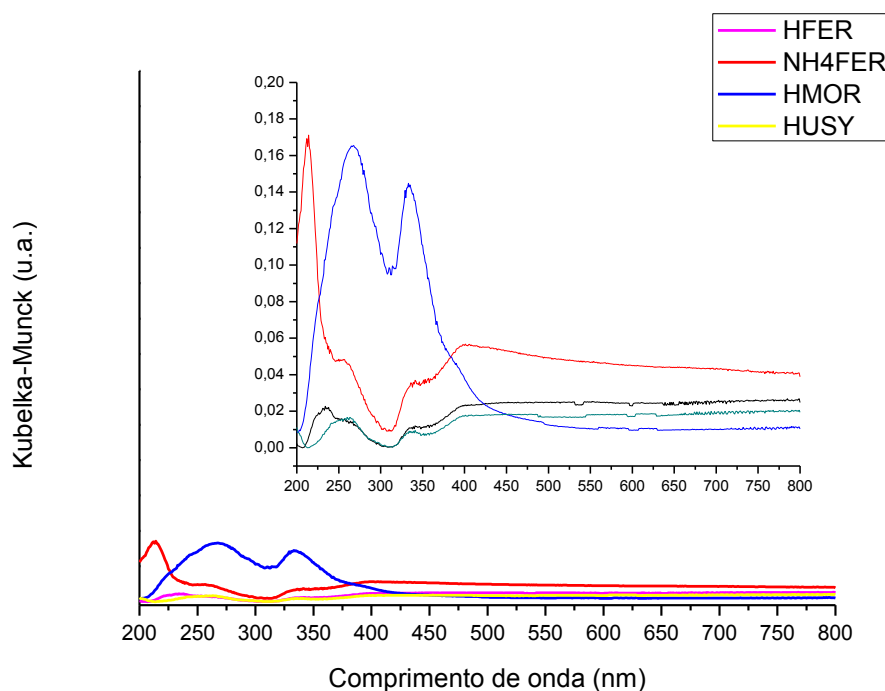
A Figura 28 mostra os espectros de DRS UV-VIS das amostras preparadas por impregnação e da amostra trocada com ferro a 80°C. A forma ácida das zeólitas FER, MOR e USY e a forma amoniacal da zeólita FER foram analisadas com o intuito de comparar seus espectros com os obtidos pelas amostras que contêm ferro. Foi feito isto pelo fato de que a amostra trocada à 80°C partiu da zeólita FER na forma amoniacal e as amostras impregnadas partiram das zeólitas na forma ácida. A Figura 29 apresenta os espectros das zeólitas FER, MOR e USY na forma ácida e da zeólita FER na forma amoniacal.

Figura 28 - Espectro de DRS UV-VIS dos catalisadores FERtroca80, FERimpr5, FERimpr10, MORimpr10 e USYimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

Figura 29 - Espectro de DRS UV-VIS dos catalisadores HFER, NH₄FER, HMOR e HUSY.



Fonte: acervo pessoal.

Analisando os espectros de DRS UV-VIS, pode-se perceber que todas as zeólitas na forma ácida e a zeólita FER na forma amoniacal absorvem pouca radiação, não apresentando assim bandas de absorção significativas. Além disso, não foi observada nenhuma banda de absorção relacionada a algum tipo de impureza que pudesse estar presente na amostra.

A amostra trocada a 80°C e as amostras impregnadas apresentaram quatro bandas de absorção na região entre 200 e 600 nm, confirmando a existência de espécies de ferro Fe³⁺. O espectro da amostra impregnada com 5% de ferro apresentou as mesmas bandas de absorção que a amostra trocada a 80°C e as impregnadas com 10% de ferro, porém com menor intensidade de absorção. Isto ocorre uma vez que quanto menor o teor do metal, menores serão as transições eletrônicas devido à absorção da radiação ultravioleta.

A primeira banda apresentou máximo no comprimento de onda de 285 nm, indicando a presença de íons Fe³⁺ em simetria octaédrica, sendo esta banda mais intensa nas amostras MORimpr10 e USYimpr10 (Li, Shen *et al.*, 2008); (Pérez-Ramírez, Groen *et al.*, 2005). A segunda banda com comprimento de onda em 350 nm é relacionada a uma interferência no equipamento devido à troca da lâmpada da região visível para o ultravioleta. A terceira banda

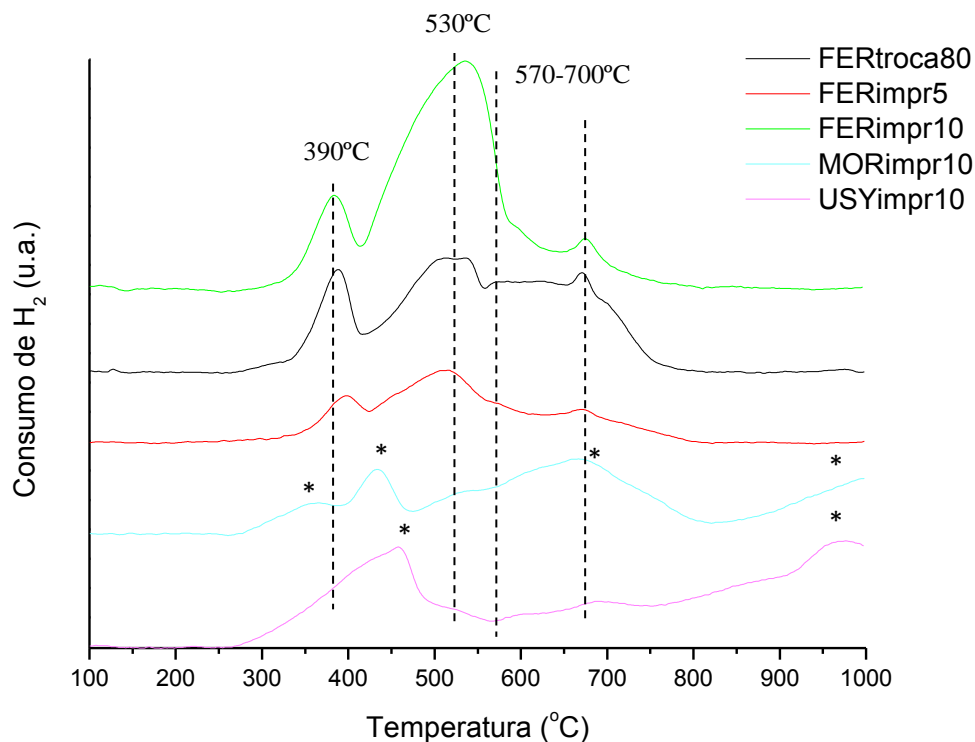
apresentou comprimento de onda entre 380 e 430 nm e a quarta banda que apresentou comprimento de onda entre 480 e 520 nm, ambas indicando a presença de nanopartículas de Fe_2O_3 sobre a superfície externa do catalisador (Imai, Ogawa *et al.*, 2005); (Li, Shen *et al.*, 2008). Ainda, espectro da amostra USYimpr10 apresentou menor absorção quando comparado com as amostras que possuem o mesmo teor de ferro, já que esta amostra apresentou o menor teor de óxido de ferro na análise de absorção atômica.

Čapek, Kreibich *et al.* (2005) estudaram espécies de ferro, avaliando o efeito da preparação, do teor e o tipo de zeólita empregada. Analisando os espectros de UV-VIS do catalisador MFI contendo ferro, foi determinado que a absorção da radiação com menor comprimento de onda representa a transferência de carga entre os íons de Fe^{3+} com simetria octaédrica e o oxigênio. Ainda, a absorção de radiação com maior comprimento de onda corresponde à transição eletrônica d-d dos íons de Fe^{3+} com simetria octaédrica em um ambiente contendo oxigênio. Esta transição pode ser atribuída aos íons Fe^{3+} no óxido de ferro na forma hematita e corresponde à transição do par eletrônico d-d, que é única na região para os íons Fe^{3+} na hematita. Esta mesma banda foi confirmada para os catalisadores FER e BEA.

5.7. Redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂)

A Figura 30 apresenta os resultados de RTP-H₂ das Ferrieritas preparadas por impregnação ou troca com ferro a 80°C.

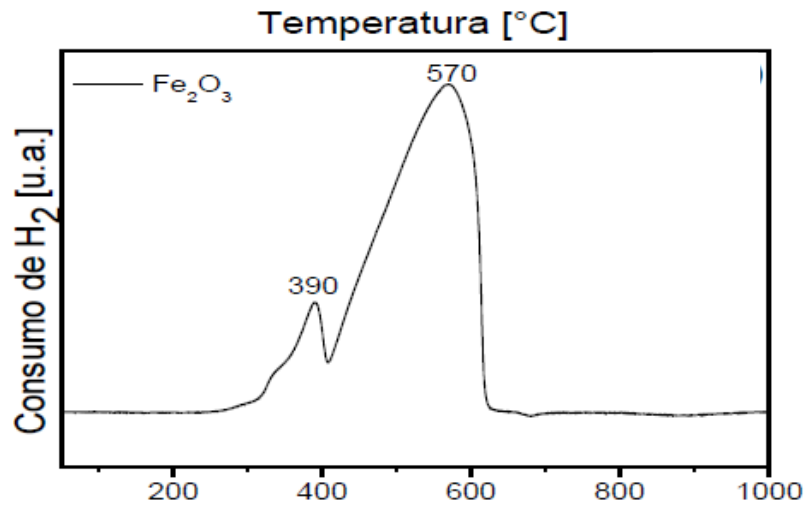
Figura 30 - Perfis de RTP -H₂ das amostras analisadas.



Fonte: acervo pessoal.

Analisando os resultados, verifica-se que amostras que utilizaram a zeólita FER como suporte apresentaram perfis de redução similares. Os picos de consumo de H₂ se deram no intervalo de temperatura entre 250 e 800°C, o que pode ser atribuído à redução de Fe₂O₃ (Fe³⁺) a Fe⁰ (Silva, 2008). O primeiro pico em torno de 390°C corresponde à redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (mistura de Fe²⁺ e Fe³⁺) (Batista, 2002). O segundo pico em torno de 530°C corresponde à redução do Fe₃O₄ a Fe⁰ (Ates, Reitzmann *et al.*, 2011). A região entre 570-700°C corresponde à redução de Fe₃O₄ a Fe⁰, podendo ocorrer via Fe₃O₄ - FeO - Fe⁰ (Batista, 2002). O termograma do óxido puro (Figura 31) e as reações de redução envolvidas (equações 27 a 30) estão apresentados a seguir.

Figura 31 - Termograma do óxido de ferro puro.



Fonte: Sierra-Pereira, 2012.



As quantidades de H₂ necessárias para a redução das espécies de ferro presente em cada um dos catalisadores estão listadas na Tabela 5. Estes valores indicam a quantidade, em mols de H₂, necessária para reduzir todo o ferro presente em cada amostra. Estão listadas também as quantidades máximas utilizadas para a redução, em uma determinada temperatura.

Tabela 5 – Quantidade de H₂ utilizada na redução.

Catalisador	molsH ₂ /molsFe	Consumo máximo de H ₂ (mols)
FERtroca80	0,97	0,00033 (529°C)
FERimpr5	0,65	0,0017 (538°C)
FERimpr10	1,29	0,00039 (512°C)
MORimpr10	0,31	0,00018 (657°C)
USYimpr10	0,11	0,00017 (458°C)

Fonte: acervo pessoal.

Os catalisadores que utilizaram as zeólitas MOR e USY como suporte, assim como os que utilizaram a zeólita FER como suporte, apresentaram os picos de redução de H₂ nas temperaturas de 390, 530 e 570-700°C, porém com menor intensidade, sendo em alguns pontos até desprezível. Isto significa que estas amostras continham também óxido de ferro (Fe₂O₃) suportado, que sofreu redução de Fe₂O₃ (Fe³⁺) a Fe⁰ no intervalo de temperatura entre 250 e 800°C. Porém, estas amostras apresentaram ainda picos de redução entre 300 e 460°C, os quais correspondem a redução da maior parte do Fe₃O₄ para FeO (Chen e Sachtler, 1998). O pico acima de 900°C corresponde à redução do Fe³⁺ para Fe²⁺ e deste para Fe⁰ em sítios de intercâmbio, redução esta que ocorre em temperaturas superiores a 1000°C, o que provavelmente acarreta na destruição da estrutura zeolítica (Batista, 2002); (Guzmán-Vargas, Delahay *et al.*, 2003). O surgimento de cátions compensando carga é atribuído ao processo de troca iônica que provavelmente ocorreu durante a impregnação por umidade incipiente ou durante o tratamento térmico a altas temperaturas.

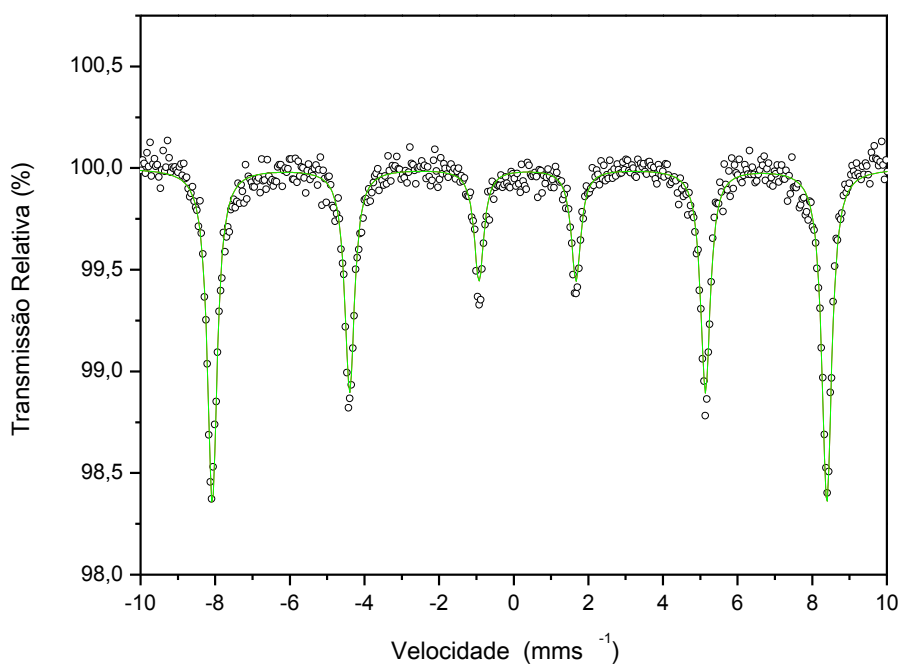
Assim como os resultados de DRS UV-VIS, os resultados de RTP-H₂ indicaram que os catalisadores MORimpr10 e USYimpr10 possuem, além do óxido de ferro na fase hematita, espécies de ferro com simetria octaédrica. Isto pode influenciar diretamente na atividade catalítica destas amostras, pois os sítios catalíticos possuem características distintas. Enquanto a fase ativa impregnada não é limitada pela razão Si/Al, a fase ativa trocada está diretamente ligada a ela. Por outro lado, a fase ativa impregnada se apresenta, em sua maioria, sobre a superfície externa do catalisador, enquanto a fase ativa trocada se apresenta nas superfícies interna e externa (Benco, Bucko *et al.*, 2006).

Chen e Sachtler (1998) estudaram a atividade do catalisador Fe/ZSM-5 para a redução de NO com butano na presença de vapor de água. Para o óxido de ferro puro, o primeiro pico de redução de H₂ se deu na temperatura de 390°C, que corresponde à redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄. O segundo pico de redução se deu na temperatura de 530°C, correspondendo a corresponde à redução do Fe₃O₄ a Fe⁰.

5.8. Espectroscopia Mössbauer (MOSS)

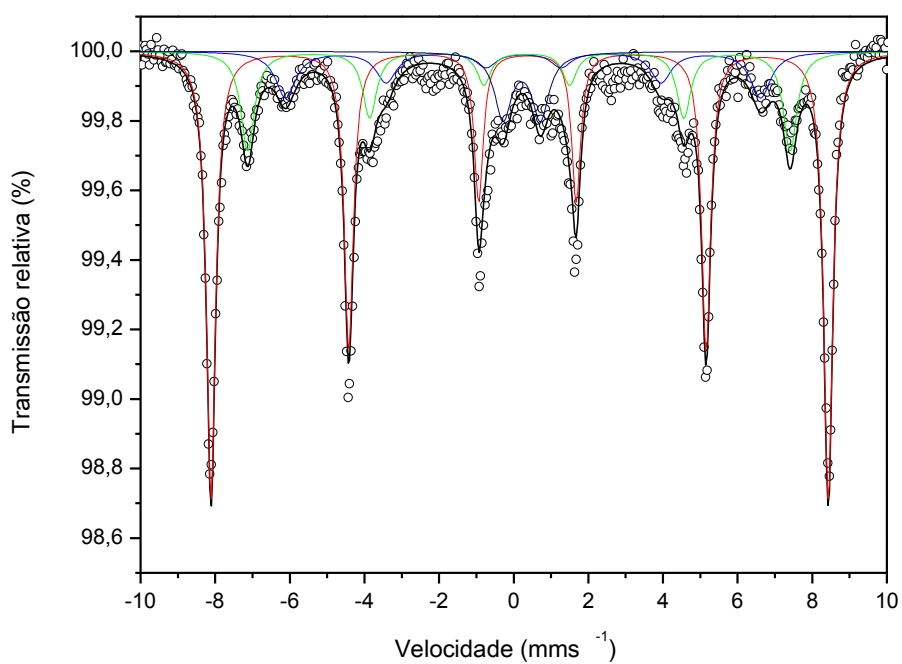
Os resultados de espectroscopia Mössbauer das amostras preparadas por impregnação e das amostras trocadas a 40 e 80°C estão apresentados nas Figuras 32 a 36.

Figura 32 - Espectro de MOSS da amostra FERtroca80.



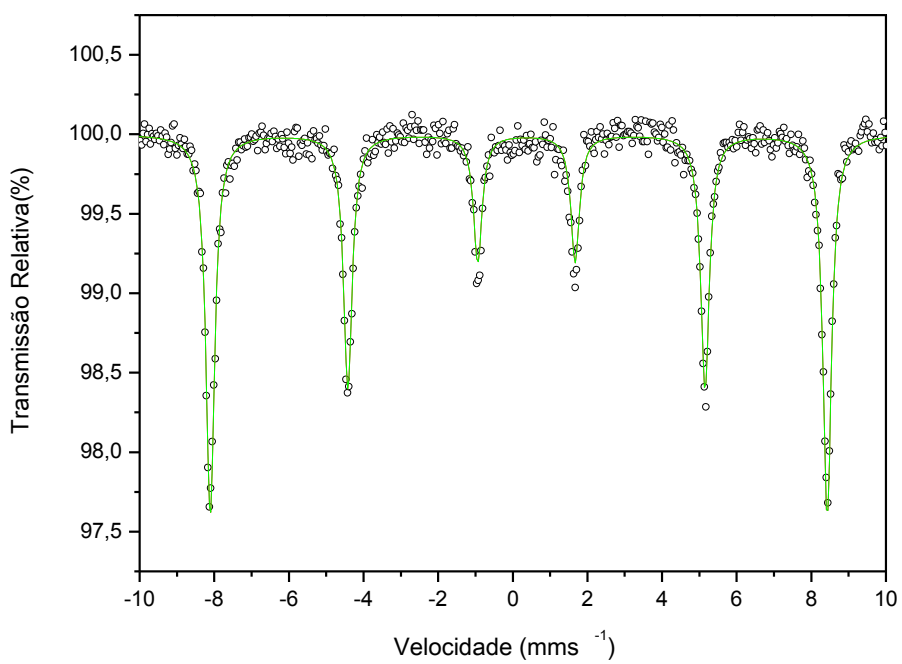
Fonte: acervo pessoal.

Figura 33 - Espectro de MOSS da amostra FERimpr5.



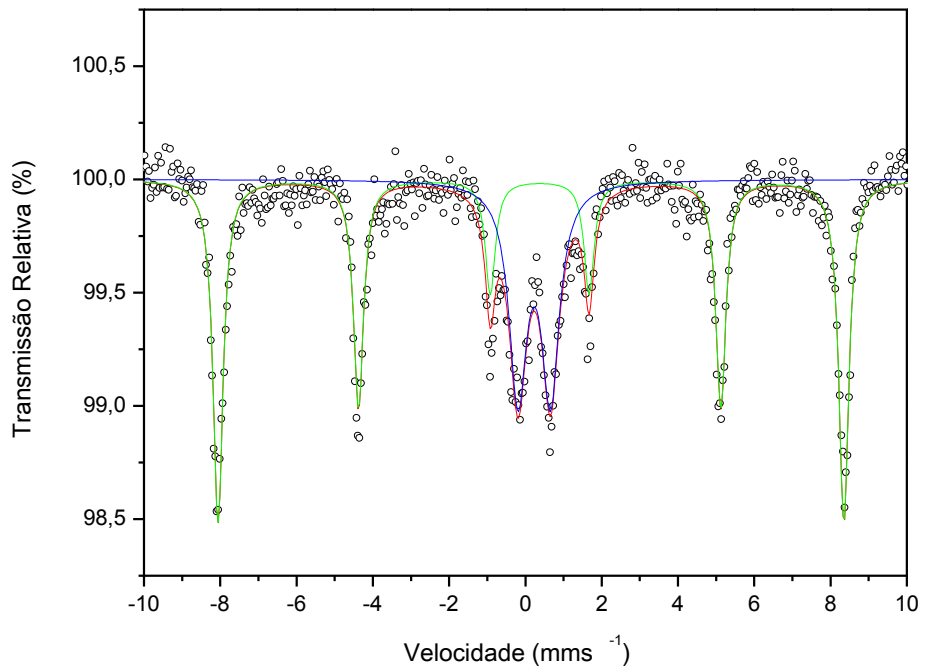
Fonte: acervo pessoal.

Figura 34 - Espectro de MOSS da amostra FERimpr10.



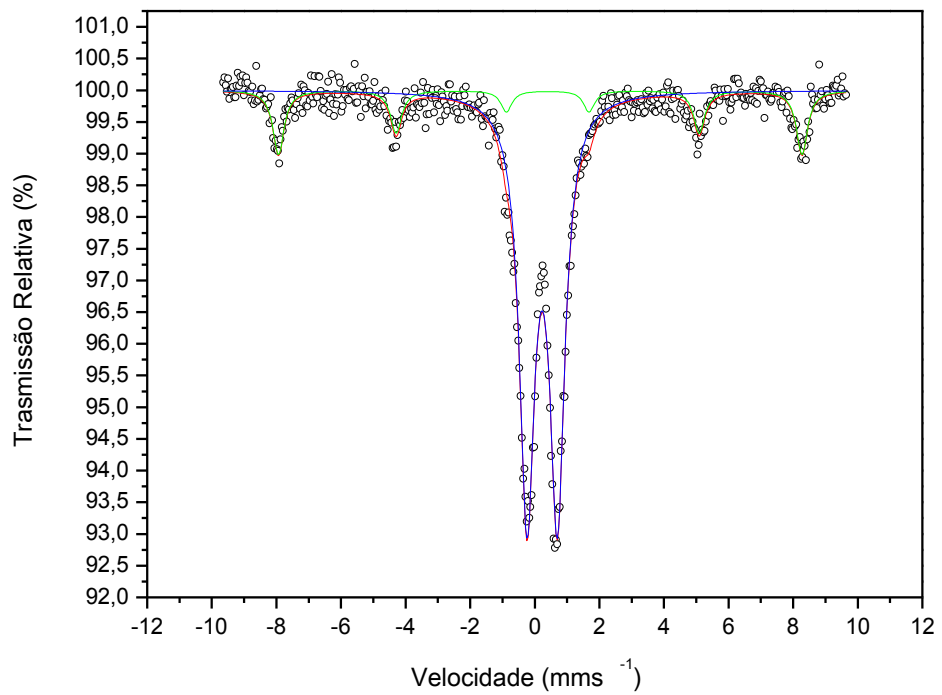
Fonte: acervo pessoal.

Figura 35 - Espectro de MOSS da amostra MORimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

Figura 36 - Espectro de MOSS da amostra USYimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

Os espectrômetros apresentaram dupletos e sextetos magnéticos, correspondentes às fases hematita e goetita, além de espécies de ferro catiônicas em sítios de compensação de carga com simetria octaédrica (Tabor, Závěta *et al.*, 2011). Foi observada a presença de hematita em todas as amostras, exceto na amostra FERtroca40, onde não se observou nenhum sinal de ressonância. A amostra FERimpr5 apresentou uma hematita com valor de campo menor, provavelmente devido a uma diferença no tamanho de partícula e/ou sofrer um processo de hidroxilação para formar a fase cristalográfica de goetita. Foi observada também a presença de ferro com simetria octaédrica em algumas amostras (FERimpr5, MORimpr10 e USYimpr10). A Tabela 6 apresenta os parâmetros obtidos à 25°C.

Tabela 6 - Parâmetros Mössbauer obtidos à 25°C.

Amostra	Sítio ^{57}Fe	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR/%
FERimpr5	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	51,28	58
	$\alpha\text{-FeOOH}$	0,37	-0,19	39,35	15
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,34	-0,22	45,07	19
	$^{\text{VI}}\text{Fe}$	0,32	1,01	-----	8
FERimpr10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,20	51,26	100
FERtroca80	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,26	100
MORimpr10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,23	50,87	65
	$^{\text{VI}}\text{Fe}$	0,34	0,85	-----	35
USYimpr10	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,39	-0,23	50,26	19
	$^{\text{VI}}\text{Fe}$	0,34	0,94	-----	81
FERtroca40	Não apresentou nenhum sinal. Isso significa que se existir ferro deve ser na concentração menor que 1%.				

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ε = deslocamento quadrupolar;
 Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo magnético hiperfino;
 AR = área subspectral relativa; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ = hematita; $\alpha\text{-FeOOH}$ = goetita;
 $^{\text{VI}}\text{Fe}$ = ferro em simetria octaédrica.

Fonte: acervo pessoal.

A amostra trocada à 40°C, que apresentou um baixo teor de ferro nas caracterizações anteriores, foi também analisada. Esta amostra não apresentou nenhum sinal de ressonância, o que significa ausência de ferro ou concentração menor que 1%, conforme apontado pelo EDS. Ambas as amostras impregnadas e a amostra trocada à 80°C apresentaram deslocamento isomérico entre $0,1 > \delta > 0,6$, o que significa que essas amostras possuem somente átomos de ferro no estado de oxidação +3 (Blasin-Aubé, Marie *et al.*, 2009).

Os valores de deslocamento quadrupolar podem fornecer informações importantes sobre a simetria das espécies de ferro catiônicas e sobre o tamanho de partícula dos óxidos de ferro. Sabe-se que espécies de Fe^{+3} desidratadas apresentam valores de deslocamento quadrupolar maiores que 1 mm/s, indicando que os íons Fe^{+3} possuem simetria tetraédrica. Por outro lado, para espécies Fe^{+3} hidratadas, o deslocamento quadrupolar decresce para valores menores que 1mm/s, indicando um aumento no número de coordenação, provavelmente pela adição de ligantes como H_2O ou OH . Apesar destas informações, a identificação plena da natureza dos ligantes nas espécies contendo Fe^{+3} é limitada na espectroscopia Mössbauer, devido à dificuldade de preparar padrões contendo as possíveis espécies de ferro localizadas em sítios de compensação de carga na zeólita (Batista, 2002).

É possível perceber que as amostras MORimpr10 e USYimpr10 apresentaram valores de deslocamento isométrico de 0,34 mm/s e deslocamento quadrupolar de 0,85 e 0,94 mm/s, respectivamente, tendo ainda 35 e 81% de ferro em simetria octaédrica. O ferro em estrutura octaédrica apresenta valores de deslocamento isométrico mais elevados ($> 0,3$ mm/s) e menores valores de deslocamento quadrupolar, entre 0,8 e 1,2 mm/s (Lázár, Lejeune *et al.*, 1998). Ambos os resultados de RTP- H_2 e DRS destas amostras confirmaram juntamente com a espectroscopia Mössbauer a existência destas espécies catiônicas em sítios de compensação de carga. Os resultados de RTP- H_2 mostraram o pico de redução destes sítios de intercâmbio em temperaturas superiores à 900°C, enquanto os espectros de DRS UV-VIS apresentaram a banda com comprimento de onda de 285 nm, o que indica a presença de íons Fe^{3+} com simetria octaédrica, sendo esta banda mais intensa nas amostras MORimpr10 e USYimpr10.

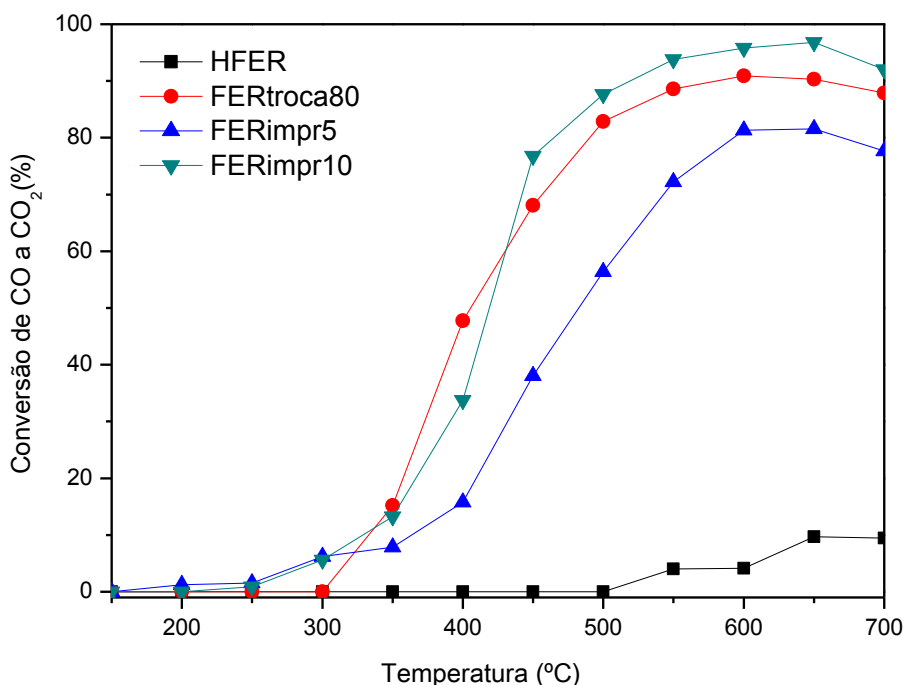
5.9. Avaliação catalítica

5.9.1. Redução catalítica do NO a N₂ utilizando CO como agente redutor

Os catalisadores foram avaliados na reação de redução de NO a N₂ utilizando CO como agente redutor. Os testes catalíticos foram realizados com os catalisadores FERtroca80, FERimpr5 e FERimpr10, além das amostras MORimpr10 e USYimpr10. Também foi analisada a zeólita FER na forma ácida com a intenção de se avaliar a efetividade do ferro na atividade catalítica.

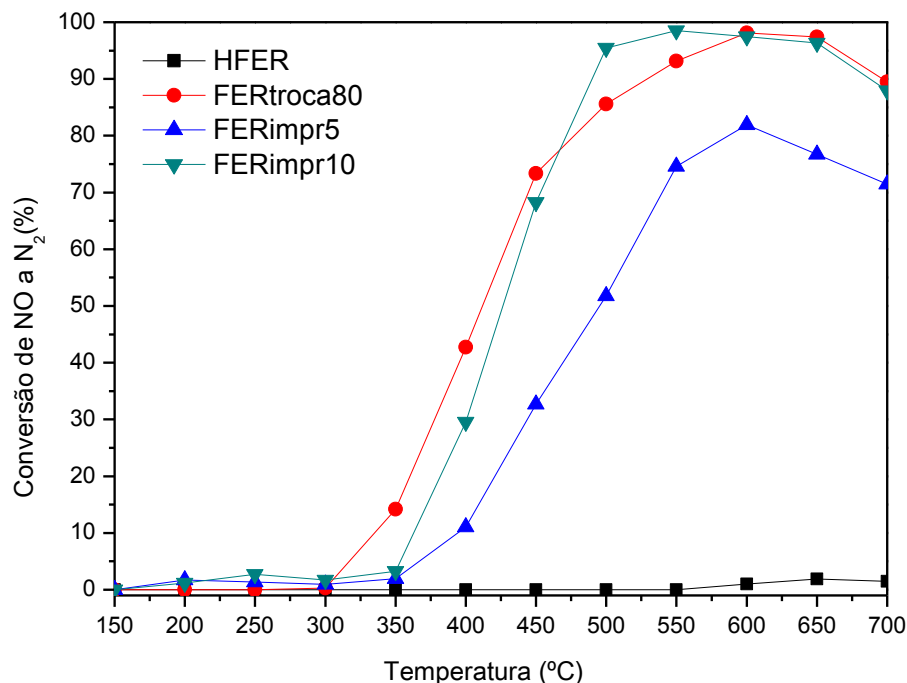
Os catalisadores FERtroca80, FERimpr5 e FERimpr10 apresentaram resultados de conversão de CO a CO₂ e NO a N₂ expressivos. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 - Conversão de CO a CO₂ sobre os catalisadores HFER, FERtroca80, FERimpr5 e FERimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

Figura 38 - Conversão de NO a N₂ sobre os catalisadores HFER, FERtroca80, FERimpr5 e FERimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

Analisando os resultados, percebeu-se que a amostra na forma ácida não apresentou atividade, o que indica que a estrutura zeolítica apenas não é suficiente para promover a reação entre NO e CO. As amostras trocadas à 25°C, independente do número de trocas iônicas, e amostra trocada a 40°C apresentaram uma conversão muito baixa ou até desprezível, não sendo assim apresentados.

O ferro em seus diferentes estados de oxidação tem a propriedade de adsorver o NO, formando assim diversos complexos inorgânicos. O óxido de ferro suportado apresenta uma atividade expressiva na redução do NO com CO (Otto e Shelef, 1970). As amostras impregnadas e a amostra trocada a 80°C apresentaram óxido de ferro na forma hematita, como foi mostrado nos resultados de DRX, RTP-H₂, DRS UV-VIS e MOSS.

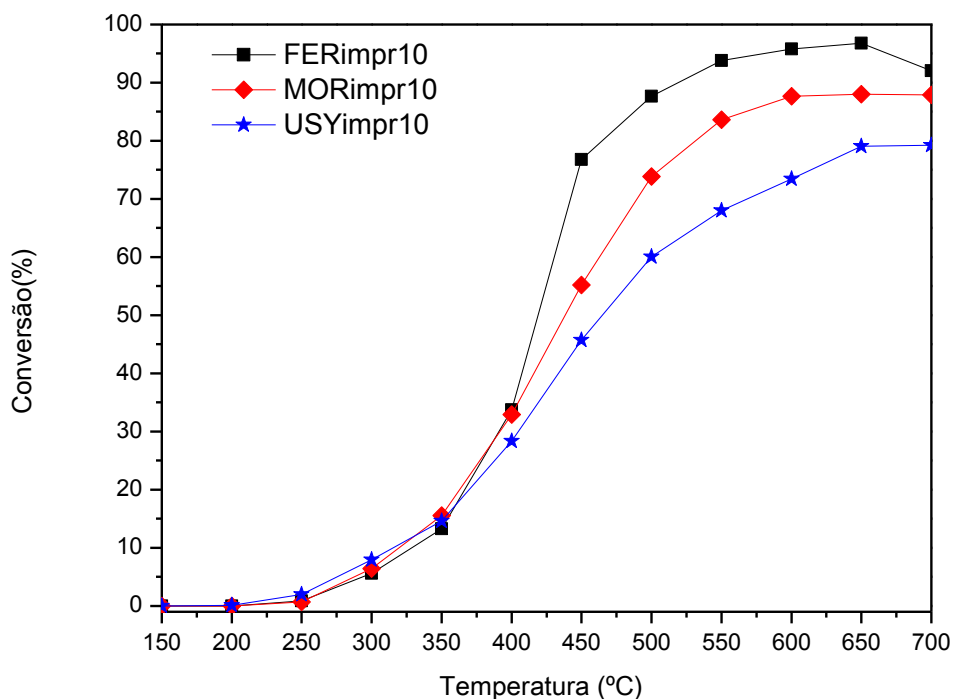
Analisando os resultados catalíticos, percebe-se que os catalisadores praticamente não apresentaram conversão de NO a N₂ e nem de CO a CO₂ em temperaturas menores que 250°C. No intervalo de temperatura de 300-500°C, a conversão aumenta consideravelmente com o aumento de temperatura. No intervalo de 550-650°C a conversão não sofreu variação apreciável, tendo ocorrido uma leve queda na conversão na temperatura de 700°C, o que pode

ser justificado pela provável deposição. Pôde-se observar que a amostra FERimpr5 foi menos ativa quando comparada com as amostras FERtroca80 e FERimpr10, que pela análise de absorção atômica apresentaram teores próximos. Isto que mostrou que quanto maior o teor de ferro no catalisador, maior foi a conversão alcançada.

Observa-se ainda que as conversões de NO a N₂ e CO a CO₂ alcançaram valores aproximados para os catalisadores FERtroca80 e FERimpr10, o que indica o consumo equimolar dos reagentes e que a reação foi seletiva ao produto desejado, o N₂. Estes catalisadores, além de serem ativos para esta reação, possuem baixo custo e promovem a remoção de ambos os poluentes envolvidos na reação. Os altos valores de conversão a altas temperaturas mostram que estes catalisadores podem ser utilizados no craqueamento catalítico e ainda serem direcionados ao regenerador de catalisadores, etapas estas que acontecem a temperaturas próximas ou superiores a 700°C.

Foi realizada a avaliação catalítica das amostras MORimpr10 e USYimpr10 na redução de NO a N₂ e de CO a CO₂ com a intenção de se comparar estes com os resultados obtidos para o catalisador FERimpr10, além de avaliar a efetividade do ferro na atividade catalítica. A Figura 39 apresenta estes resultados.

Figura 39 - Conversão de NO a N₂ e CO a CO₂ sobre os catalisadores FERimpr10, MORimpr10 e USYimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

Analisando os resultados obtidos, pôde-se observar que ambos os suportes praticamente não apresentaram conversão de NO a N₂ e nem de CO a CO₂ em temperaturas menores que 250°C. No intervalo de temperatura de 300-500°C, a conversão aumenta consideravelmente com o aumento de temperatura. No intervalo de 550-650°C a conversão não sofreu variação apreciável.

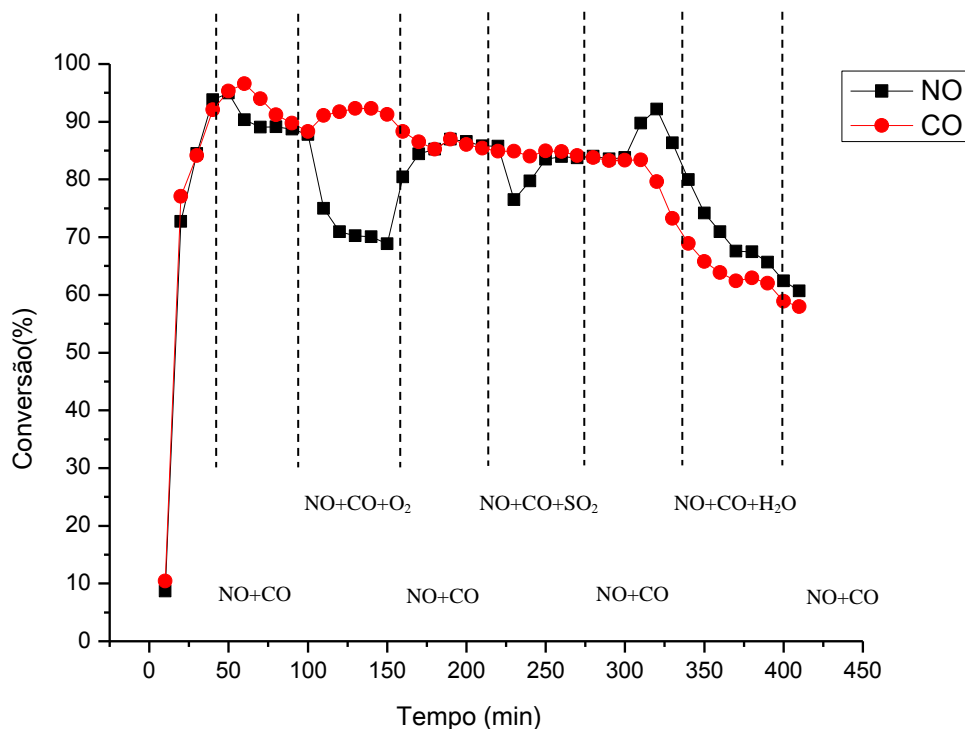
Observou-se que o catalisador USYimpr10 foi menos ativo quando comparado com FERimpr10 e MORimpr10. Este resultado catalítico foi próximo ao obtido por Silva (2008) para um catalisador contendo 8,1% de ferro. Esta atividade pode ser justificada pelo fato de que este catalisador apresentou, segundo resultados de RTP-H₂, DRS e MOSS, o menor teor de óxido de ferro na fase hematita, o que nos leva a inferir que o ferro com simetria octaédrica não foi tão eficiente para a reação catalítica. Além disto, segundo resultados de adsorção de N₂, o catalisador USYimpr10 apresentou os menores valores de área externa e volume de microporos, tendo assim menor superfície de contato entre a fase ativa e os compostos a serem adsorvidos, além de dificultar o acesso à área interna deste catalisador.

Mesmo o catalisador MORimpr10 tendo apresentado os maiores valores de área externa e volume de microporos, este apresentou menor atividade quando comparado com o catalisador FERimpr10. Segundo os resultados de MOSS, o catalisador MORimpr10 apresentou menor teor de óxido de ferro na fase hematita quando comparado com o catalisador FERimpr10, o que sugere que a fase hematita promoveu, com maior eficiência, a reação catalítica entre NO e CO.

5.9.2. Testes com interferentes

O catalisador FERimpr10, por apresentar os melhores resultados de conversão de NO a N₂ e de CO a CO₂, foi avaliado no abatimento de NO com CO na presença dos interferentes O₂, H₂O e SO₂. Estes compostos são encontrados nas exaustões industriais e podem influenciar na atividade do catalisador. O teste foi realizado na temperatura de 700°C e foram utilizadas as vazões de 5ml/min de SO₂ e 1,2ml/min de O₂. A Figura 40 apresenta estes resultados.

Figura 40 - Influência da presença de O₂, SO₂ e H₂O na redução de NO com CO sobre FERimpr10.



Fonte: acervo pessoal.

É possível observar que no início da reação, apenas NO+CO estão presentes e as conversões de NO a N₂ e de CO a CO₂ são muito próximas e em torno de 90%. Ao adicionar o O₂, a conversão de CO aumenta para aproximadamente 95% e a de NO decresce para 70% devido à reação entre o CO e o O₂, este que compete diretamente com o NO na reação de redução (Silva, 2008). Este resultado mostra que o CO reage preferencialmente com o oxigênio. Ao retirar o oxigênio da alimentação, os níveis de conversão de NO a N₂ são restabelecidos e são próximos aos de CO a CO₂.

Ao adicionar o SO₂, a conversão não é afetada significativamente, tendo apenas uma ligeira queda na conversão de NO a N₂. Isto se deve a formação de espécies sulfatadas (Fe₂(SO₄)₃ ou SO₄²⁻/Fe₂O₃) que se depositam na superfície do catalisador, cobrindo assim alguns sítios ativos (Lin, Li *et al.*, 2010) Os catalisadores zeolíticos a base de ferro receberam muita atenção devido a sua alta atividade e resistência à presença de SO₂ (Giles, Cant *et al.*, 2000).

Ao adicionar água ao sistema, pôde-se verificar uma diminuição considerável na atividade catalítica. Acredita-se que este efeito ocorre devido à competição entre H₂O e NO pela adsorção nos sítios ativos do catalisador. Inicialmente, a conversão de NO aumenta uma vez que baixas concentrações de água não afetam o balanço entre adsorção/dessorção de NO (Lin, Li *et al.*, 2010).

Silva (2008) preparou catalisadores à base de Cu, Co ou Fe trocados ou suportados na zeólita USY e ZSM-5 na redução de NO com CO. O catalisador com 11,5% de ferro impregnado, que apresentou o melhor desempenho na reação estudada, foi avaliado na reação de abatimento de NO com CO na presença de oxigênio, SO₂ ou vapor de água. Na presença de O₂, a reação de NO a N₂ foi prejudicada, uma vez que o CO reage preferencialmente com o O₂. Na presença de SO₂, a reação catalítica não foi significativamente afetada. Entretanto, na presença de vapor de água, pode-se verificar que ocorre uma diminuição acentuada da atividade catalítica na presença de água, levando a uma desativação irreversível dos sítios ativos. Desta forma, o catalisador FERimpr10 apresentou a mesma sensibilidade à O₂ e H₂O, mesmo possuindo um teor de óxido de ferro inferior.

6. Conclusões

As trocas iônicas realizadas nas temperaturas de 25°C, independente do número de trocas iônicas, e de 40°C não promoveram a troca dos íons NH_4^+ por Fe^{3+} . Entretanto, a troca iônica a 80°C resultou na deposição de um elevado teor de óxido de ferro.

Apenas as amostras com teor de ferro próximo ou superior a 5% apresentaram picos de difração referente ao óxido de ferro na forma hematita. A amostra FERtroca80 também apresentou esses picos de difração, visto que os íons trocados foram oxidados a Fe_2O_3 durante a etapa de calcinação.

Os resultados de EDS e absorção atômica, que apresentaram teores de ferro próximos, sugerem que o óxido de ferro estava bem disperso sobre a superfície do catalisador, promovendo assim uma elevada atividade catalítica.

As análises de adsorção de N_2 mostraram que ambos os suportes apresentaram isotermas de adsorção do tipo I, característica de sólidos microporosos. Entretanto, o catalisador USYimpr10 apresentou os menores valores de área externa e volume de microporos, o que desfavoreceu a reação catalítica e, conseqüentemente, tornou este catalisador menos ativo para as reações de redução propostas.

Os resultados de RTP- H_2 , DRS UV-Vis e MOSS revelaram a predominância do óxido de ferro na forma de hematita, como era esperado. As amostras MORimpr10 e USYimpr10 apresentaram ainda um elevado teor de espécies de ferro catiônicas em sítios de compensação de carga com simetria octaédrica, sendo originadas provavelmente durante a impregnação por umidade incipiente.

Os testes catalíticos mostraram que as amostras que apresentaram teores de ferro próximos a 9% foram ativas na redução do NO utilizando o CO como agente redutor. A reação foi seletiva a formação dos produtos desejados, mesmo para temperaturas elevadas. Ainda, os testes com os catalisadores MORimpr10 e USYimpr10 indicaram que o óxido de ferro na fase hematita promoveu, com maior eficiência, a reação de redução de NO a N_2 e CO a CO_2 , visto que estes catalisadores apresentaram menor teor de óxido de ferro e também menor atividade catalítica. O catalisador FERimpr10 se mostrou ativo na presença dos interferentes O_2 e SO_2 , sofrendo considerável interferência apenas pelo vapor d'água.

7. Sugestões para trabalhos futuros

São apresentadas as seguintes sugestões para estudos futuros:

1. Avaliar a atividade catalítica da zeólita Ferrierita com diferentes razões Si/Al.
2. Explorar o uso de outros metais de transição como fase ativa, com a intenção de melhorar atividade catalítica frente os interferentes.
3. Realizar análises de espectroscopia in situ (XAS, RAMAN)
4. Realizar novos ensaios com interferentes, para determinar as condições ótimas de operação.

8. Referências bibliográficas

ALBUQUERQUE, R. **Desenvolvimento de Catalisadores Alternativos Para a Redução de Óxidos de Nitrogênio com Monóxido de Carbono em Plantas de FCC**. 2006. (Mestrado). UFBA.

AMANO, F. et al. One-electron reducibility of isolated copper oxide on alumina for selective NO-CO reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, n. 3-4, p. 282-289, 2006.

ATES, A. et al. Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 407, n. 1-2, p. 67-75, 2011.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L.; OLSON, D. **Atlas of Zeolite Framework Types**. Sixth Revised. 2007.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. New York: W. H. Freeman and Company, 1995.

BATISTA, M. **Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 - Avaliação na Redução de NO a N₂ com Hidrocarbonetos**. 2002. (Doutorado). DEQ, UFSCar, São Carlos.

BELESSI, V. C. et al. Structure and catalytic activity of La_{1-x}FeO₃ system (x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.35) for the NO+CO reaction. **Applied Catalysis a-General**, v. 177, n. 1, p. 53-68, 1999.

BENCO, L. et al. Adsorption of NO in Fe²⁺-Exchanged Ferrierite. A Density Functional Theory Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 2, p. 586-595, 2006.

BLASIN-AUBÉ, V. et al. Iron Nitrosyl Species in Fe-FER: A Complementary Mössbauer and FTIR Spectroscopy Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 19, p. 8387-8393, 2009/05/14 2009.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental - O Desafio do Desenvolvimento sustentável**. 2ª. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BROWN, W. A.; KING, D. A. NO Chemisorption and Reactions on Metal Surfaces: A New Perspective. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 12, p. 2578-2595, 2000/03/01 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938/02/01 1938.

BUOSI, L.; MARTINS, L.; DIMITROV, L. **Óxidos Metálicos (Cu, Co, Fe)/HZSM-5 para Redução Seletiva de NO a N₂ com Propano**. 2005.

BUSCA, G. et al. Catalytic abatement of NO_x: Chemical and mechanistic aspects. **Catalysis Today**, v. 107-08, p. 139-148, Oct 2005.

CEBDS, C. E. B. P. O. D. S.-. **Mecanismo de Desenvolvimento Limpo** 2006.

CETESB-SP. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2012.

CHEN, H.-Y.; SACHTLER, W. M. H. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor. **Catalysis Today**, v. 42, n. 1-2, p. 73-83, 1998.

CHEN, J. et al. Characterization and catalytic performance of Cu/CeO₂ and Cu/MgO-CeO₂ catalysts for NO reduction by CO. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1-2, p. 208-215, 2009.

CONAMA, C. N. D. M. A.-. **Resolução CONAMA 03/90**. Brasília 1990.

COOPER, C.; ALLEY, F. **Air Pollution Control: A Design Approach**. 3^a. Waveland, Long Grove: 2002.

FERREIRA, A. P. et al. CH₄-SCR of NO over Co and Pd ferrierite catalysts: Effect of preparation on catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 119, n. 1-4, p. 156-165, 2007.

GIANNETO, P. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. Caracas: Innovación Tecnológica, 1990.

GILES, R. et al. The effect of SO₂ on the oxidation of NO over Fe-MFI and Fe-ferrierite catalysts made by solid-state ion exchange. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 25, n. 2, p. 75-81, 2000.

GRADÓN, B.; LASEK, J. Investigations of the reduction of NO to N₂ by reaction with Fe. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3505-3509, 2010.

GUZMÁN-VARGAS, A.; DELAHAY, G.; COQ, B. Catalytic decomposition of N₂O and catalytic reduction of N₂O and N₂O + NO by NH₃ in the presence of O₂ over Fe-zeolite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 4, p. 369-379, 2003.

GÓMEZ-GARCÍA, M. A.; PITCHON, V.; KIENNEMANN, A. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. **Environment International**, v. 31, n. 3, p. 445-467, 2005.

HAM, S.-W.; NAM, I.-S.; KIM, Y. Activity and durability of iron-exchanged mordenite-type zeolite catalyst for the reduction of NO by NH₃. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 3, p. 318-324, 2000.

HECK, R. M. Catalytic abatement of nitrogen oxides-stationary applications. **Catalysis Today**, v. 53, n. 4, p. 519-523, 1999.

HEINSOHN, R. J.; KABEL, R. L. **Sources and control of air pollution: Engineering principles**. 1999.

ICDD. International Center of Diffraction Data. Disponível em: < www.icdd.com >.

ILIOPOULOU, E. F. et al. Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 3, p. 165-175, 2004.

IMAI, H. et al. 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**, v. 55, n. 4, p. 259-265, 2005.

INGLEZAKIS, V. J. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 68-79, 2005.

IVANOVA, E. et al. Evidencing three distinct Fe^{II} sites in Fe-FER zeolites by using CO and NO as complementary IR probes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 325-338, 2010.

KATSUMATA, T. et al. Synthesis of the novel perovskite-type oxyfluoride PbScO_2F under high pressure and high temperature. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 10, p. 2737-2740, 2008.

KONSOLAKIS, M. et al. Novel doubly-promoted catalysts for the lean NO_x reduction by $\text{H}_2 + \text{CO}$: $\text{Pd}(\text{K})/\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{TiO}_2)$. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 68, n. 1-2, p. 59-67, 2006.

KUBACKA, A.; JANAS, J.; SULIKOWSKI, B. In/Co-ferrierite: A highly active catalyst for the CH_4 -SCR NO process under presence of steam. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, n. 1-2, p. 43-48, 2006.

KÖGEL, M. et al. Simultaneous Catalytic Removal of NO and N_2O using Fe-MFI. **Journal of Catalysis**, v. 182, n. 2, p. 470-478, 1999.

LETICHEVSKY, S. **Síntese e Caracterização das Zeólitas Mordenita, Ferrierita e ZSM-5 Nanocristalinas**. 2008. (Doutorado). PUC-Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LI, G. et al. An in situ Fourier transform infrared study on the mechanism of NO reduction by acetylene over mordenite-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 2, p. 291-296, 2008.

LI, L. et al. Iron-exchanged FAU zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for N_2O decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 344, n. 1-2, p. 131-141, 2008.

LI, Y.; ARMOR, J. N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 1, n. 4, p. L31-L40, 1992.

LIMA, R.; DIMITROV, L.; BATISTA, M. **Abatimento de NO com CO Sobre Perovskitas à base de Lantânio, Ferro e/ou Cobalto. XVI COBEQ 2006.**

LIN, Q. et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Mn-Fe/USY under lean burn conditions. **Catalysis Today**, v. 151, n. 3-4, p. 251-256, 2010.

LIOTTA, L. F. et al. 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**, v. 52, n. 1, p. 1-10, 2004.

LONDON, J. W.; BELL, A. T. A simultaneous infrared and kinetic study of the reduction of nitric oxide by carbon monoxide over copper oxide. **Journal of Catalysis**, v. 31, n. 1, p. 96-109, 1973.

LU, B. et al. Aluminum distribution in high-silica mordenite. **Journal of Porous Materials**, v. 14, n. 1, p. 89-96, 2007.

LÁZÁR, K. et al. Interpreting the Oxidative Catalytic Activity in Iron-Substituted Ferrierites Using in Situ Mössbauer Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 25, p. 4865-4870, 1998/06/01 1998.

MACIEL, C. **Catalisadores de Pd e Cu Suportados para a Reação de Oxidação Preferencial do CO.** 2006. (Mestrado). DEQ, UFSCar, São Carlos.

MALPARTIDA, I. et al. CO and NO adsorption for the IR characterization of Fe²⁺ cations in ferrierite: An efficient catalyst for NO_x SCR with NH₃ as studied by operando IR spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 149, n. 3-4, p. 295-303, 2010.

MANAHAN, S. **Environmental Chemistry.** 6^a. Lewis, Boca Raton, 1994.

MECÁROVÁ, M. et al. Selective catalytic reduction of NO_x with ammonia on gallium-exchanged ferrierites. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, n. 1-2, p. 267-272, 2005.

MOZETO, A. **Cadernos Temáticos de Química Nova Escola**. Especial. 2003.

NOVÁKOVÁ, J.; SOBALÍK, Z. Behavior of Active Oxygen During the Decomposition of Nitrous Oxide Over Fe-FER. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 3, p. 530-537, 2009.

OTTO, K.; SHELEF, M. The adsorption of nitric oxide on iron oxides. **Journal of Catalysis**, v. 18, n. 2, p. 184-192, 1970.

PARK, J.-H.; PARK, C. H.; NAM, I.-S. Characteristics of wet and solid ion exchanged Co-ferrierite catalysts for the reduction of NO using methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 277, n. 1-2, p. 271-279, 2004.

PARVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B. Catalytic removal of NO. **Catalysis Today**, v. 46, n. 4, p. 233-316, Dec 1998.

PATEL, A. et al. Selective catalytic reduction of NO by CO over CuO supported on SBA-15: Effect of CuO loading on the activity of catalysts. **Catalysis Today**, v. In Press, Corrected Proof, 2010.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. ChemInform Abstract: Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. **ChemInform**, v. 32, n. 39, p. no-no, 2001.

PINEDA, M.; CASTILLO, S.; LÓPEZ, T. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in the Reduction of NO by CO on Alumina-Zirconia Sol-Gel Derived Mixed Oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 21, p. 79, 1999.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. et al. Characterization and performance of Pt-USY in the SCR of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n. 4, p. 285-298, 2001.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; GROEN, J. C.; BRÜCKNER, A. Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 318-334, 2005.

ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. **Applied Energy**, v. 86, n. 11, p. 2283-2297, Nov 2009.

SANTIAGO, M.; HEVIA, M. A. G.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Evaluation of catalysts for N₂O abatement in fluidized-bed combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1-2, p. 83-88, 2009.

SEILER, H.; SIGEL, H.; SIGEL, A. **Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds**. New York: Marcel Dekker Inc., 1988.

SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. 1986.

SIERRA-PEREIRA, C. **Catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ Suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂ – Preparação via Sol-Gel in situ ou Impregnação e Avaliação na Redução de NO com CO**. 2012. (Doutorado). DEQ, UFSCar, São Carlos.

SILVA, E. **Catalisadores à Base de Cu, Co ou Fe Trocados ou Suportados em Zeólita USY - Avaliação na Redução de NO com CO.** 2008. (Mestrado). DEQ, UFSCar, São Carlos.

SOUSA, C. **SÍNTESE E MODIFICAÇÃO COM FERRO DE ZEÓLITA FERRIERITA VISANDO A REDUÇÃO CATALÍTICA DE NO_x COM PROPANO.** 2007. (Mestrado). DEQ, UFRJ, Rio de Janeiro.

TABOR, E. et al. Characterization of iron cationic sites in ferrierite using Mössbauer spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 169, n. 1, p. 16-23, 2011.

TANAKA, H.; MISONO, M. Advances in designing perovskite catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 5, n. 5, p. 381-387, 2001.

WU, Y. et al. The role of redox property of La_{2-x}(Sr,Th)_xCuO_{4±[lambda]} playing in the reaction of NO decomposition and NO reduction by CO. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 155, n. 1-2, p. 89-100, 2000.

WU, Z.; JIANG, B.; LIU, Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 79, n. 4, p. 347-355, 2008.

XIAOYUAN, J. et al. Effects of CuO/CeO₂ and CuO/γ-Al₂O₃ catalysts on NO + CO reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 197, n. 1-2, p. 193-205, 2003.

XU, W. et al. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over a Ce/TiO₂ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1453-1457, 2008.

ZHANG, Y. et al. Effect of calcination temperature on catalytic properties of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 7, p. 1009-1016, 2007.

ČAPEK, L. et al. Analysis of Fe species in zeolites by UV–VIS–NIR, IR spectra and voltammetry. Effect of preparation, Fe loading and zeolite type. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1–3, p. 279-289, 2005.