

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

**Catalisadores Cu-, Co- ou Fe-ZSM-5 – Caracterização e  
Avaliação na Redução de NO a N<sub>2</sub> com Hidrocarbonetos na  
Presença ou Ausência de Vapor de Água**

**Juliana Esteves Fernandes**

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

**São Carlos – SP**

**2005**

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

Catalisadores Cu-, Co- ou Fe-ZSM-5 – Caracterização e Avaliação na  
Redução de NO a N<sub>2</sub> com Hidrocarbonetos na Presença ou Ausência de  
Vapor de Água

**Juliana Esteves Fernandes**

Dissertação de Mestrado 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**, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

São Carlos – SP  
2005

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

F363cc

Fernandes, Juliana Esteves.

Catalisadores Cu-, Co- ou Fe-ZSM-5 – caracterização e avaliação na redução de NO a N<sub>2</sub> com hidrocarbonetos na presença ou ausência de vapor de água / Juliana Esteves Fernandes. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

142 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Catalisadores. 2. Redução de NO. 3. Catalisador Cu/ZSM-5. 4. Catalisador Fe/ZSM-5. 5. Catalisador Co/ZSM-5. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

*"Cada qual sabe*

*amar a seu*

*modo;*

*O modo pouco*

*importa;*

*O essencial é que*

*saiba amar".*

Machado de Assis

## *Dedicatória*

Aos meus pais, Artur e Olinda, pelo amor incondicional, pela  
educação dada e pelo apoio constante.

## **AGRADECIMENTOS**

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

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

Aos meus pais que sempre estão presentes em todos os momentos da minha vida orientando-me, dando-me apoio e carinho.

Aos meus amigos de graduação que, mesmo distantes, habitam em minhas lembranças.

Aos meus colegas e amigos de pós-graduação que me ajudaram sobremaneira tanto pelo lado profissional quanto pessoal. Ao meu amigo Leandro, em especial, que me ajudou em todos os momentos do meu trabalho e me escutou nos momentos mais difíceis.

Aos amigos de outras áreas de pesquisa que estiveram em vários momentos ajudando-me com palavras ou simplesmente com sua presença.

À Marcelo Batista que muito me auxiliou tirando dúvidas sobre o trabalho.

A todos os professores do DEQ/UFSCar que de alguma maneira contribuíram para minha formação.

Aos professores Dilson Cardoso (DEQ/UFSCar), Elizabeth (USP) e José Maria (DEQ/UFSCar), por participarem das bancas de qualificação e

defesa de mestrado e pelas observações e correções pertinentes na dissertação.

Ao professor Ernesto Pereira e ao doutorando Presley do LIEC/DQ/UFSCar que me ajudaram muito nas análises de espectroscopia na região do ultra-violeta visível e nas análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

Ao professor visitante Ljubomir Dimitrov pelas análises de difração de raios-X no DEMA/UFSCar e pelo auxílio no estudo da espectroscopia no infravermelho.

Ao Sr. Militão, como é conhecido, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas no DEMA/UFSCar.

Ao Sr. Jovino pelas análises químicas no DQ/UFSCar.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

Ao Sr. Rômulo pela ajuda nas análises de RTP-H<sub>2</sub> no DEQ/UFSCar.

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

## TRABALHOS CIENTÍFICOS PRODUZIDOS DURANTE A REALIZAÇÃO DA PESQUISA

Durante o desenvolvimento desta dissertação de mestrado, geraram-se os seguintes trabalhos científicos:

1. Batista, M. S., Martins, L., Fernandes, J. E., Wallau, M., Urquieta-González, E. A. *Catalisadores para o Controle da Emissão à Atmosfera de Óxido de Nitrogênio*. I ENBTEQ (I Encontro Brasileiro de Tecnologia da Indústria Química) e 6º Seminário de Produtores de Olefinas e Aromáticos. São Paulo–SP, 2003.
2. Martins, L., Fernandes, J. E., Urquieta-González, E.A., *Redução de NO a N<sub>2</sub> na Presença de Hidrocarbonetos e Água sobre Catalisadores Cu/ e Co/ZSM-5*. Anais do VI Encontro Regional de Catálise – Parceria Acadêmico-Empresarial – VIERCat/GRCat3, p. 55-56, Americana–SP, 2004.
3. Colpini, L. M. S., Martins, L., Fernandes, J. E., Urquieta-González, E.A., Santos, O. A. A., Costa, C. M. M, *Redução de NO a N<sub>2</sub> com propano sobre catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> obtidos pelo método sol-gel*. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise / 3º Mercocat, p. 1-5, Foz do Iguaçu–PR, 2005.

## RESUMO

A minimização das emissões de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) na atmosfera tem sido um dos grandes desafios da área de proteção ambiental. Dentre os processos para o tratamento dos  $\text{NO}_x$  possíveis, a redução catalítica seletiva do NO com hidrocarbonetos (RCS-HC) vem apresentando excelentes perspectivas. Para este processo os catalisadores metal/zeólita ZSM-5 possuem adequados níveis de conversão em condições oxidantes.

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores Cu, Co e FeZSM-5. As amostras foram caracterizadas por DRX, DRS-UV<sub>VIS</sub>, FTIR, RTP-H<sub>2</sub>, MEV e sua atividade verificada através da redução de NO a N<sub>2</sub> com propano ou metano em atmosfera oxidante, na presença ou ausência de vapor de água.

Os resultados de RTP-H<sub>2</sub> mostraram que as espécies presentes nos catalisadores Cu, Co e FeZSM-5, após ativação térmica, foram principalmente os cátions Cu<sup>2+</sup> (Cu<sub>α</sub><sup>2+</sup> e Cu<sub>β</sub><sup>2+</sup>), Co<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> compensando carga na zeólita, respectivamente. A partir de FTIR e DRS-UV<sub>VIS</sub> foi possível, também, identificar espécies oxidadas, as quais estavam presentes em teores menores.

Na redução de NO a N<sub>2</sub> na ausência de vapor de água os catalisadores CuZSM-5 apresentaram maiores conversões de NO que os contendo Fe ou Co. Entretanto, os catalisadores FeZSM-5 apresentaram, nessa condição, atividade em temperaturas menores, o que mostra uma vantagem para o seu uso prático. Na presença de vapor de água, verificou-se uma maior queda da atividade no catalisador CuZSM-5, somente recuperada com a retirada desse composto na alimentação, sendo que para os catalisadores CoZSM-5 e FeZSM-5 a perda de atividade foi parcialmente recuperada ao longo do tempo.

## ABSTRACT

The minimization of the emissions of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) in the atmosphere has been one of the great goals in the area of environmental protection. Among the possible processes to treat the  $\text{NO}_x$ , the selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons (SCR-HC) has presented important expectations. For this process, the metal/ZSM-5 type catalysts have appropriate levels of conversion in oxidative conditions.

In this context, the aim of this work was to prepare Cu, Co and FeZSM-5 catalysts. The samples were characterized by XRD, DRS-UV<sub>VIS</sub>, FTIR, H<sub>2</sub>-TPR, SEM and tested in the reduction of NO to N<sub>2</sub> with propane or methane in oxidative atmosphere in the presence or absence of water steam.

The H<sub>2</sub>-TPR data showed that the cationic species present in the prepared Cu, Co and FeZSM-5 catalysts, after thermal activation, were mainly Cu<sup>2+</sup> (Cu<sub>α</sub><sup>2+</sup> e Cu<sub>β</sub><sup>2+</sup>), Co<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> cations located in charge compensation sites in the zeolite, respectively. From FTIR and DRS-UV<sub>VIS</sub> it was also possible identify oxide species, which were present in a lower content.

In the reduction of NO to N<sub>2</sub> in the absence of water steam, the CuZSM-5 catalysts showed higher levels of conversion of NO than those based in Co and Fe. However, the FeZSM-5 catalysts showed, in this condition, activity at lower temperatures. This behavior makes them potentially interesting to be applied for practical purposes. On the other hand, in the presence of water steam, it was verified a higher loss of activity of the CuZSM-5 catalyst, which was totally restored removing the water in the feed. For the Co and FeZSM-5 catalysts, the activity loss in the presence of water steam was partially recovered during time on stream.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
TRABALHOS CIENTÍFICOS PRODUZIDOS DURANTE A REALIZAÇÃO DA PESQUISA.....	i
RESUMO .....	i
ABSTRACT.....	ii
SUMÁRIO .....	iii
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS .....	xv
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 – Poluição Atmosférica: Fontes e Efeitos. ....	5
2.2 – Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> ).....	9
2.2.1 – Métodos de Controle das Emissões de NO <sub>x</sub> .....	10
2.2.2 – Decomposição Direta de NO .....	13
2.2.3 – Redução Catalítica Seletiva de NO com Amônia (RCS-NH <sub>3</sub> ) ...	14
2.2.4 – Redução Catalítica de NO na Presença de CO e/ou H <sub>2</sub> .....	16
2.2.5 – Redução Catalítica Seletiva de NO com Hidrocarbonetos.....	18
2.2.5.1 - Influência do Hidrocarboneto .....	21
2.2.5.2 – Influência do Tipo de Estrutura da Zeólita.....	29

2.2.5.3 – Influência do Cátion Compensador de Carga .....	31
2.2.5.4 – Influência da Concentração do Cátion Compensador de Carga .....	33
2.2.5.5 –Catalisadores Bi-Metal/Zeólita .....	35
2.2.5.6 – Presença de Vapor de Água .....	37
2.3 - Zeólitas .....	40
2.3.1 – A Zeólita ZSM-5 .....	42
2.4 – Catalisadores CuZSM-5.....	44
2.4.1 – Mecanismo da RCS-HC sobre Catalisadores CuZSM-5.....	47
2.5 – Catalisadores CoZSM-5.....	49
2.5.1 – Mecanismo da RCS-HC sobre Catalisadores CoZSM-5.....	52
2.6 – Catalisadores FeZSM-5 .....	53
CAPÍTULO III .....	56
MATERIAIS E MÉTODOS .....	56
3.1 – Preparação dos Catalisadores.....	56
3.1.1 – Catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5.....	57
3.1.2 – Catalisadores FeZSM-5 .....	58
3.1.3 – Ativação dos Catalisadores.....	59
3.2 – Caracterização das Zeólitas Precursoras e dos Catalisadores.....	60
3.2.1 – Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). .....	60
3.2.2 – Difração de Raios-X (DRX) .....	61
3.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	63
3.2.4 – Redução a Temperatura Programada com H <sub>2</sub> (RTP-H <sub>2</sub> ) .....	64

3.2.5 - Espectroscopia no Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS-UV <sub>vis</sub> ).....	67
3.2.6 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). .....	68
3.3 – Avaliação Catalítica .....	70
3.3.1 – Testes Catalíticos .....	70
3.3.2 – Linha de Testes Catalíticos.....	72
3.3.3 – Cálculos .....	75
CAPÍTULO IV.....	77
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
4.1 – Zeólitas Precursoras NaZSM-5 e FeHZSM-5 .....	77
4.1.1 – Análise Química.....	77
4.1.2 – Difração de Raios-X (DRX) .....	79
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	81
4.1.4 – Redução com H <sub>2</sub> a Temperatura Programada (RTP-H <sub>2</sub> ) .....	83
4.1.5 – Espectroscopia no Ultravioleta por Reflectância Difusa (DRS- UV <sub>vis</sub> ).....	86
4.1.6 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). .....	88
4.2 – Catalisadores CuZSM-5.....	90
4.2.1 – Análise Química.....	92
4.2.2 – Redução com H <sub>2</sub> a Temperatura Programada (RTP-H <sub>2</sub> ) .....	93
4.2.3 – Espectroscopia no Ultravioleta por Reflectância Difusa (DRS- UV <sub>vis</sub> ).....	96

4.2.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	97
4.3 – Catalisadores CoZSM-5 .....	99
4.3.1 – Análise Química .....	100
4.3.2 – Redução com H <sub>2</sub> a Temperatura Programada (RTP-H <sub>2</sub> ) .....	102
4.3.3 – Espectroscopia no Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS-UV <sub>VIS</sub> ) .....	104
4.3.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	106
4.4 – Catalisadores FeZSM-5 .....	107
4.4.1 – Difração de Raios-X .....	109
4.4.2 - Análise Química .....	111
4.4.3 – Redução com H <sub>2</sub> a Temperatura Programada (RTP-H <sub>2</sub> ) .....	112
4.4.4 – Espectroscopia no Ultravioleta por Reflectância Difusa (DRS-UV <sub>VIS</sub> ) .....	114
4.4.5 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	115
4.5 – Avaliação Catalítica .....	117
4.5.1 – Ausência de Vapor de Água .....	117
4.5.1.1 – Catalisadores CuZSM-5 .....	117
4.5.1.2 – Catalisadores CoZSM-5 .....	120
4.5.1.3 – Catalisadores FeZSM-5 .....	122
4.5.2 – Presença de Vapor de Água .....	124
4.5.2.1 – Catalisador CuZSM-5 .....	125

4.5.2.2 – Catalisador CoZSM-5.....	126
4.5.2.3 – Catalisador FeZSM-5 .....	128
CONCLUSÕES.....	130
SUGESTÕES.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Fontes e efeitos dos principais poluentes atmosféricos.....	8
Tabela 2.2 - Padrões nacionais de qualidade do ar.....	9
Tabela 2.3 - Classificação dos métodos de controle das emissões de óxidos de nitrogênio.....	11
Tabela 2.4 - Composição química de zeólitas com Ni intercambiado e concentração de sítios ácidos.....	29
Tabela 2.5 - Desempenho catalítico de catalisadores Co/ZSM-5 com diferente concentração de Co (STAKHEEV et al., 1996).....	34
Tabela 3.1 - Procedimento de preparação e nomenclatura dos catalisadores CuZSM-5.....	57
Tabela 3.2 - Procedimento de preparação e nomenclatura dos catalisadores CoZSM-5.....	58
Tabela 3.3 - Procedimento de preparação dos catalisadores FeZSM-5..	59
Tabela 3.4 - Faixa de Concentração para Análise Química por EAA. ....	61
Tabela 4.1 - Composição química das zeólitas precursoras.....	78
Tabela 4.2 - Temperatura de máximo (°C) dos picos de redução obtidos no RTP-H <sub>2</sub> e relação H <sub>2</sub> /Fe para a zeólita FeHZSM-5. ....	84
Tabela 4.3 - Posição das bandas apresentadas pelas zeólitas precursoras (nm). ....	87
Tabela 4.4 - Posição das bandas observadas nos espectros de FTIR das zeólitas precursoras (cm <sup>-1</sup> ).....	89

Tabela 4.5 - Condições de preparação dos catalisadores CuZSM-5 a 25°C.....	91
Tabela 4.6 - Teor de cobre e relação Cu/Al para os catalisadores CuZSM-5.....	92
Tabela 4.7 - Temperatura de máximo dos picos de redução obtidos no RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores CuZSM-5, em °C.....	93
Tabela 4.8 - Posição das bandas observadas nos espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores CuZSM-5, em nm.....	97
Tabela 4.9 - Condições de preparação dos catalisadores CoZSM-5 a 80°C.....	100
Tabela 4.10 - Teor de cobalto e relação Co/Al para catalisadores os CoZSM-5.....	101
Tabela 4.11 - Temperatura de máximo dos picos de redução obtidos no RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores CoZSM-5, em °C.....	104
Tabela 4.12 - Posição das bandas observadas nos espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores CoZSM-5, em nm.....	106
Tabela 4.13 - Condições de preparação dos catalisadores FeZSM-5 a 25°C.....	108
Tabela 4.14 - Teor de ferro e relação Fe/Al para os catalisadores FeZSM-5.....	111
Tabela 4.15 - Posição aproximada da temperatura de máximo dos picos de redução obtidos no RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores FeZSM-5.....	113
Tabela 4.16 - Posição das bandas (nm) observadas nos espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores FeZSM-5.....	115

Tabela 4.17 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> (%) e conversão de propano (%) sobre catalisadores CuZSM-5, na temperatura de 500°C.....	119
Tabela 4.18 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de metano (%) sobre catalisadores CoZSM-5.....	122
Tabela 4.19 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de propano (%) sobre catalisadores FeZSM-5.....	123

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Redução de NO com C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> e C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sobre Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Efeito da temperatura sobre a conversão. ....	22
Figura 2.2 - Redução de NO com C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> sobre Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Efeito da temperatura sobre a produção de N <sub>2</sub> e CO.....	22
Figura 2.3 - Redução de NO com C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> sobre Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Efeito da temperatura sobre a produção de N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> .....	23
Figura 2.4 - Redução do NO com C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> sobre Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Efeito da temperatura sobre a produção de N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O.....	23
Figura 2.5 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> em função da temperatura para a RCS de NO com vários n-alcanos sobre Cu/MFI.....	25
Figura 2.6 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> na RCS-HC em função do número de carbonos em n-alcanos sobre Cu-MFI a 598K (325°C). Condições: (○) 0% H <sub>2</sub> O, (●) 2% H <sub>2</sub> O (SHICHI et al., 2001).....	26
Figura 2.7 - Conversão do NO a N <sub>2</sub> para a RCS-HC em função do número de carbonos nos n-alcanos sobre (a) Ag/MFI a 673K (400°C) e (b) Co/MFI a 648K . Condições: (○) 0% H <sub>2</sub> O, (●) 2% H <sub>2</sub> O. ....	27
Figura 2.8 - Conversão na redução de NO com hidrocarbonetos sobre Cu/MFI a 598K em função do tempo de reação: (a) n-butano, (b) n-hexano. Condições: (○) 0% H <sub>2</sub> O, (●) 2% H <sub>2</sub> O.....	28
Figura 2.9 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão do propano sobre diferentes estruturas zeolíticas. ....	30

Figura 2.10 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão do propeno sobre diferentes estruturas zeolíticas. ....	31
Figura 2.11 – Conversão de NO e propeno na presença de oxigênio sobre Co/ZSM-5 (2,8% Co; Si/Al=11) .....	32
Figura 2.12 – Conversão de NO e propeno na presença de oxigênio sobre Ag/ZSM-5 (3% Ag ; Si/Al=11). ....	32
Figura 2.13 - RCS do NO em função da temperatura sobre Co/ZSM-5 com diferentes concentrações de Co. ....	33
Figura 2.14 - Efeito da adição de Ca ou Ba ao catalisador Co/ZSM-5 na RCS do NO. ....	35
Figura 2.15 - Conversão de NO <sub>x</sub> sobre Pd-zeólitas, 5% H <sub>2</sub> O, 5% O <sub>2</sub> . ....	36
Figura 2.16 - Conversão de NO sobre Co-Pd-zeólitas, 5% H <sub>2</sub> O, 5% O <sub>2</sub> . ..	37
Figura 2.17 - Unidade estrutural básica das zeólitas .....	41
Figura 2.18 - Cátions Na <sup>+</sup> compensando carga da zeólita.....	41
Figura 2.19 - a) Unidade constituída de oito anéis de cinco tetraedros (unidade pentasil); b) Estrutura tridimensional das zeólitas ZSM-5. ...	43
Figura 2.20 - Sistema poroso das zeólitas ZSM-5. ....	43
Figura 2.21 - Distribuição das espécies de cobre a 25 °C. ....	47
Figura 2.22 - Mecanismo para a redução do NO a N <sub>2</sub> com propano sobre CuZSM-5.....	48
Figura 2.23 - Mecanismo para a redução do NO a N <sub>2</sub> com metano sobre CoZSM-5.....	53
Figura 3.1 – Esquema da linha de testes catalíticos.....	74
Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X da zeólita NaZSM-5 .....	80

Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X da zeólita FeHZSM-5.....	80
Figura 4.3 - Micrografia da zeólita NaZSM-5 (ampliação 10000 X). .....	81
Figura 4.4 - Micrografia da zeólita NaZSM-5 (ampliação 5000 X). .....	82
Figura 4.5 - Micrografia da zeólita FeHZSM-5 (ampliação 10000 X). .....	82
Figura 4.6 - Micrografia da zeólita FeHZSM-5 (ampliação 5000 X). .....	83
Figura 4.7 - Perfil de RTP-H <sub>2</sub> da zeólita FeHZSM-5 precursora. ....	84
Figura 4.11 - Espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> das zeólitas precursoras. ....	87
Figura 4.12 - Espectros de FTIR das zeólitas precursoras e de uma amostra Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .(referência) .....	89
Figura 4.13 - Perfis de RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores CuZSM-5. ....	93
Figura 4.14 - Perfis de RTP-H <sub>2</sub> de amostras CuZSM-5 (BATISTA, 2002). .....	95
Figura 4.15 - Espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores CuZSM-5.....	97
Figura 4.16 - Espectros de FTIR dos catalisadores CuZSM-5, de uma amostra CuO de referência e da zeólita NaZSM-5 precursora. ....	99
Figura 4.17 - Perfis de RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores CoZSM-5. ....	104
Figura 4.18 - Espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores CoZSM-5.....	105
Figura 4.19 - Espectros de FTIR dos catalisadores CoZSM-5, de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (referência) e da zeólita precursora NaZSM-5. ....	107
Figura 4.20 - Difratoograma do catalisador FeZ(24). ....	109
Figura 4.21 - Difratoograma do catalisador FeZ(48). ....	110
Figura 4.22 - Perfis de RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores FeZSM-5.....	113
Figura 4.23 - Espectros de DRS-UV <sub>vis</sub> dos catalisadores FeZSM-5. ....	115

Figura 4.24 - Espectros de FTIR dos catalisadores FeZSM-5, da zeólita precursora FeHZSM-5 e de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (referência).....	116
Figura 4.25 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de propano em função da temperatura sobre catalisadores CuZSM-5. ....	118
Figura 4.26 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de metano em função da temperatura sobre catalisadores CoZSM-5. ....	121
Figura 4.27 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de propano em função da temperatura sobre catalisadores FeZSM-5 e para a zeólita precursora FeHZSM-5. ....	123
Figura 4.28 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de propano com 10% (V/V) de vapor de água sobre o catalisador Cu(4,6)Z(48). ....	125
Figura 4.29 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de metano com 10% (V/V) de vapor de água sobre o catalisador Co(6,8)Z(96). ....	127
Figura 4.30 - Conversão de NO a N <sub>2</sub> e conversão de propano com 10% (V/V) de vapor de água sobre o catalisador Fe(4,2)Z(48).....	129

## NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS

As amostras de catalisadores metal/zeólita ZSM-5 preparadas neste trabalho foram identificadas como M(X)Z(Y), onde **M** representa o metal incorporado, **X** o seu teor em % m/m, **Z** a zeólita ZSM-5 e **Y** o tempo de troca iônica em meio aquoso em horas.

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO**

A poluição do ar tem sido um tema intensamente pesquisado nas últimas décadas e sua redução é um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implantação de um desenvolvimento sustentável, pois seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais.

O crescente aumento da concentração de componentes indesejáveis na atmosfera origina a poluição do ar, destacando-se o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), o óxido nítrico (N<sub>2</sub>O), os óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) e hidrocarbonetos.

Dentre as emissões de NO<sub>x</sub> (NO e NO<sub>2</sub>), o NO é um gás que, diretamente, não causa problemas à saúde, mas na presença de oxigênio ele é oxidado rapidamente a NO<sub>2</sub> e, ao entrar em contato com a atmosfera, provoca a conhecida “chuva ácida” e o “smog” urbano. O dióxido de nitrogênio é considerado uma substância altamente tóxica,

provocando irritações das mucosas do aparelho respiratório e, além disso, ao penetrar no organismo pode levar à formação de compostos carcinogênicos.

Para minimizar as emissões de poluentes, desde a década de 70, a CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental – desenvolveu um programa de controle da poluição, monitorando a qualidade do ar na região metropolitana de São Paulo e em algumas cidades do interior e, em 1986, foi criado o PROCONVE – Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores, que estabeleceu a regulamentação nacional dos níveis de emissão de poluentes por veículos automotivos, que foram atingidos através de pequenas modificações realizadas nos motores. Porém, somente a partir de 1992, em função dos limites mais baixos de emissão permitidos, os carros nacionais começaram a utilizar catalisadores no controle da poluição (NEWTECHNOS, 1994). Esta tecnologia, conhecida como catálise em três vias, envolve simultaneamente a oxidação do CO e dos hidrocarbonetos e a redução dos NO<sub>x</sub> em uma estreita faixa da razão ar/combustível, próxima à estequiométrica. No entanto, as emissões provenientes dos motores a diesel apresentam algumas características específicas, principalmente, em relação ao excesso de oxigênio e à menor temperatura dos gases de exaustão (150-500°C). Os catalisadores de oxidação utilizados em veículos a diesel (Pt e/ou Pd sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não reduzem os NO<sub>x</sub> como o fazem aqueles para motores a gasolina (NEEFT, MARKKEE e MOULIJN, 1996).

Devido às previsões de um aumento do consumo mundial de diesel há um grande interesse, por parte de centros de pesquisas e indústrias, em desenvolver catalisadores que atuem na redução de  $\text{NO}_x$  em condições oxidantes e hidrotérmicas e, na presença de  $\text{SO}_x$  e materiais particulados. Hoje, no tratamento dos  $\text{NO}_x$ , existem quatro possíveis: (1) redução catalítica seletiva de NO com amônia, (2) redução catalítica na presença de CO e/ou  $\text{H}_2$ , (3) redução catalítica seletiva de NO na presença de hidrocarbonetos e (4) decomposição direta de NO. A Redução Catalítica Seletiva do NO a  $\text{N}_2$  com hidrocarbonetos, em condições oxidantes, sobre catalisadores metal/ZSM-5 apresenta-se como uma alternativa com alto potencial técnico e econômico. No entanto, além do conhecimento da influência do metal envolvido, é necessário nesse processo, aprofundar informações sobre a influência do vapor de água.

Pelo exposto, a pesquisa desenvolvida neste trabalho teve como objetivos:

- Preparação de catalisadores CuZSM-5, CoZSM-5 e FeZSM-5 via troca iônica em solução aquosa utilizando como precursores zeólitas NaZSM-5 e FeHZSM-5 comerciais com relação  $\text{Si}/\text{Al} = 11,5$ ;

- Caracterização das zeólitas precursoras e dos catalisadores pelas técnicas: difração de raios-X, espectrofotometria de absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura, redução à temperatura programada com  $\text{H}_2$ , espectroscopia na região do ultravioleta visível por

reflectância difusa, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier;

■ Avaliação dos catalisadores na redução de NO a N<sub>2</sub> em condições oxidantes e na ausência ou presença de vapor de água, utilizando propano ou metano como agentes redutores.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 – Poluição Atmosférica: Fontes e Efeitos.

A *poluição do ar* origina-se do aumento crescente da concentração de componentes indesejáveis na atmosfera, denominados *poluentes*, que podem afetar negativamente a saúde, a sobrevivência ou as atividades humanas e de outros organismos vivos.

Diversas substâncias podem estar presentes na atmosfera, no entanto, com relação à sua origem, os poluentes podem ser classificados como (LORA, 2000):

- ❖ Poluentes primários: aqueles lançados diretamente na atmosfera, como resultado de processos industriais ou na exaustão de motores de combustão interna, etc. Como exemplo

tem-se os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e materiais particulados;

- Poluentes secundários: produtos de reações fotoquímicas, que ocorrem na atmosfera tendo como fonte os poluentes primários. Como exemplo tem-se a formação de peroxiacetilnitrato (PAN), resultante da reação entre os óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos presentes na atmosfera.

A poluição atmosférica é provocada, basicamente, por dois tipos de fontes: as *estacionárias*, geradas a partir de indústrias, dos próprios processos químicos, dos processos de queima de combustíveis e resíduos, da movimentação e estocagem de combustíveis, etc; e as *móveis*, que são provenientes dos veículos automotores.

Na Tabela 2.1 são mostrados os principais poluentes, suas fontes e os efeitos causados à saúde e ao meio ambiente (SMA, 1997; GREENPEACE, 1997).

A determinação sistemática da qualidade do ar é limitada a um número pequeno de poluentes por serem de maior ocorrência e pelos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. Segundo DERISIO (1992), um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, que garanta a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas. Os padrões já estabelecidos baseiam-se em estudos sobre o efeito dos diferentes poluentes e prevêm uma margem de segurança (LORA, 2000).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), pela Resolução n.º 03/90, estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar. Essa Resolução inclui as normas relativas a padrões primários e secundários. Os padrões primários podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de poluentes atmosféricos e, se ultrapassados, podem afetar a saúde da população. Os padrões secundários constituem os níveis desejados de concentração dos poluentes (LORA, 2000).

A legislação ambiental sobre poluição atmosférica tem imposto gradativamente, ao longo dos últimos anos, limites de emissões cada vez mais restritivos. Assim, as disposições adotadas em vários países estão sendo capazes de diminuir a taxa de crescimento da concentração dos principais poluentes nas grandes cidades.

Na Tabela 2.2 encontram-se os padrões nacionais de qualidade do ar (segundo Resolução CONAMA nº 3, de 28/06/90).

Tabela 2.1 - Fontes e efeitos dos principais poluentes atmosféricos (SMA, 1997; GREENPEACE, 1997).

<b>Poluente</b>	<b>Fontes Principais</b>	<b>Efeitos na Saúde</b>	<b>Efeitos no Ambiente</b>
Material Particulado	Processos industriais, veículos movidos a diesel, poeira da rua,	Aumento da incidência de doenças respiratórias, bronquite crônica, diminuição da função pulmonar	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	Queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos movidos a diesel	Agravamento das doenças respiratórias e cardiovasculares, em concentrações altas pode ser fatal	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação
Óxidos de Nitrogênio (NO <sub>x</sub> )	Processos industriais, processos de combustão, veículos automotores, usinas termelétricas	Aumento da sensibilidade à asma e bronquite, diminuição da resistência a infecções, alterações celulares	Pode levar à formação de chuva ácida e danos à vegetação
Monóxido de carbono (CO)	Combustão incompleta em veículos automotores	Diminui a oxigenação do sangue, causa tonturas e vertigens, causa alterações no sistema nervoso central e pode ser fatal em altas concentrações	-
Ozônio (O <sub>3</sub> )	Produzidos pela ação da luz solar sobre compostos orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio	Irritação nos olhos e vias respiratórias, diminuição da capacidade pulmonar e resistência a infecções, causa envelhecimento precoce	Danos à colheita, vegetação natural e plantações agrícolas
Compostos orgânicos voláteis	Queima incompleta e evaporação dos combustíveis	São responsáveis pelo aumento da incidência de câncer, provocam irritação nos olhos, pele e aparelho respiratório	Danos à vegetação

Tabela 2.2 – Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº3, de 28/06/90, DERISIO, 1992).

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Padrão Secundário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Material particulado	24 horas *	240	150
	MGA **	80	60
Dióxido de enxofre	24 horas *	365	100
	MAA ***	80	40
Monóxido de carbono	1 hora *	40000 (35ppm)	40000 (35ppm)
	8 horas *	10000 (9ppm)	10000 (9ppm)
Ozônio	1 hora *	160	160
Dióxido de nitrogênio	1 hora *	320	190
	MAA ***	100	100

\* Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano;

\*\* Média Geométrica Anual;

\*\*\* Média Aritmética Anual.

## 2.2 – Óxidos de Nitrogênio ( $\text{NO}_x$ )

A família dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) é representada por dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) e, predominantemente, monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$ ), os quais apresentam considerável efeito na poluição do ar.

Os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) são produzidos em todos os processos de queima de combustíveis fósseis em contato com o ar e são altamente nocivos à saúde. Na natureza, os óxidos de nitrogênio são formados durante as tempestades onde ocorrem raios e relâmpagos (MACINTYRE, 1990).

Em resumo, os  $\text{NO}_x$  podem se formar a partir do nitrogênio do combustível ou a partir do nitrogênio do ar (mais raramente). Assim, e de

acordo com o mecanismo de formação, podem ser classificados como (LORA,2000):

- 📌 NO térmico: formado devido à reação de  $N_2$  atmosférico com  $O_2$  em altas temperaturas;
- 📌 NO combustível: formado pela reação do nitrogênio presente nos combustíveis com o oxigênio do ar em temperaturas moderadas.

O NO puro é um gás praticamente inofensivo e não representa perigos à saúde. No entanto, em temperaturas baixas, ocorre a conversão de NO à  $NO_2$  (oxidação). O  $NO_2$  pode reagir na atmosfera contribuindo, substancialmente, para a formação da chuva ácida e do smog urbana. Ele reage com todas as partes do corpo expostas ao ar, pele e mucosas e provoca lesões celulares. O dióxido de nitrogênio pode ainda causar bronquites, pneumonia, suscetibilidade para infecções virais e alterações no sistema imunológico.

### *2.2.1 – Métodos de Controle das Emissões de $NO_x$*

É possível diminuir a emissão dos óxidos de nitrogênio atuando sobre os fatores que determinam a sua formação (prevenção) e/ou posteriormente à sua formação (correção). Assim, existem métodos pré-

combustão (preventivos) ou métodos pós-combustão (corretivos), mostrados na Tabela 2.3 (LORA, 2000).

Tabela 2.3 - Classificação dos métodos de controle das emissões de óxidos de nitrogênio (LORA, 2000).

<b>Tipo de método</b>	<b>Denominação do método</b>	<b>Fundamentação</b>
Métodos pré-combustão	Recirculação dos produtos da combustão	Diminuição da temperatura e concentração de oxigênio no núcleo da chama
	Combustão por etapas	“
	Queimadores com baixa emissão de NO <sub>x</sub>	“
	Injeção de água e vapor	“
	Combustão em leito fluidizado	Temperaturas de combustão menores que em sistemas convencionais para combustíveis sólidos pulverizados
Métodos pós-combustão	Redução catalítica seletiva (RCS)	Redução do NO <sub>x</sub> até N <sub>2</sub> com a utilização de catalisadores
	Decomposição direta	Decomposição direta do NO sem a utilização de catalisadores

Na prática, vários destes métodos são utilizados simultaneamente, pois a eficiência global de redução dos óxidos de nitrogênio apresenta-se maior (LORA, 2000).

Os veículos automotores têm sido a principal fonte de emissão de poluentes  $\text{NO}_x$  à atmosfera. Portanto, para o controle desses e de outros poluentes (hidrocarbonetos não queimados e CO) emitidos em automóveis, são instalados nos mesmos os denominados catalisadores de três vias (HARRISON, 1996).

Geralmente, os catalisadores de três vias contêm aditivos de ródio, platina e paládio aderidos sobre um suporte monolítico e operam na faixa de temperatura de 300 a 900°C. Este suporte é envolvido por uma manta termoexpansiva que fixa, veda, isola termicamente e oferece proteção mecânica ao componente. Por fim, o catalisador é inserido numa carcaça de aço inoxidável, dando origem ao conversor catalítico. O ródio tem a função de promover a redução dos  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  e o paládio e/ou platina são usados para a oxidação do CO e hidrocarbonetos.

Os catalisadores de três vias são capazes de reduzir 80-90% das emissões de  $\text{NO}_x$  somente quando os motores operam com a razão estequiométrica de ar e combustível (HARRISON, 1996). Abaixo desta condição ocorre uma queda da eficiência energética do motor e, com excesso de oxigênio os catalisadores de três vias são envenenados (SEYEDEYN-AZAD e ZHANG, 2001).

Os conversores catalíticos são capazes de atingir rigorosos padrões de emissão em motores a gasolina, mas são impróprios para a redução de  $\text{NO}_x$  em veículos a diesel (AMIRIDIS et al., 1996). Os motores a diesel operam em excesso de oxigênio, a temperaturas baixas (150-500°C) e suas emissões são mais complexas devido à presença de

fuligem 9particulados) e níveis elevados de  $\text{SO}_2$  /  $\text{SO}_3$  (ARMOR, 1992). Por isso, os atuais estudos sobre a redução de  $\text{NO}_x$  utilizam um excesso de oxigênio (condições oxidantes).

A redução da emissão de compostos nitrogenados ( $\text{NO}_x$ ) tem sido um dos grandes desafios da área de proteção ambiental. O tratamento catalítico (método corretivo) vem sendo muito utilizado para esse fim e diferentes tipos de processos têm sido testados (PÂRVULESCU et al., 1998):

- Decomposição direta do NO, a qual elimina o uso de agentes redutores, evitando a possível geração de poluição adicional associada a esses agentes;
- Redução catalítica seletiva do NO com amônia, processo típico de plantas químicas industriais e usinas geradoras de energia;
- Redução catalítica seletiva na presença de CO e/ou hidrogênio, típica do controle de emissões automotivas;
- Redução catalítica seletiva do NO na presença de hidrocarbonetos e condições oxidantes.

### *2.2.2 – Decomposição Direta de NO*

A decomposição de NO é uma rota atrativa para o controle da emissão de poluentes atmosféricos devido ao fato desta reação não requerer a adição de outro reagente e, potencialmente, levar somente à

formação de  $N_2$  e  $O_2$ . A adição de agentes redutores tais como hidrocarbonetos, CO,  $H_2$  ou amônia pode levar à produção de poluentes secundários como hidrocarbonetos oxigenados, CO,  $CO_2$ , cianetos, isocianetos e  $N_2O$  (PÂRVULESCU et al., 1998).

Apesar deste processo ser termodinamicamente favorável, ele é extremamente desfavorecido pela cinética. Assim, para a sua aplicação comercial, requerer-se-á a utilização de um catalisador adequado.

Os catalisadores mais estudados para este processo têm sido os óxidos metálicos ou baseados em zeólitas, sendo que as zeólitas apresentam melhor atividade para a decomposição de NO e servem como referência no estudo de novos catalisadores.

IWAMOTO et al. (1991) testaram várias zeólitas contendo diversos metais, chegando à conclusão que, as zeólitas trocadas com  $Cu^{2+}$  apresentaram-se mais ativas e, em especial, as zeólitas ZSM-5 trocadas com esse metal. Foi verificado que vários fatores influenciavam nessa maior atividade, tais como: a natureza da zeólita, a natureza do metal, a concentração do metal na zeólita, etc.

### *2.2.3 – Redução Catalítica Seletiva de NO com Amônia (RCS-NH<sub>3</sub>)*

A remoção de óxidos de nitrogênio de gases de exaustão pode ser feita através da tecnologia RCS-NH<sub>3</sub>, isto é, uma redução química do NO com NH<sub>3</sub> sobre um catalisador em presença de  $O_2$ .

As reações principais que ocorrem são:



A equação predominante é a primeira, uma vez que 95% dos NO<sub>x</sub> encontram-se na forma de NO.

Reações secundárias podem ocorrer na RCS-NH<sub>3</sub>, dependendo da natureza do catalisador, da quantidade de oxigênio e da temperatura. A quantidade dos reagentes deve ser cuidadosamente controlada. O excesso de oxigênio no sistema reduz a seletividade do catalisador a N<sub>2</sub> e favorece a formação de N<sub>2</sub>O ou a oxidação da amônia a NO<sub>x</sub> (PÂRVULESCU et al., 1998).

Os componentes principais de catalisadores mais utilizados para o processo de RCS-NH<sub>3</sub> têm sido: dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>), pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>). As zeólitas estão começando a encontrar aplicação em processos RCS-NH<sub>3</sub> (MAKANSI, 1993).

SHICADA et al. (1981) estudaram a atividade do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre os suportes TiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, na RCS-NH<sub>3</sub>, e observaram que o óxido de vanádio sobre TiO<sub>2</sub> foi o catalisador mais ativo. A maior atividade do

catalisador  $V_2O_5/TiO_2$  está associada com a semelhança cristalográfica entre as estruturas desses dois componentes.

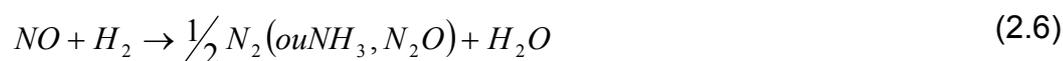
O catalisador utilizado na indústria consiste numa mistura homogênea de  $TiO_2$ , que é utilizado como suporte, com  $WO_3$  (ou  $MoO_3$ ),  $V_2O_5$ , aluminossilicatos e fibras de vidro como promotores para melhorar a resistência mecânica (FORZATTI, BALLARDINI e LORENZO, 1998).

A redução catalítica seletiva de  $NO_x$  utilizando  $NH_3$  é o processo atualmente mais utilizado para o tratamento de gases de exaustão provenientes de fontes estacionárias, no entanto, este processo apresenta algumas desvantagens como (BELL, 1997): operação com grandes quantidades de amônia líquida ou hidróxido de amônio (risco ambiental e de segurança); a introdução de amônia deve ser cuidadosamente controlada para evitar que o excesso de amônia seja arrastada pelos gases efluentes (novo poluente); na saída do reator, amônia pode reagir com água e trióxido de enxofre produzindo sulfato de amônio, que pode depositar-se na superfície do trocador de calor, reduzindo à sua eficiência.

#### *2.2.4 – Redução Catalítica de NO na Presença de CO e/ou $H_2$*

Uma das primeiras alternativas estudadas para a eliminação de NO de gases de exaustão de veículos automotivos através da redução catalítica foi com o uso de CO ou  $H_2$ . A reação entre NO e CO (equação 2.5) é uma das mais importantes que ocorre no conversor catalítico de

automóveis, onde ambos os reagentes são poluentes indesejáveis. Devido à presença de hidrogênio nos gases de exaustão, a reação de NO com H<sub>2</sub> também pode ocorrer (equação 2.6).



Em geral, os processos de redução do NO utilizando H<sub>2</sub> ou CO são ineficientes na presença de ar, ou seja, na presença de oxigênio o CO é oxidado antes de participar da redução do NO (ARMOR, 1992). Além disso, de acordo com a equação (2.4), a redução do NO com H<sub>2</sub> pode produzir quantidades significativas de amônia (PÂRVULESCU et al., 1998).

Várias categorias de catalisadores já foram estudadas para a redução do NO com CO ou H<sub>2</sub>: óxidos metálicos e óxidos metálicos mistos como as perovisktas, catalisadores metálicos suportados, metal/zeólitas e ligas, entretanto, somente um número reduzido de catalisadores tem sido utilizado na prática, devido à ocorrência de reações paralelas e à dificuldade de se formular um catalisador de longa vida útil na presença de H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> e metais pesados.

### *2.2.5 – Redução Catalítica Seletiva de NO com Hidrocarbonetos*

A redução catalítica seletiva de NO com hidrocarbonetos (RCS-HC) é um caminho promissor para a eliminação de óxidos de nitrogênio de correntes gasosas contaminantes. Sua principal vantagem está no uso de uma mistura gasosa muito similar à encontrada em gases de exaustão e a taxa de reação ser bastante elevada em condições oxidantes (PÂRVULESCU et al., 1998).

Dentre os hidrocarbonetos, o propano e o metano têm sido os mais utilizados na RCS-HC devido ao primeiro ser representativo dos gases de exaustão de veículos automotivos e o segundo pela sua abundância. Em processos industriais, a redução de NO usando hidrocarbonetos apresentaria vantagens como baixo custo e baixa toxicidade, comparado com uso da amônia (processo mais utilizado em escala industrial).

Os catalisadores avaliados no processo RCS-HC podem atuar tanto na redução do NO, como na oxidação de CO e hidrocarbonetos (não queimados e os parcialmente oxidados) a CO<sub>2</sub>, minimizando o problema da emissão de poluentes por veículos automotivos e em processos de geração de energia (BATISTA, 2002).

Os catalisadores mais estudados têm sido as zeólitas intercambiadas com metais. O catalisador CuZSM-5, por exemplo, apresenta alta atividade na RCS-HC mas desativa rapidamente em atmosfera contendo vapor de água e/ou óxido de enxofre. Já os

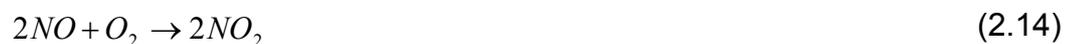
catalisadores CoZSM-5 e FeZSM-5 têm apresentado maior estabilidade em condições hidrotérmicas.

Os catalisadores à base de zeólitas intercambiadas com metais apresentam altos níveis de conversão e são bastante eficientes em condições oxidantes, entretanto, a atividade do catalisador zeolítico depende, principalmente, da estrutura da zeólita, do metal que está compensando sua carga e da composição da mistura gasosa reacional. As principais propriedades que as zeólitas intercambiadas com metais devem apresentar para serem aplicadas na redução de NO a N<sub>2</sub> são: alta atividade catalítica em pequeno tempo de contato e em condições oxidantes e, também, resistência térmica, a compostos de enxofre e ao vapor de água.

Catalisadores de *metais nobres suportados e óxidos suportados ou não* também podem ser utilizados para a redução de NO com hidrocarbonetos, entretanto, os *metais nobres* são caros e ineficientes em condições oxidantes (CENTI e VAZZANA, 1999). Os *óxidos não suportados* apresentam baixa área superficial, sendo não apropriados para se trabalhar com baixos tempos de contato.

A desativação catalítica é uma questão crítica para a maioria dos catalisadores baseados em zeólitas com metais e tem sido estudada em um grande número de publicações. Este fato torna-se ainda mais importante quando a pesquisa destes catalisadores está direcionada para aplicações em veículos movidos a diesel, onde as emissões podem conter 10-15% H<sub>2</sub>O e 25-50 ppm de óxidos de enxofre (AMIRIDIS et al., 1996).

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



As reações desejadas (2.7) e (2.8) competem principalmente com as de oxidação (2.9 e 2.10). Além disso, a reação (2.15) leva à formação de  $N_2O$  que mais adiante pode limitar a eficiência da redução de  $NO_x$  a  $N_2$ . A oxidação de CO (2.13) é favorecida pelo excesso de oxigênio, enquanto a oxidação parcial do hidrocarboneto a CO (2.11 e 2.12) é freqüentemente observada em condições de baixa atividade catalítica. A reação (2.14) leva em consideração a possível função do  $NO_2$ , que é a de atuar no mecanismo da reação global. Todas as reações mostradas são

termodinamicamente favorecidas na faixa de temperaturas usualmente presente na exaustão de gases, exceto a reação (2.14), a qual é reversível nessa mesma faixa de temperatura.

#### 2.2.5.1 - Influência do Hidrocarboneto

SICA e GIGOLA (2001) realizaram um estudo sobre o efeito do hidrocarboneto redutor ( $C_3H_8$  ou  $C_3H_6$ ) na atividade e na seletividade da reação de redução de NO na ausência de oxigênio. O catalisador utilizado nesse trabalho foi Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Empregando  $C_3H_6$  como redutor a conversão total de NO ocorreu em temperaturas entre 410 e 500°C (Figura 2.1), com alta seletividade a  $N_2$  (Figura 2.2), mas com produção residual de  $N_2O$  e CO (Figuras 2.2 e 2.3). A temperaturas maiores que 500°C, a quantidade destes produtos não desejados diminuiu, mas a conversão de NO a  $N_2$  também, devido à adsorção competitiva de  $H_2O$  formada na reação.

Com  $C_3H_8$  como agente redutor, observou-se a conversão total de NO entre 285 e 345°C (Figura 2.1), com alta seletividade a  $N_2$ , mas, em temperaturas maiores ou menores que as nessa faixa, a conversão de NO diminuiu e a produção de  $N_2O$  aumentou (Figura 2.4).

Com base nesses resultados, SICA e GIGOLA (2001) concluíram que, em condições estequiométricas, o catalisador foi mais ativo e seletivo na presença do hidrocarboneto saturado, sendo que a temperatura de

conversão total na redução de NO com propano foi menor que com propeno.

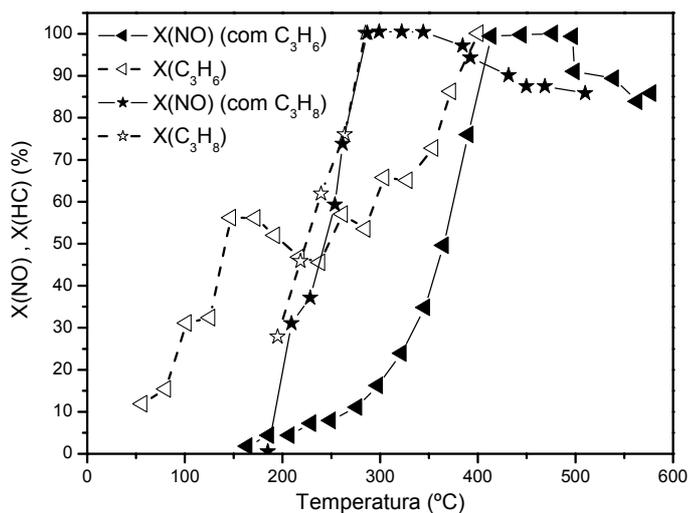


Figura 2.1 - Redução de NO com C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sobre Pt/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efeito da temperatura sobre a conversão (SICA e GIGOLA, 2001).

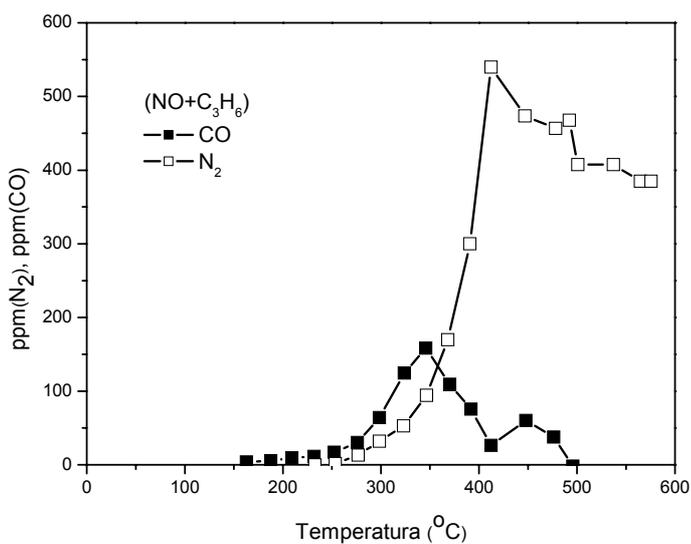


Figura 2.2 - Redução de NO com C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sobre Pt/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efeito da temperatura sobre a produção de N<sub>2</sub> e CO (SICA e GIGOLA, 2001).

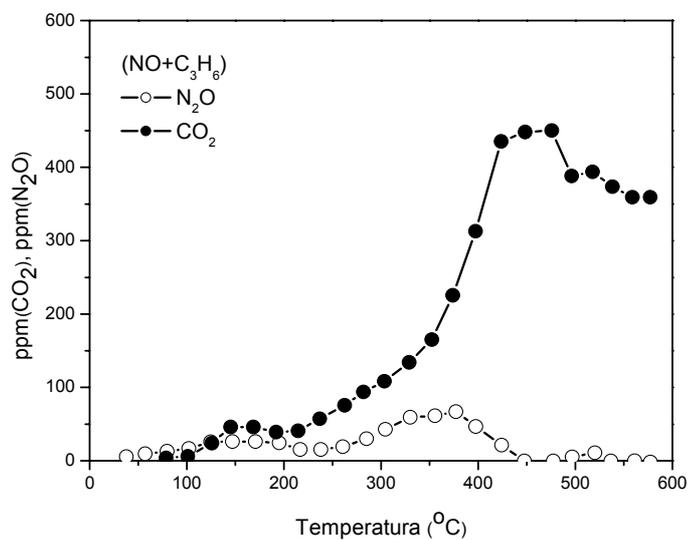


Figura 2.3 - Redução de NO com  $C_3H_6$  sobre  $Pt/\gamma-Al_2O_3$ . Efeito da temperatura sobre a produção de  $N_2O$  e  $CO_2$  (SICA e GIGOLA, 2001).

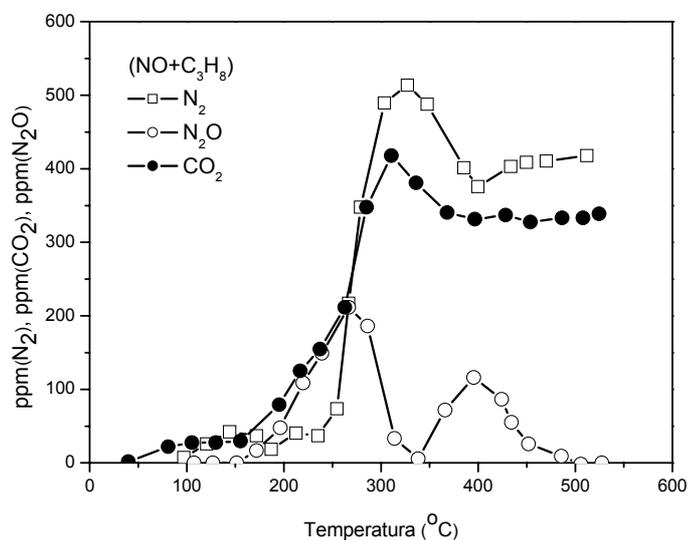


Figura 2.4 - Redução do NO com  $C_3H_8$  sobre  $Pt/\gamma-Al_2O_3$ . Efeito da temperatura sobre a produção de  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $N_2O$  (SICA e GIGOLA, 2001).

SHICHI et al. (2001), realizaram um estudo para examinar a possibilidade de utilizar hidrocarbonetos com grande número de carbonos como redutores na reação de RCS-HC sobre catalisadores metal/zeólita. Sistemáticos estudos foram feitos utilizando catalisadores Cu/MFI (Cu/Al = 0,51), Ag/MFI (Ag/Al = 0,57) e Co/MFI (Co/Al = 0,35) com diferentes n-alcanos variando de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>.

A zeólita ZSM-5 denotada como MFI teve uma relação Si/Al igual a 22 e os catalisadores foram preparados pelo método da troca iônica. Sete diferentes n-alcanos foram testados como redutores: metano, etano, propano, n-butano, n-hexano, n-octano e n-decano.

Para cada hidrocarboneto, a conversão de NO a N<sub>2</sub> apresentou um acréscimo com o aumento da temperatura da reação até um máximo, após o qual ocorre um decréscimo gradual (Figura 2.5). O decréscimo da conversão de NO a altas temperaturas pode ser devido ao aumento da ocorrência da reação de oxidação dos hidrocarbonetos com O<sub>2</sub>.

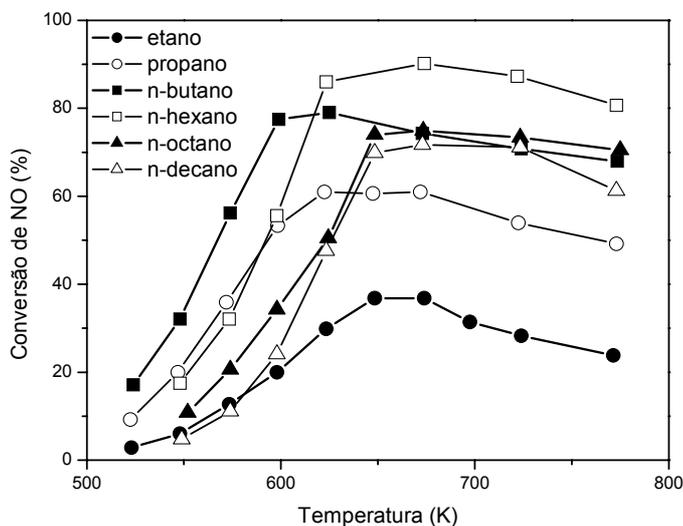


Figura 2.5 - Conversão de NO a  $N_2$  em função da temperatura para a RCS de NO com vários n-alcenos sobre Cu/MFI. (SHICHI et al., 2001).

A Figura 2.6 mostra o efeito do número de carbonos dos n-alcenos na conversão de NO a  $N_2$ . Na ausência de vapor de água, a conversão de NO mostrou uma correlação com o número de carbonos do hidrocarboneto redutor e o máximo valor foi obtido com o uso do n-butano. Na presença de vapor de água, a conversão de NO também mostrou dependência com o número de carbonos do hidrocarboneto, mas o máximo de conversão foi obtido usando n-hexano.

O aumento de atividade na RCS-HC para hidrocarbonetos de baixo peso molecular pode ser explicado pela sua reatividade. Considerando o fato de que a energia média de uma ligação C-H decresce com o aumento do número de carbonos em n-alcenos, há uma ligação entre reatividade da molécula do hidrocarboneto e a atividade na RCS-HC. Para

hidrocarbonetos mais longos, a atividade da RCS-HC decresce com o aumento do número de carbonos. Como a formação de materiais carbonáceos é favorecida em hidrocarbonetos longos, há a possibilidade de que os hidrocarbonetos redutores tenham sido consumidos em vão, isto é, o hidrocarboneto não foi efetivamente utilizado como um redutor. A formação de coque provoca limitações difusionais e/ou envenenamento de sítios ativos, diminuindo, portanto, a atividade do catalisador.

No caso de alcanos pequenos ( $\leq C_4$ ) utilizados como redutores, o vapor d'água inibe a adsorção da molécula do reagente, diminuindo a atividade na RCS-HC. No caso de alcanos longos, há uma menor inibição da adsorção do hidrocarboneto pela adsorção competitiva da água. Além disso, o vapor de água suprime a formação de materiais carbonáceos.

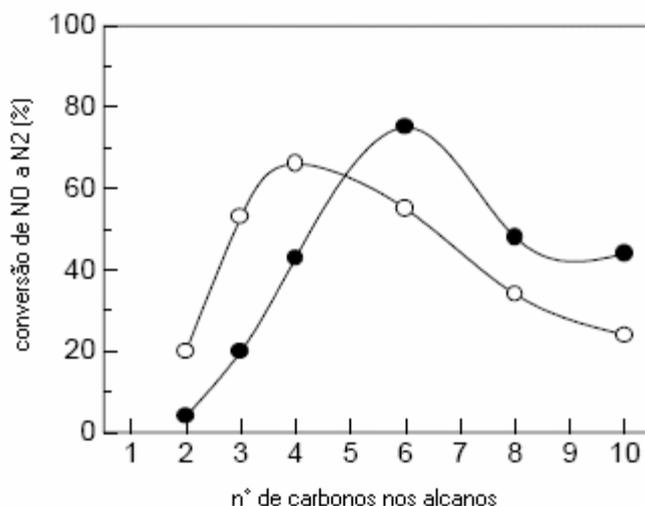


Figura 2.6 - Conversão de NO a N<sub>2</sub> na RCS-HC em função do número de carbonos em n-alcanos sobre Cu-MFI a 598K (325°C). Condições: (○) 0% H<sub>2</sub>O, (●) 2% H<sub>2</sub>O (SHICHI et al., 2001).

Para as outras espécies catiônicas estudadas, as conversões para os vários n-alcenos na presença e na ausência de vapor de água são mostradas na Figura 2.7 (SHICHI et al., 2001).

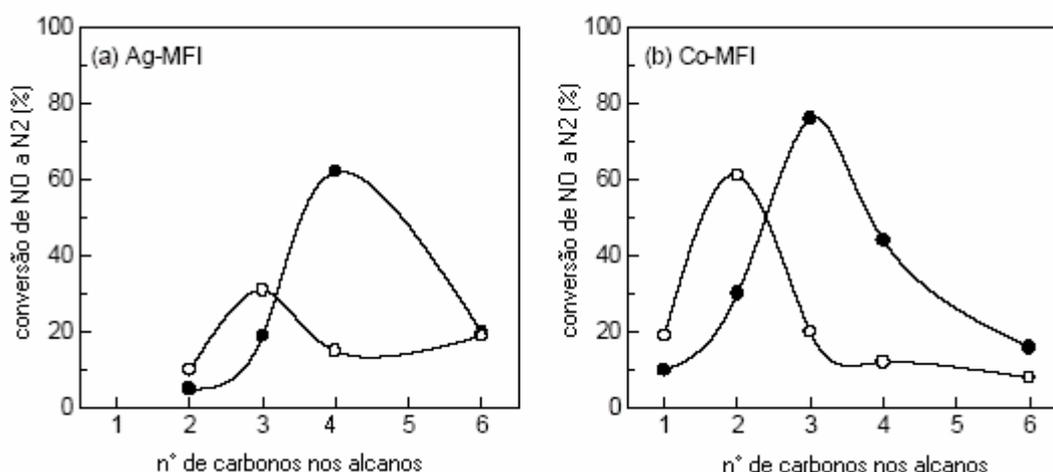


Figura 2.7 - Conversão do NO a N<sub>2</sub> para a RCS-HC em função do número de carbonos nos n-alcenos sobre (a) Ag/MFI a 673K (400°C) e (b) Co/MFI a 648K . Condições: (○) 0% H<sub>2</sub>O, (●) 2% H<sub>2</sub>O (SHICHI et al., 2001).

O efeito do vapor de água na atividade do catalisador Cu/MFI para a RCS-HC pode ser observado nas Figuras 2.8a e 2.8b. A observação da cor do catalisador após os testes de reação com o n-butano e com o n-hexano em presença ou ausência de vapor de água, levou SHICHI et al. (2001) a concluírem que os depósitos carbonáceos desativam o catalisador, e a presença de vapor de água suprime a formação e/ou promovem a remoção dos mesmos depositados sobre o catalisador.

No caso do n-hexano (Figura 2.8b), a conversão do NO diminuiu rapidamente no início da reação e continuou a diminuir gradualmente com

o tempo na ausência de vapor de água. Já na presença de vapor de água, a conversão do NO foi muito maior que na ausência. Após os testes de reação foi observada uma mudança na cor do catalisador de azul para marrom claro na presença de água e preto na ausência de água. Estes resultados indicam que os materiais carbonáceos depositaram-se sobre o catalisador durante a reação na ausência de água desativando, assim, o catalisador.

Para o n-butano (Figura 2.8a), não houve alteração de cor do catalisador tanto na presença quanto na ausência de água, demonstrando que o catalisador não foi desativado pela presença de materiais carbonáceos.

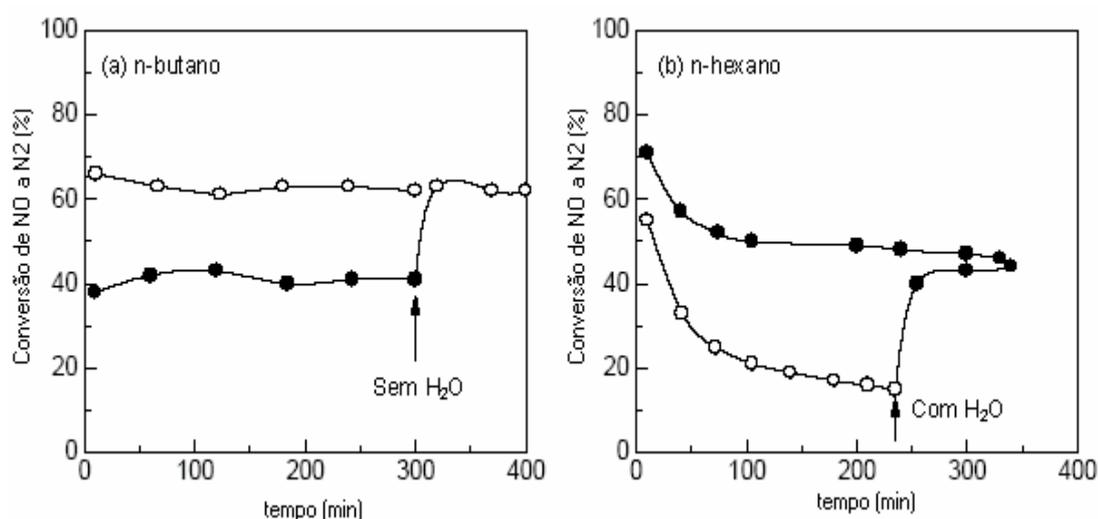


Figura 2.8 - Conversão na redução de NO com hidrocarbonetos sobre Cu/MFI a 598K em função do tempo de reação: (a) n-butano, (b) n-hexano. Condições: (○) 0% H<sub>2</sub>O, (●) 2% H<sub>2</sub>O (SHICHI et al., 2001).

## 2.2.5.2 – Influência do Tipo de Estrutura da Zeólita

JIMÉNEZ et al. (2003) estudaram a relação entre a concentração e a força dos sítios ácidos com a atividade do Ni intercambiado em zeólitas ZSM-5, MOR e MCM-22 para a reação de redução de NO com propano ou propeno como hidrocarbonetos redutores. A Tabela 2.4 traz a composição química desses catalisadores e a concentração dos sítios ácidos.

Tabela 2.4 - Composição química de zeólitas intercambiadas<sup>a</sup> com Ni e concentração de sítios ácidos<sup>b</sup> (JIMÉNEZ et al. (2003)).

<b>Amostra</b>	<b>Ni (%m/m)</b>	<b>Concentração de sítios ácidos (mmol/g)</b>
Ni/MOR	1,9	0,4
Ni/ZSM-5	2,0	0,7
Ni/MCM-22	1,8	0,8

<sup>a</sup> Espectroscopia de Absorção Atômica;

<sup>b</sup> Dessorção à Temperatura Programada de NH<sub>3</sub> (DTP-NH<sub>3</sub>).

A força dos sítios ácidos para as três amostras foi determinada por espectroscopia no infravermelho e notou-se que as amostras Ni/ZSM-5 e Ni/MOR apresentaram forças equivalentes e maiores que às das amostra Ni/MCM-22.

Os resultados obtidos com a redução de NO utilizando propano como hidrocarboneto redutor demonstraram que, basicamente, a atividade dos catalisadores seguiu a mesma ordem que a da força dos

seus sítios ácidos ( $\text{Ni/ZSM-5} > \text{Ni/MOR} > \text{Ni/MCM-22}$ ) (Figura 2.9). Entretanto, apesar dos catalisadores  $\text{Ni/ZSM-5}$  e  $\text{Ni/MOR}$  apresentarem a mesma força dos sítios ácidos, a sua atividade foi ligeiramente diferente, fato que foi explicado pela menor concentração de sítios ácidos na  $\text{Ni/MOR}$  (Tabela 2.4).

Quanto à redução de  $\text{NO}$  com propeno (Figura 2.10), notou-se que os catalisadores não apresentaram o mesmo comportamento observado na redução de  $\text{NO}$  com propano.  $\text{Ni/MOR}$ , que apresentou a menor concentração de sítios ácidos foi mais ativa, enquanto que a  $\text{Ni/MCM-22}$ , com a maior concentração, foi o menos ativo. Esse resultado na  $\text{Ni/ZSM-5}$  e  $\text{Ni/MCM-22}$  foi explicado pelo bloqueio dos sítios a partir da maior formação de material carbonáceo.

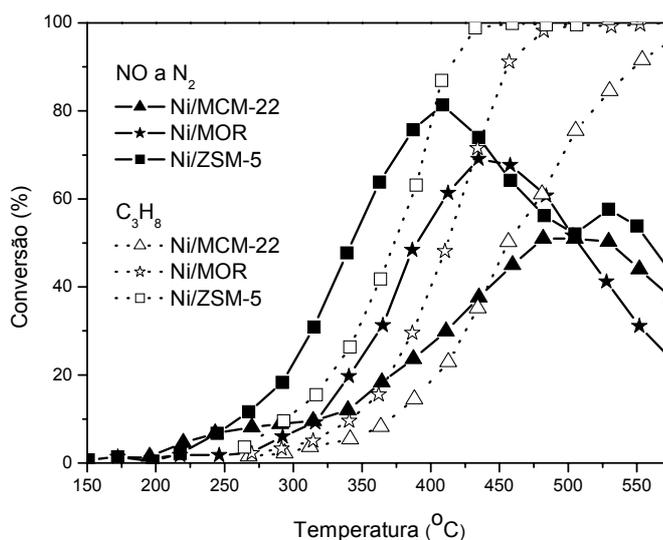


Figura 2.9 - Conversão de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$  e conversão do propano sobre diferentes estruturas zeolíticas (JIMÉNEZ et al., 2003).

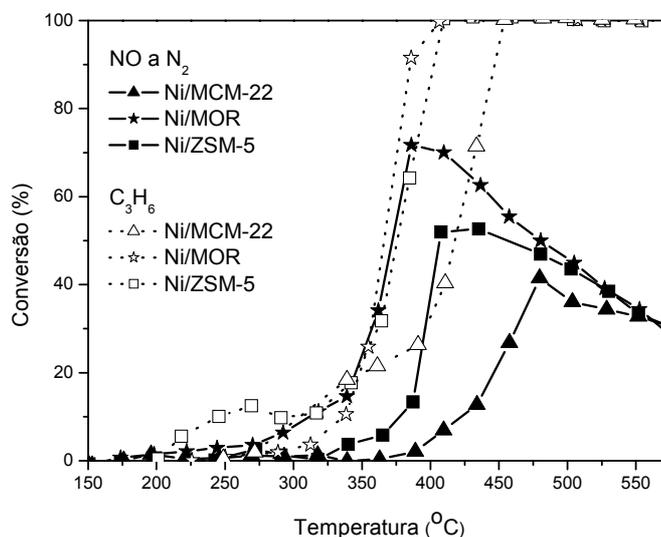


Figura 2.10 - Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão do propeno sobre diferentes estruturas zeolíticas (JIMÉNEZ et al., 2003).

### 2.2.5.3 – Influência do Cátion Compensador de Carga

FURUSAWA et al. (2001) realizaram um estudo da RCS de NO com propeno como hidrocarboneto redutor utilizando Co/ZSM-5 e Ag/ZSM-5 na presença de oxigênio.

A Figura 2.11 mostra o desempenho catalítico da Co/ZSM-5 (2,8% Co ; Si/Al = 11) em função da temperatura de reação. A temperatura em que o propeno é completamente convertido é a mesma em que ocorre a máxima conversão de NO (72%). A produção de NO<sub>2</sub> foi somente observada depois da total conversão do propeno e a de N<sub>2</sub> foi máxima (56%) na mesma temperatura em que ocorreu a conversão total de NO (425°C).

O catalisador Ag/ZSM-5 foi menos ativo que o catalisador Co/ZSM-5, mas, a seletividade a  $N_2$  foi extremamente alta (98%) (Figura 2.12).

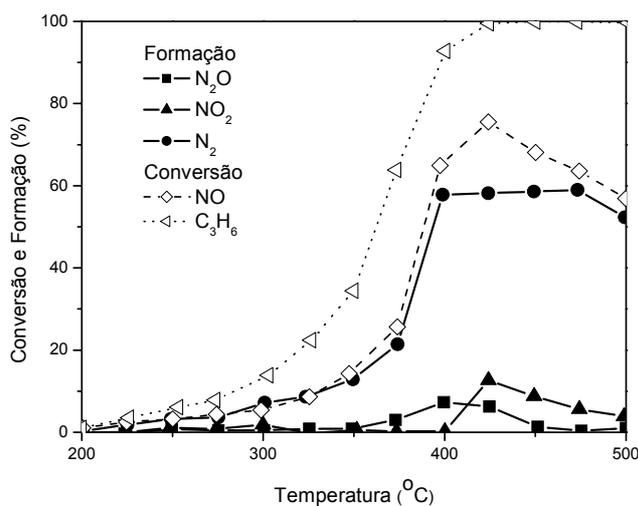


Figura 2.11 – Conversão de NO e propeno na presença de oxigênio sobre Co/ZSM-5 (2,8% Co; Si/Al=11) (FURUSAWA et al., 2001).

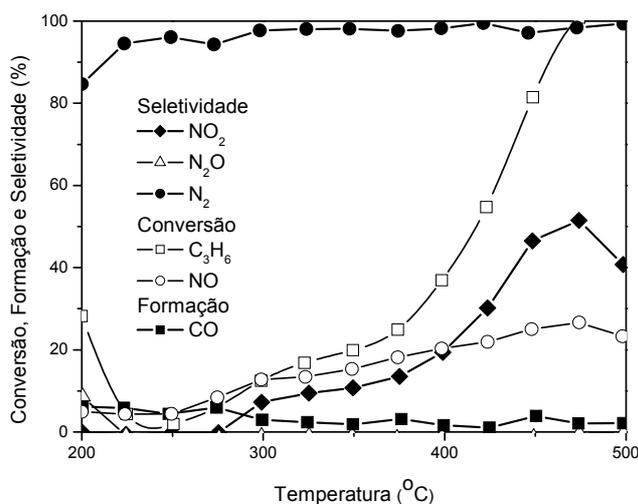


Figura 2.12 – Conversão de NO e propeno na presença de oxigênio sobre Ag/ZSM-5 (3% Ag ; Si/Al=11) (FURUSAWA et al.,2001).

## 2.2.5.4 – Influência da Concentração do Cátion Compensador de Carga

STAKHEEV et al. (1996) estudaram a redução catalítica seletiva do NO com propano sobre catalisadores Co/ZSM-5 com uma série de concentrações de Co (0,9-7,5%).

A Figura 2.13 mostra os resultados sobre catalisadores Co/ZSM-5 contendo diferentes concentrações de Co. Para as amostras com baixa concentração de cobalto (Co/Al = 0,15), a conversão máxima ocorre a maior temperatura. Ao contrário, ao se aumentar a concentração de Co, a máxima conversão ocorre a menor temperatura.

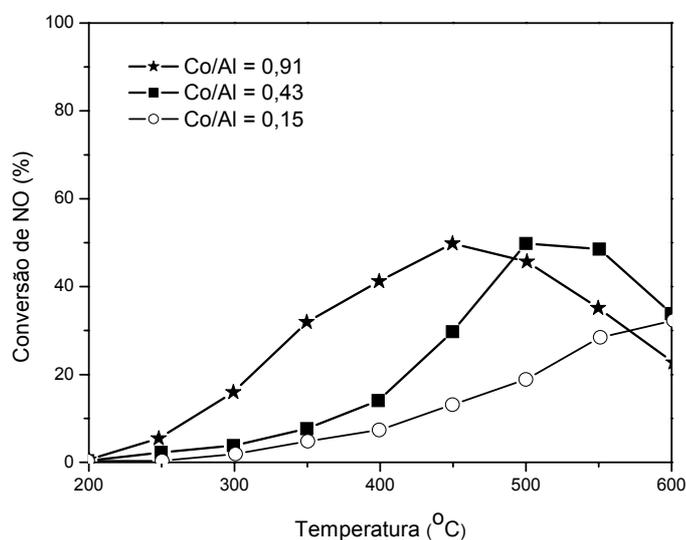


Figura 2.13 - RCS do NO em função da temperatura sobre Co/ZSM-5 com diferentes concentrações de Co (STAKHEEV et al., 1996).

A conversão máxima e a temperatura em que ela ocorre sobre catalisadores Co/ZSM-5, com diferente concentração de Co, são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Desempenho catalítico de catalisadores Co/ZSM-5 com diferente concentração de Co (STAKHEEV et al., 1996).

<b>Catalisador</b>	<b>Conversão de NO máxima (%)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
Co(0,15)ZSM-5	32	600
Co(0,32)ZSM-5	48	550
Co(0,43)ZSM-5	49	500
Co(0,50)ZSM-5	55	500
Co(0,91)ZSM-5	50	450
Co(1,13)+Ca/ZSM-5	54	500
Co(1,28)+Ba/ZSM-5	76	500

Ao se modificar os catalisadores com maior teor de Co com Ca ou Ba, a atividade dos mesmos na RCS-HC melhorou significativamente (Figura 2.14). Sobre a amostra modificada com Ba, a conversão do NO foi de 76% a 500°C.

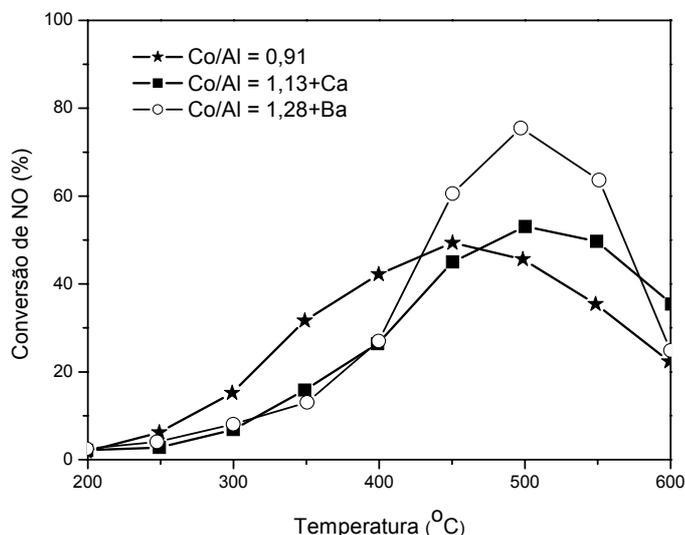


Figura 2.14 - Efeito da adição de Ca ou Ba ao catalisador Co/ZSM-5 na RCS do NO (STAKHEEV et al., 1996).

#### 2.2.5.5 –Catalisadores Bi-Metal/Zeólita

Os catalisadores bimetálicos estão, também, despertando o interesse de estudiosos para a aplicação na redução catalítica do NO com hidrocarbonetos, pois pesquisas demonstram que eles são ativos numa maior faixa de temperatura quando comparados com os monometálicos.

Os catalisadores bimetálicos apresentam boa conversão do NO e não são afetados por excesso de oxigênio, entretanto alguns podem ser desativados na presença de vapor de água e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

PIETERSE et al. (2003) realizaram um estudo com catalisadores de Co-Pd-zeólitas e metano para redução de NO<sub>x</sub>. Os catalisadores foram preparados com Co e Pd intercambiados em diferentes zeólitas (ZSM-5,

MOR, FER, BEA) e a redução catalítica seletiva do NO foi estudada na presença de oxigênio e de água. De acordo com os resultados obtidos, a eficiência na remoção dos NO<sub>x</sub> a temperatura igual ou maior que 350°C seguiu a seguinte ordem: Pd-HZSM-5 > Pd-HMOR > Pd-HBEA > Pd-FER (Figura 2.15).

A adição de Co aos catalisadores Pd-zeólitas resultou num significativo aumento da sua atividade e seletividade (Figura 2.16), sendo os catalisadores MOR e ZSM-5 os mais ativos e os que caracterizaram-se por apresentar uma boa dispersão dos íons Pd na zeólita. Uma desvantagem ou limitação para o uso do catalisador bimetálico foi a diminuição da sua atividade em longos tempos de contato.

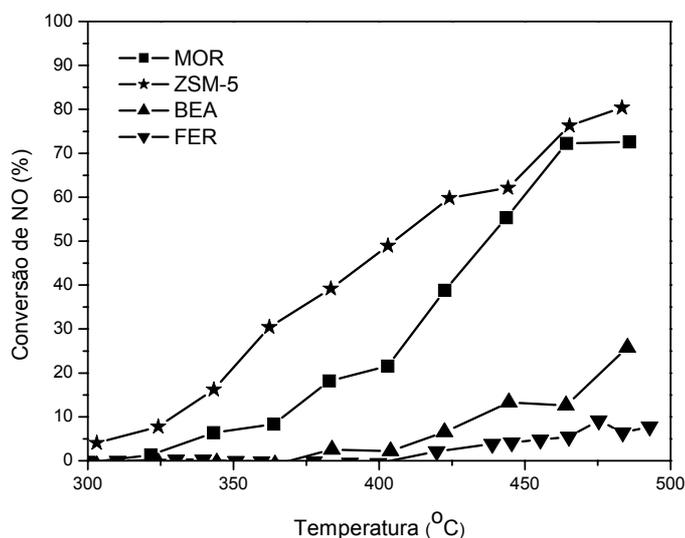


Figura 2.15 - Conversão de NO<sub>x</sub> sobre Pd-zeólitas, 5% H<sub>2</sub>O, 5% O<sub>2</sub> (PIETERSE et al., 2003).

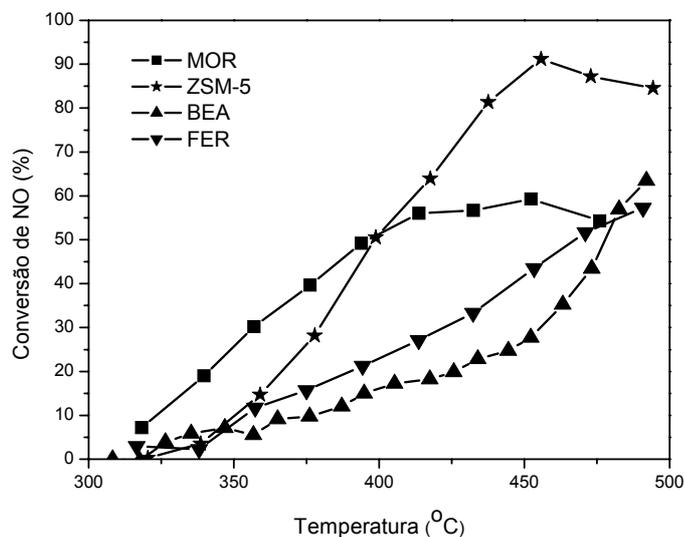


Figura 2.16 - Conversão de NO sobre Co-Pd-zeólitas, 5% H<sub>2</sub>O, 5% O<sub>2</sub> (PIETERSE et al., 2003).

#### 2.2.5.6 – Presença de Vapor de Água

Os gases de exaustão que contêm NO<sub>x</sub> possuem quantidades significativas de H<sub>2</sub>O (2-18%) portanto, para a aplicação prática dos catalisadores na RCS-HC as pesquisas devem ser realizadas na presença de vapor de água. Na RCS com hidrocarbonetos, a H<sub>2</sub>O é produto, também, da reação de oxidação do hidrocarboneto. Conseqüentemente, isto pode influenciar a cinética da reação (LI et al., 1993).

De uma maneira geral, todos os catalisadores à base de zeólitas intercambiadas com metais são bastante sensíveis à água e desativam rapidamente. O grau de desativação varia com a quantidade de água

presente e com a temperatura de reação. O efeito da água, provavelmente, é causado pela sua adsorção competitiva sobre os sítios de metais de transição.

SHICHI et al. (2001), como já foi mencionado (seção 2.2.5.1), realizaram um estudo sobre a influência do vapor de água na atividade de um catalisador de CuZSM-5 utilizando n-alcanos como hidrocarbonetos redutores. Esses autores verificaram que, utilizando o n-hexano a atividade do catalisador aumentou na presença de vapor de água e que, para o n-butano, a presença de vapor de água inibiu a adsorção da molécula do reagente (adsorção competitiva da água), diminuindo a atividade na RCS-HC. No caso de n-alcanos mais longos como o n-hexano, há uma menor inibição da adsorção da molécula do reagente. Além disso, o vapor de água suprime a formação e/ou promove a remoção de materiais carbonáceos depositados sobre o catalisador, responsáveis pela desativação do mesmo.

CHUNG et al. (2000) verificaram que o tratamento hidrotérmico em catalisadores CuZSM-5 provoca uma perda da capacidade de troca iônica causando uma mudança irreversível no estado de oxidação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e uma migração de parte do cobre para a superfície externa da zeólita. CHEN e SACHTLER (1998) ao estudar a redução de NO na presença de vapor de água para um longo tempo reação, utilizando propano como agente redutor, também observaram a desativação irreversível dos catalisadores CuZSM-5, atribuindo este resultado à desaluminização da

estrutura (Al migra para fora da estrutura zeolítica) ou à sinterização do cobre formando aglomerados de CuO.

No caso dos catalisadores CoZSM-5, a exposição à água provoca uma menor desativação reversível para redução de NO com metano (LI et al., 1993).

LI e ARMOR (1993) estudaram o efeito da adição de água na RCS de NO com metano sobre catalisadores CoZSM-5. Esses autores verificaram que a conversão de NO se reduziu significativamente, entretanto foi reversível quando a mesma foi retirada do sistema. A presença de vapor de água também inibiu a conversão de CH<sub>4</sub>, deslocando então a temperatura de conversão máxima de NO para valores maiores. Os autores verificaram, também, que não houve nenhuma mudança estrutural na zeólita durante a reação.

BUDI e HOWE (1997), trabalhando em condições severas de reação (alta temperatura e teor de água) e utilizando metano como agente redutor, observaram uma desaluminização dos catalisadores CoZSM-5 e, ao contrário dos catalisadores CuZSM-5, não houve uma agregação significativa das espécies de cobalto ou a migração das mesmas para a superfície externa da zeólita. Houve apenas uma mudança no estado de coordenação do cobalto, tornando-o inativo.

CHEN e SACHTLER (1998) estudaram o efeito na redução do NO sobre catalisadores FeZSM-5 da presença na alimentação de 10% de água utilizando i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> como agente redutor. Foi observado que esse

processo não foi afetado pela adição de água ao sistema. A presença de água apenas afetou a atividade de combustão, especialmente para a oxidação de CO a CO<sub>2</sub>.

### **2.3 - Zeólitas**

A origem do termo zeólita remonta-se ao século XVIII. Foi então constatado que determinados materiais quando calcinados a elevadas temperaturas pareciam, simultaneamente, fundir e ferver com abundante liberação de vapor de água. Foram então designados por zeólitas, por composição das palavras gregas “zein” (ferver) e “lithos” (pedra). As zeólitas eram, então, consideradas como simples curiosidades mineralógicas, e só na segunda metade do século XIX e princípios do século XX, começaram a surgir os primeiros trabalhos sobre suas propriedades de troca iônica e de adsorção (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A partir de 1948, começaram a surgir as primeiras zeólitas obtidas por síntese, nomeadamente a mordenita e as zeólitas A, X e Y.

A partir de 1954, estas novas zeólitas sintéticas começaram a ser utilizadas como adsorventes e peneiras moleculares em processos industriais de separação e purificação de gases (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).



As zeólitas apresentam as seguintes propriedades:

- São capazes de intercâmbio seletivo de cátions;
- Podem adsorver moléculas em sua grande área interna, desde que as mesmas possam passar pelas aberturas do sistema poroso;
- São metaestáveis, ou seja, são estáveis sempre que se mantenha a temperatura e o pH adequados. Nessas condições, as zeólitas não são afetadas por grandes oscilações de temperatura, pressão ou radiação ionizante.

### 2.3.1 – A Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 pertence ao grupo pentasil, possuem estrutura MFI e são caracterizadas por um alto teor de silício na estrutura. Estas zeólitas apresentam a seguinte fórmula empírica por célula unitária:



A construção da estrutura das zeólitas ZSM-5 faz-se a partir de unidades constituídas por oito anéis de cinco tetraedros (esta última é denominada como unidade de construção secundária) (Figura 2.19a). A junção destas unidades poli-anelares da origem a cadeias, as quais ao se combinarem produzem lâminas características das zeólitas pentasil

(Figura 2.19b). A combinação destas lâminas forma a estrutura tridimensional das zeólitas (GIANNETTO, 1990).

A estrutura apresenta sistemas de canais elípticos que se cruzam, um dos quais é retilíneo e o outro sinusoidal. Os canais possuem aberturas delimitadas por anéis de 10 átomos de oxigênio de diâmetro em torno de 5,5 Å (Figura 2.20) (GIANNETTO, 1990).

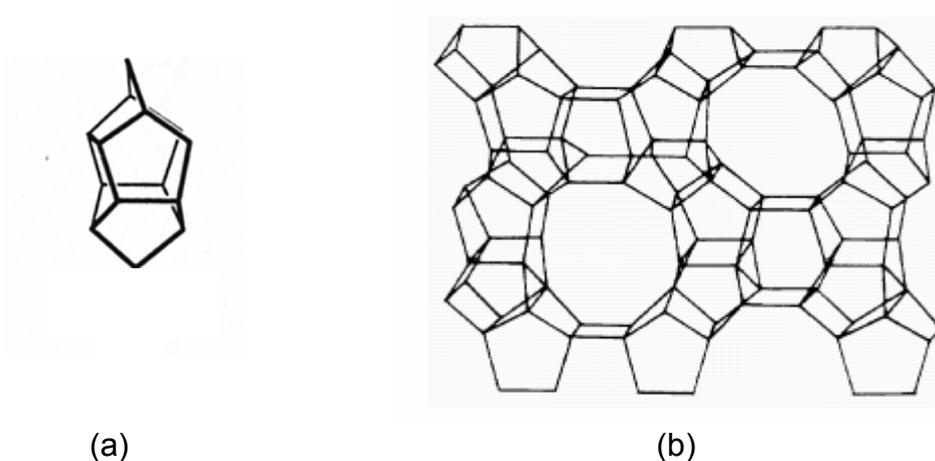


Figura 2.19 - a) Unidade constituída de oito anéis de cinco tetraedros (unidade pentasil); b) Estrutura tridimensional das zeólitas ZSM-5 (GIANNETTO, 1990).

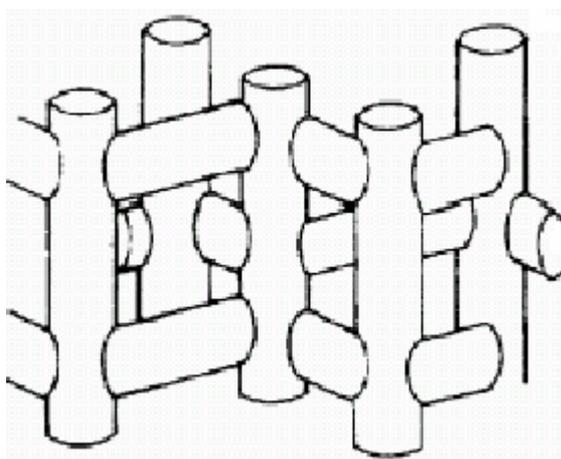


Figura 2.20 - Sistema poroso das zeólitas ZSM-5 (GIANNETTO, 1990).

## **2.4 – Catalisadores CuZSM-5**

Em geral, os catalisadores CuZSM-5 podem ser preparados pela troca iônica dos íons Cu com qualquer uma das formas, sódica ou protônica, da zeólita ZSM-5. Entretanto, a zeólita NaZSM-5 é freqüentemente usada por apresentar maior facilidade de troca com íons Cu do que a sua forma ácida (MONGKOLSIRI et al., 2000).

Na preparação dos catalisadores CuZSM-5, normalmente se utiliza uma solução de acetato de cobre e temperatura ambiente. No entanto, as variáveis como pH da solução e a temperatura da troca iônica podem ser alteradas para aumentar o grau de troca com cobre e, assim, reduzir o número de vezes que o procedimento deva ser aplicado (BATISTA, 2002).

OLIVEIRA et al. (2003) prepararam catalisadores CuZSM-5 por troca iônica convencional usando uma zeólita ZSM-5 comercial (Si/Al = 26,5) e uma solução de nitrato de cobre. O tratamento da zeólita foi feito sob agitação durante 24 horas. Após esse tratamento, o pH da mistura reacional foi elevado até 7,5 com solução de hidróxido de amônio, deixando sob agitação por mais uma hora. Filtrou-se, e o material resultante foi seco sob vácuo à temperatura ambiente por 24 horas. Calcinou-se por 3 horas a 500°C usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

OLIVEIRA et al. (2003) testaram os catalisadores CuZSM-5 na reação de decomposição de NO, verificando que a melhor temperatura de

trabalho estaria na faixa de 400 a 450 °C. Os catalisadores apresentaram queda sensível na atividade após alguns minutos de uso.

Os catalisadores CuZSM-5 normalmente são calcinados em temperaturas entre 500 °C e 600 °C, sob fluxo de ar.

As espécies de cobre presentes nos catalisadores CuZSM-5, logo após o processo de troca iônica e posterior tratamento térmico, têm sido identificadas por vários pesquisadores através de diversas técnicas. A presença e as quantidades dessas espécies parecem depender das condições de preparação do catalisador CuZSM-5.

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

- cátions  $\text{Cu}^{2+}$  isolados nos canais da zeólita interagindo com o Al da estrutura (GÓMEZ et al., 2000);

- espécies multinucleares do tipo  $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$  também nos canais da zeólita interagindo com o Al da estrutura (GÓMEZ et al., 2000);

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

Após a troca iônica, as espécies  $\text{Cu}^{2+}$  e  $(\text{CuOH})^+$  (formada pela hidrólise dos cátions  $\text{Cu}^{2+}$  em solução) podem estar presentes no sólido, balanceando a carga negativa da estrutura. A solução de acetato de cobre geralmente apresenta uma diminuição do pH durante a troca iônica, a qual pode ser atribuída à formação de espécies  $(\text{CuOH})^+$  (BELL, 1997 e

DOSSI et al., 1999). A concentração da espécie  $(\text{CuOH})^+$  a 25 °C depende da concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e do pH da solução (Figura 2.21) (BATISTA, 2002).

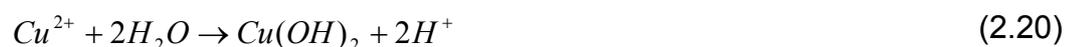
Durante a ativação, as espécies  $(\text{CuOH})^+$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  podem levar à formação do oxocátion  $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$  e de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), respectivamente, segundo as reações:



O oxocátion  $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$ , segundo YAN et al. (1996), pode também ser formado a partir da hidrólise parcial dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ , como representado na equação 2.19:



Da mesma forma, a hidrólise pode levar à formação de hidróxido de cobre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) segundo a equação 2.20, que, como mencionado após tratamento térmico pode ser transformado em óxido (equação 2.18).



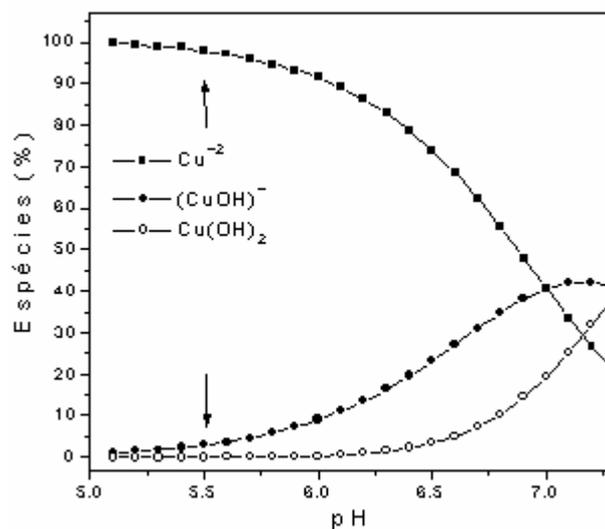


Figura 2.21 - Distribuição das espécies de cobre a 25 °C (BATISTA, 2002).

#### 2.4.1 – Mecanismo da RCS-HC sobre Catalisadores CuZSM-5

Adelman et al. (1996) propuseram o mecanismo esquematizado na Figura 2.22 para a redução do NO a  $\text{N}_2$  sobre CuZSM-5, utilizando propano como agente redutor e condições oxidantes.

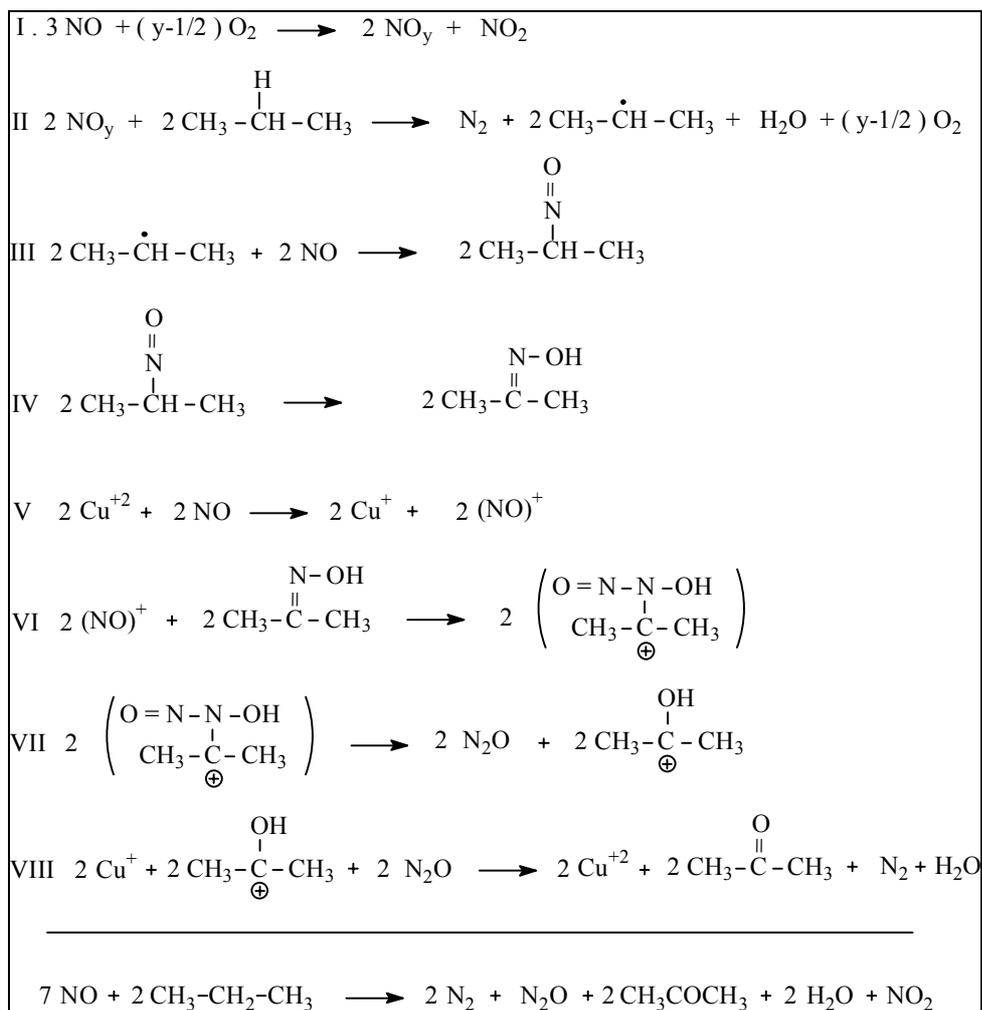


Figura 2.22 - Mecanismo para a redução do NO a N<sub>2</sub> com propano sobre CuZSM-5 (ADELMAN et al., 1996).

Na Figura 2.22, as etapas da reação de redução do NO a N<sub>2</sub> podem ser descritas como:

- 🔥 Etapa I → NO reage com O<sub>2</sub> formando NO<sub>y</sub> (y ≥ 2);
- 🔥 Etapa II → ocorre a remoção de H do C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> por grupos NO<sub>y</sub>, formando um radical alquil secundário (etapa determinante);

- ❖ Etapa III → o radical alquil secundário reage com uma molécula de NO para formar 2-nitrosopropano;
- ❖ Etapa IV → o 2-nitrosopropano isomeriza devido à sua instabilidade;
- ❖ Etapa V → uma molécula de NO é adsorvida sobre um íon  $\text{Cu}^{2+}$  formando  $\text{NO}^+ + \text{Cu}^+$ ;
- ❖ Etapas VI, VII e VIII → a molécula  $\text{NO}^+$  reage com a molécula formada na etapa IV levando à formação de acetona,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.5 – Catalisadores CoZSM-5

Os catalisadores CoZSM-5 podem ser preparados por diferentes métodos, podendo cada um gerar na etapa final diferentes espécies de cobalto e conseqüentemente levar a diferentes desempenhos catalíticos.

Os procedimentos de preparação geralmente usados na literatura são os seguintes (WANG et al., 2000):

### ❖ Troca Iônica Convencional

A amostra da zeólita é suspensa em uma solução aquosa contendo o sal de cobalto. A mistura é submetida a agitação, por várias horas, em temperaturas na faixa de 25 a 80 °C. Em seguida, a amostra é separada por filtração, lavada com um grande volume de água desionizada e secada em estufa. A amostra é calcinada antes dos ensaios catalíticos.

#### 📌 Combinação da Troca Iônica Convencional e de Impregnação

A amostra seca preparada anteriormente através da troca iônica convencional é impregnada com uma solução de  $\text{CoCl}_2$  e então, secada em estufa. Da mesma forma que no caso anterior, antes do teste catalítico a amostra sofre calcinação.

#### 📌 Troca Iônica no Estado Sólido

A zeólita é fisicamente misturada com uma massa de  $\text{CoCl}_2$  ou acetato de cobalto. A mistura formada é calcinada sob fluxo de gás a temperatura elevada, como por exemplo,  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Após esta etapa, a amostra é lavada com água deionizada em abundância e secada em estufa.

#### 📌 Sublimação

Uma amostra de zeólita é colocada em um dos lados de um reator de quartzo com forma de U, e do outro lado, coloca-se uma massa de  $\text{CoCl}_2$  ou  $\text{CoBr}_2$ . A amostra está separada do sal de cobalto por uma placa porosa de quartzo. A sublimação ocorre sob fluxo de gás a  $700^\circ\text{C}$ . Após um determinado período, a amostra é retirada do reator, lavada com água deionizada e secada em estufa.

Todos os sais hidratados de cobalto são róseos ou vermelhos e contêm o íon hexahidratado  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , sendo este íon estável em

água. Se o composto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  for parcialmente desidratado por aquecimento, o íon tetraédrico de cor azul,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  é formado. A adição de água produz a reação inversa.

Nas soluções de cobalto é possível encontrar a espécie  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , que é lentamente oxidada ao ar a  $\text{CoO}(\text{OH})$ , de coloração marrom. Durante o tratamento térmico estas espécies podem formar os óxidos  $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de coloração verde-oliva e preta, respectivamente (EE, 1996). O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é também o produto final da calcinação de acetato de cobalto (II) tetrahidratado ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). A sua desidratação começa em 50 °C, termina em 120°C e a pirólise começa em 180 °C, processando-se mais rapidamente entre 230 e 270 °C formando-se  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . O  $\text{Co}_3\text{O}_4$  perde oxigênio quando é fortemente aquecido e, a 900 °C converte-se a  $\text{CoO}$ . O  $\text{CoO}$  pode, também, ser formado pela reação de cobalto com vapor de água (EE, 1996).

Durante o processo de troca iônica para se obter catalisadores CoZSM-5 há uma grande tendência à formação de espécies  $[\text{CoOH}]^+$ , pois as estruturas hidroxiladas de Co são muito estáveis. Estas espécies após o aquecimento podem ser convertidas em espécies óxidas, como representado na seguinte reação de formação de oxocátions (ARMOR, 1995):



Os catalisadores CoZSM-5 com altos teores de metal ( $\text{Co/Al} > 0,5$ ) formam espécies  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $[\text{Co-O-Co}]^{2+}$  durante o pré-tratamento com  $\text{O}_2$ , além das espécies  $\text{Co}^{2+}$  isoladas (FIERRO et al., 1996).

### 2.5.1 – Mecanismo da RCS-HC sobre Catalisadores CoZSM-5

BELL (1997) estudou o mecanismo da reação de redução do NO com  $\text{CH}_4$  sobre CoZSM-5 em condições oxidantes, que é representado na Figura 2.23 e descrito através da seqüência a seguir:

- Etapas 1 e 2 → adsorção do NO para formar espécies mono e dinitrosil;
- Etapa 3 → oxidação do NO a  $\text{NO}_2$ ;
- Etapa 4 → reação entre o  $\text{NO}_2$  e o  $\text{CH}_4$ ;
- Etapas 5 e 6 → formação da espécie CN adsorvida;
- Etapas 7 e 8 → redução do  $\text{NO}_2$  e NO a  $\text{N}_2$ ;
- Etapa 9 → oxidação da espécie CN e restauração do sítio cobalto.

A etapa global de reação, representada pela equação (2.22), mostra que 2 moles de NO são reduzidos na presença de apenas um mol de  $\text{CH}_4$  ( $\text{NO/HC} = 2$ ).

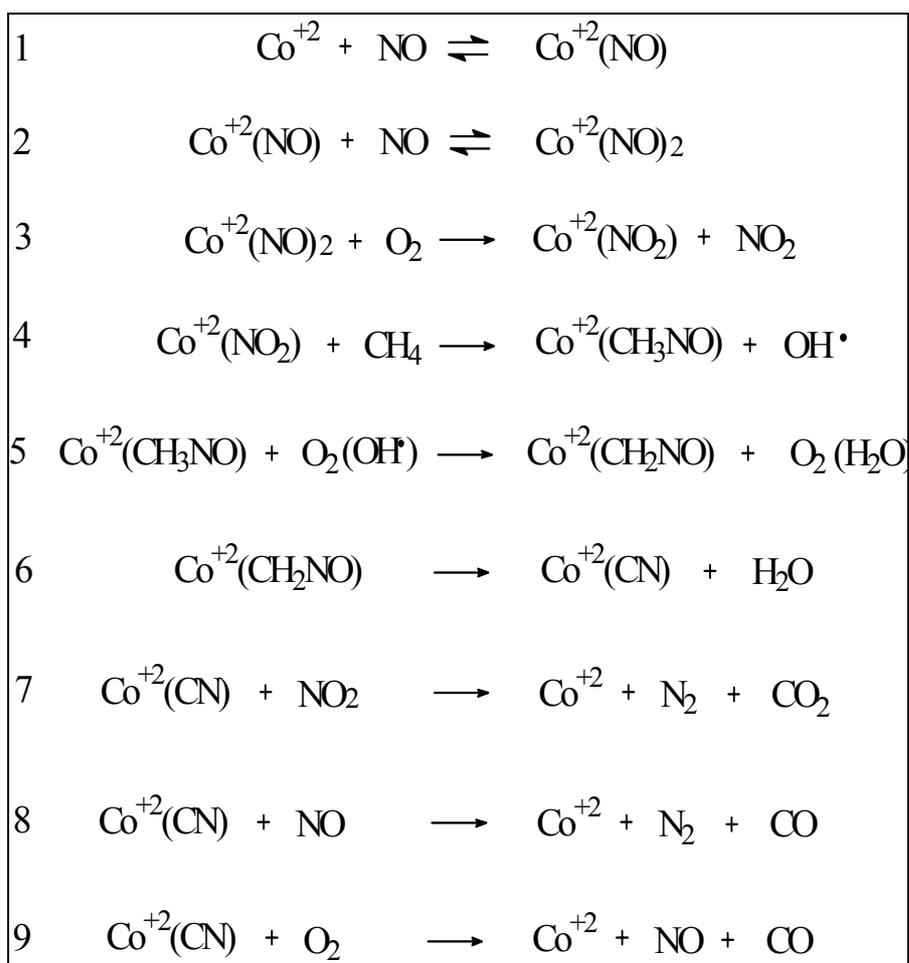


Figura 2.23 - Mecanismo para a redução do NO a N<sub>2</sub> com metano sobre CoZSM-5 (BELL, 1997).

## 2.6 – Catalisadores FeZSM-5

Os catalisadores FeZSM-5 geralmente são preparados por troca iônica realizada em solução aquosa ou no estado sólido.

A troca iônica em solução aquosa utiliza uma solução contendo íons Fe e uma zeólita precursora, como já foi mencionado nas preparações dos catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5.

A troca iônica no estado sólido utiliza a zeólita ZSM-5 na forma protônica, pois, quando a zeólita está na forma sódica, não ocorre a troca iônica.

BATISTA (2002) preparou catalisadores FeZSM-5 por troca iônica em solução aquosa e no estado sólido. Para a troca iônica em solução aquosa a temperatura ambiente foi utilizado um sal de ferro (II) e atmosfera de nitrogênio. O tempo e o número de trocas iônicas foram variados de forma a se obter diferentes teores de ferro no sólido. No final de cada troca, o material foi filtrado, lavado com água destilada e secado em estufa a 110°C. No caso da troca iônica no estado sólido, uma amostra HZ(13) foi misturada fisicamente com cloreto ferroso, em uma relação molar Fe/Al de 0,37 e 0,8. Foi adicionado pouco a pouco o cloreto ferroso sobre a amostra HZ(13) e, misturando até observação de uma coloração homogênea. Após preparada, esta mistura foi aquecida sob fluxo de nitrogênio até 520 °C e mantida nesta temperatura por 2h sob fluxo de N<sub>2</sub> e 4h sob fluxo de ar. Posteriormente o sólido foi lavado com água desionizada para remoção de resíduos do ácido clorídrico formado durante o tratamento e de resíduos do sal.

Na troca iônica em solução aquosa, a hidrólise do íon Fe<sup>2+</sup> formando Fe(OH)<sup>+</sup> pode gerar no limite relações Fe/Al = 1 (capacidade máxima de troca com esse último cátion). No entanto, a espécie Fe(OH)<sup>+</sup>

pode existir apenas em uma região estreita de pH (5 a 7), onde ocorre o equilíbrio entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . No caso de sais de  $\text{Fe}^{3+}$ , que em solução aquosa têm alta tendência à hidrólise, CHEN e SACHTLER (1998) propõem a formação do complexo  $(\text{HO-Fe-O-Fe-OH})^{2+}$ . No método de troca iônica no estado sólido utilizando  $\text{FeCl}_3$  anidro, as espécies do tipo  $(\text{FeCl}_2)^+$  ou  $(\text{FeCl})^{2+}$  têm sido sugeridos como os prováveis cátions compensadores de carga na zeólita (CHEN, VOSKOBOINIKOV e SACHTLER, 1998).

Paralelo à troca iônica, pode ocorrer a precipitação do ferro na forma de goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), espécie essa que poderá depositar-se na superfície da zeólita (FENG e HALL, 1997; CHEN e SACHTLER, 1998). Durante a ativação dos catalisadores FeZSM-5, as espécies  $\alpha\text{-FeOOH}$  precipitadas podem transformar-se em hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (RAUSCHER et al., 1999).

## **CAPÍTULO III**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo está descrita a metodologia utilizada na preparação dos catalisadores CuZSM-5, CoZSM-5 e FeZSM-5, as técnicas de caracterização utilizadas para a determinação das suas propriedades físicas e químicas e a sua avaliação como catalisadores.

#### **3.1 – Preparação dos Catalisadores**

Os catalisadores CuZSM-5, CoZSM-5 e FeZSM-5 foram preparados por troca iônica em solução aquosa utilizando zeólitas da ALSI-PENTA Zeolithe GmbH.

Com a finalidade de se obter amostras com diferentes teores de metal, as trocas iônicas foram realizadas variando-se o tempo e o número de trocas.

### 3.1.1 – Catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5

Para o preparo dos catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5, foram realizadas trocas iônicas utilizando uma solução aquosa de acetato de cobre II ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Merck) ou de acetato de cobalto II ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich), respectivamente e uma zeólita comercial precursora NaZSM-5 (ALSI-PENTA SN-27; Si/Al = 11,5).

A concentração das soluções de acetato de cobre II e de acetato de cobalto II utilizada foi de 0,015 mol/L e 0,030 mol/L, respectivamente e a relação metal/Al no meio foi de 1,3.

O procedimento de preparo desses catalisadores e a nomenclatura das amostras estão demonstrados nas Tabelas 3.1 e 3.2:

Tabela 3.1 – Procedimento de preparação e nomenclatura dos catalisadores CuZSM-5.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição da Preparação</b>
Cu(X)Z(6)	Uma massa de 8g da zeólita comercial na forma sódica (ALSI PENTA SN-27, Si/Al = 11,5) foi colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida adicionada a solução de acetato de cobre II. A troca foi realizada sob agitação magnética constante e à temperatura ambiente. O tempo de troca iônica foi de 6 horas.
Cu(X)Z(24)	Uma massa de 20g da zeólita comercial na forma sódica (ALSI PENTA SN-27, Si/Al = 11,5) foi colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida adicionada a solução de acetato de cobre II. A troca foi realizada sob agitação magnética constante e à temperatura ambiente. O tempo de troca iônica foi de 24 horas.
Cu(X)Z(48)	Uma massa de 7g do catalisador (Cu(X)Z(24)) foi colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida adicionada a solução de acetato de cobre II. A troca foi realizada sob agitação magnética constante e à temperatura ambiente. O tempo de troca iônica foi de 24 horas.

Tabela 3.2 – Procedimento de preparação e nomenclatura dos catalisadores CoZSM-5.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição de Preparo</b>
Co(X)Z(48)	Uma massa de 14 g da zeólita comercial na forma sódica (ALSI PENTA SN-27, Si/Al = 11,5) foi colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida adicionada a solução de acetato de cobalto II. A troca foi realizada sob agitação magnética constante e à temperatura de 80 °C. O tempo de troca iônica foi de 48 horas.
Co(X)Z(96)	Uma massa de 4g do catalisador (Co(X)Z(48)) foi colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida adicionada a solução de acetato de cobalto II. A troca foi realizada sob agitação magnética constante e à temperatura de 80 °C. O tempo de troca iônica foi de 48 horas.

No início e no final de cada troca iônica media-se o pH da suspensão. Após o processo de troca iônica, o material era retirado da suspensão por filtração, lavado sucessivas vezes com água desionizada e secado em estufa a 110°C por 12 horas.

### 3.1.2 – Catalisadores FeZSM-5

Os catalisadores FeZSM-5 com diferentes teores de Fe foram preparados através da modificação de uma zeólita comercial FeHZSM-5 (ALSI PENTA FE-SH-27, Si/Al = 11,5) por tratamento com uma solução de HCl 0,1 mol/L (Synth P.A). A relação metal/Al no meio foi de 1,3.

O procedimento utilizado para o preparo desses catalisadores e a nomenclatura das amostras estão descritos na Tabela 3.3:

Tabela 3.3 – Procedimento de preparação dos catalisadores FeZSM-5.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição da Preparação</b>
FeZ	Zeólita precursora FeHZSM-5 (ALSI PENTA FE-SH-27, Si/Al = 11,5)
Fe(X)Z(24)	Uma massa de 20g da zeólita FeZ colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida adicionada a solução de ácido clorídrico. A troca foi realizada sob agitação magnética constante e à temperatura ambiente. O tempo de troca iônica foi de 24 horas.
Fe(X)Z(48)	Uma massa de 9g do catalisador (Fe(X)Z(24)) foi colocada em um balão volumétrico de fundo chato e, em seguida adicionada a solução de ácido clorídrico. A troca foi realizada sob agitação magnética constante e à temperatura ambiente. O tempo de troca iônica foi de 24 horas.

No início e no final de cada troca iônica media-se o pH da suspensão. Após o processo de troca iônica, o material era retirado da suspensão por filtração, lavado sucessivas vezes com água desionizada e secado em estufa a 110 °C por 12 horas.

### 3.1.3 – Ativação dos Catalisadores

A ativação dos catalisadores foi realizada sob fluxo de ar (100 mL/min.g) e aquecimento até 500 °C (taxa de 10 °C/min). A amostra era mantida nessas condições por 1 hora.

### **3.2 – Caracterização das Zeólitas Precursoras e dos Catalisadores**

#### *3.2.1 – Análise Química por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).*

Esta técnica permite determinar a composição química global dos catalisadores preparados e das zeólitas precursoras.

#### Procedimento Experimental:

Uma massa de 100 mg de catalisador (base úmida) foi colocada em um cadinho de porcelana e calcinada sob fluxo de ar em mufla a 600 °C durante 2 horas, sendo posteriormente resfriada em dessecador por 24 horas.

A amostra foi então transferida para um frasco de teflon (previamente pesado) com auxílio de uma espátula e o conjunto (amostra + frasco) novamente pesado, obtendo-se por diferença a massa seca da amostra.

No próprio frasco de teflon, contendo a amostra seca, foi realizada a abertura utilizando o seguinte procedimento: Adicionou-se 1 mL de água desionizada, 3 a 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de ácido fluorídrico, nesta ordem.

Após a abertura, a amostra foi levada a aquecimento em banho de areia a 150°C em capela. Depois da formação de um precipitado branco

(algumas horas), a amostra foi dissolvida em água desionizada e transferida para um balão volumétrico de 100 mL (solução inicial).

Como a análise química por EAA é elementar, o espectrofotômetro analisa cada elemento da amostra solubilizada em separado, sendo preciso que cada solução para análise esteja na faixa de detecção do equipamento (Tabela 3.4). Como a solução inicial não apresentou todos os elementos na faixa de trabalho, foram feitas diluições a partir de alíquotas dessa solução inicial, gerando as soluções utilizadas na análise.

Tabela 3.4 – Faixa de Concentração para Análise Química por EAA.

<b>Elemento Químico</b>	<b>Faixa de detecção (mg/L)</b>
Sódio	0,5-2,0
Alumínio	20-50
Cobre	2,0-8,0
Cobalto	3,0-12
Ferro	4,0-10

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro AA INTRALAB 1475 – EAA.

### 3.2.2 – *Difração de Raios-X (DRX)*

A difração de raios-X (DRX) é a ferramenta mais utilizada para identificar e caracterizar catalisadores, particularmente peneiras moleculares. Estes materiais são cristalinos, ou seja, seus átomos estão organizados de uma forma periódica e tridimensional. Cada conjunto de

planos atômicos deste sólido cristalino gera um pico de difração observado numa experiência de raios-X. O difratograma é característico de cada material e pode ser utilizado para a sua identificação (SAAVEDRA, 1995).

O fenômeno da difração ocorre quando a radiação eletromagnética (radiação X) é espalhada por um arranjo periódico de centros espalhadores (rede cristalina) com um espaçamento (distância interatômica) da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. A análise da radiação difratada é uma das ferramentas mais importantes para se obter informações da estrutura cristalina (SAAVEDRA, 2001).

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda  $\lambda$ , e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância  $d$  funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem  $n$  para os ângulos  $\theta$  que satisfaçam a relação de Bragg (SAAVEDRA, 2001).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda;

$d$  = distância entre os planos cristalinos;

$\theta$  = ângulo de Bragg.

Essa relação considera apenas a distância interplanar entre os planos da família (hkl) que perfazem um ângulo  $\theta$  com o feixe incidente e que é igual à do feixe difratado.

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

#### Procedimento Experimental:

A verificação da presença da estrutura MFI nas zeólitas precursoras NaZSM-5 e FeHZSM-5 foi realizada empregando-se o método do pó e um difratômetro da marca SIEMENS, o qual operava com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade do goniômetro de  $2^\circ (2\theta) / \text{min}$ , ângulo ( $2\theta$ ) percorrido de  $3\text{-}40^\circ$  e atenuação de 2000 cps.

#### 3.2.3 – *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar a morfologia, a homogeneidade e o tamanho dos cristalitos das zeólitas ZSM-5 precursoras.

#### Procedimento Experimental:

Na preparação das amostras NaZSM-5 e FeHZSM-5 para observação no microscópio eletrônico, aproximadamente 10 mg de cada foram dispersos em acetona e em seguida submetidos a tratamento por ultrassom (potência de 50 W) por 5 min para desaglomeração das partículas. Com a ajuda de uma pipeta de Pasteur, as amostras foram depositadas em um porta-amostras de alumínio, previamente polido e limpo. Após a evaporação da acetona, o porta-amostras foi recoberto com uma fina camada de ouro para propiciar condutividade elétrica necessária para a análise.

O equipamento utilizado foi um microscópio ZEISS modelo DSM 940A, operando com tensão de 20 kV e uma distância focal de 15-20 mm.

#### *3.2.4 – Redução a Temperatura Programada com H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>)*

A redução a temperatura programada é usada para identificar e quantificar as espécies metálicas presentes nos catalisadores.

Este método tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em

condições de temperatura programada. A técnica utiliza uma mistura contendo hidrogênio (agente redutor) em um gás inerte, que permite a medida do consumo de H<sub>2</sub> mediante um detector de condutividade térmica.

A redução a temperatura programada pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes na amostra, como para o estudo de seus mecanismos de redução. O perfil de RTP-H<sub>2</sub> obtido após a análise consiste de um ou uma série de picos, que são gerados pela variação da concentração do gás redutor em função da temperatura do sistema. Cada pico representa um processo de redução envolvendo um composto particular presente no sólido, o qual é caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H<sub>2</sub>. A área sob o pico será proporcional à quantidade de H<sub>2</sub> consumida na redução da espécie em questão.

Esta técnica permite determinar a temperatura de redução das espécies metálicas, calcular o teor de metal reduzido e, também, quando associada a outras informações, permite inferir as espécies presentes no catalisador oxidado a partir do seu comportamento na redução.

Procedimento Experimental:

As análises de RTP-H<sub>2</sub> das amostras metal/ZSM-5 foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade térmica.

Uma amostra de 150 mg de catalisador previamente calcinada foi colocada em um reator tubular de quartzo em forma de U. Neste reator foi previamente inserida uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito de sustentação, em cima do qual foi depositada a amostra. Em seguida, o reator de quartzo foi acoplado à instalação utilizada.

Antes do início da análise, a amostra foi submetida a um pré-tratamento a 200 °C, por 1 h, sob fluxo de ar, vazão de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Este pré-tratamento teve como finalidade a remoção de água adsorvida fisicamente na zeólita. Após este pré-tratamento, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente e o fluxo substituído pela mistura gasosa contendo o agente redutor ( 5 % H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>; V/V). A análise foi iniciada após se verificar a estabilidade no sinal do detector de termocondutividade.

A vazão da mistura gasosa redutora foi fixada em 30 mL/min através de um controlador de fluxo. A taxa de aquecimento de 10 °C/min foi controlada por um programador de temperatura. A análise teve início na temperatura ambiente e foi finalizada a 1000 °C. Na saída do reator há um condensador que retém a água produzida durante a redução, evitando assim, a sua passagem pelo detector de termocondutividade. Este

condensador encontra-se imerso em uma mistura de etanol e nitrogênio líquido ( $T = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Quando a temperatura alcança o valor necessário para o início da redução de alguma das espécies presentes na amostra, há um consumo de  $\text{H}_2$  que é medido pelo detector na forma de um sinal elétrico e armazenado em um registrador, conjuntamente com o valor pontual de temperatura, obtendo-se um registro de consumo de  $\text{H}_2$  versus temperatura.

A quantidade de  $\text{H}_2$  consumido foi calculada com base na redução de uma amostra padrão CuO/NaZSM-5-12.

### *3.2.5 - Espectroscopia no Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS- $UV_{VIS}$ )*

Para os catalisadores com elevada área superficial, o DRS pode ser usado nas regiões do visível (400-700 nm) e do ultravioleta (200-400 nm) e, em princípio, podem ser estudadas as propriedades do sólido e as características da superfície dos catalisadores. Isto é possível em razão da área superficial destes catalisadores gerar perturbações nos espectros de absorção, decorrentes do espalhamento de luz. A razão entre a luz espalhada pelo catalisador e a da referência, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de reflectância difusa. Através do DRS é possível obter informações sobre o suporte e as espécies presentes que constituem o catalisador (ALVES, 2001).

Procedimento Experimental:

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

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

Onde:

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

### 3.2.6 – *Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).*

Infravermelho é a técnica espectroscópica mais amplamente usada em estudos de superfície. A radiação no infravermelho ocorre na região entre o visível e microondas. Na prática esta faixa é limitada de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .

A técnica permite determinar, dentre outros aspectos, grupos funcionais contidos em um material. Cada grupo funcional absorve em uma frequência característica no infravermelho. Portanto, um gráfico de intensidade da radiação versus frequência (espectro de infravermelho) constitui a impressão digital dos grupos identificáveis da amostra desconhecida. Não se conhece, entretanto, um detector de infravermelho que possa monitorar ao mesmo tempo frequência e intensidade de radiação com alguma resolução. Os detectores normalmente usados em infravermelho são detectores de integração. Eles tiram a média de todas as frequências que chegam ao detector em uma única leitura de intensidade. Há duas abordagens práticas para atacar este problema: a técnica dispersiva, onde cada elemento de frequência é observado a um determinado tempo, e a técnica de transformada de Fourier, que converte informações de frequência em áudio frequência e intensidade. Como vantagens do espectrômetro com transformada de Fourier pode-se mencionar: simplicidade mecânica, maior velocidade de varredura e sensibilidade, entre outras.

A espectroscopia no infravermelho pode ser usada para o estudo de catalisadores do mesmo modo que para o estudo de qualquer substância sólida. Se não houver a necessidade de caracterizar-se a superfície, a técnica de empastilhamento com KBr pode ser usada. Este tipo de caracterização tem sido muito útil na distinção dos diferentes tipos de zeólitas, uma vez que a região mediana do infravermelho (1200-300

$\text{cm}^{-1}$ ) é a região das vibrações fundamentais dos tetraedros  $\text{TO}_4$ , refletindo a estrutura do retículo cristalino (MARTINS, 2001).

#### Procedimento Experimental:

As análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier foram realizadas em temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker modelo Equinox 55.

Para a análise foram preparadas pastilhas compostas por KBr (100 mg) e amostra de catalisador (1 mg).

### **3.3 – Avaliação Catalítica**

A atividade dos catalisadores CuZSM-5, CoZSM-5 e FeZSM-5 foi avaliada através da reação de redução de NO a  $\text{N}_2$  com metano ou propano em atmosfera oxidante na ausência ou presença de vapor de água.

#### *3.3.1 – Testes Catalíticos*

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se um microreator tubular de leito fixo, alimentado com fluxo contínuo, construído em vidro

borossilicato, onde o catalisador era depositado sobre uma placa porosa de vidro sinterizado.

Os gases utilizados para a preparação da mistura gasosa reagente a ser alimentada ao reator estavam acondicionados em cilindros que possuíam a seguinte composição: 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 2% CH<sub>4</sub>, 1% NO e 5% O<sub>2</sub>. Em todos os casos o balanço foi realizado em He (V/V).

A composição da mistura de reagentes foi baseada na composição de exaustão típica de veículos automotivos (DEGOBERT, 1995), e foi alimentada nas proporções a seguir:

🐾 Reação de Redução de NO com HC:

0,30 % NO; 1,80 % O<sub>2</sub>; 0,31 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (ou 0,51% CH<sub>4</sub>)

Balanço em He (V/V).

🐾 Reação de Redução de NO com HC na presença de vapor de água:

0,30 % NO; 1,80 % O<sub>2</sub>; 0,31 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (ou 0,51% CH<sub>4</sub>); 10 % H<sub>2</sub>O

Balanço em He (V/V).

A temperatura de reação foi variada entre 150 e 500 °C e, a vazão gasosa total foi de 70 mL/min. A massa de catalisador utilizada em cada teste catalítico foi de 50 mg, misturada com 150 mg de α-quartzo para evitar a formação de pontos quentes. A partir dessas condições e considerando-se o fluxo gasoso total, a velocidade espacial resultou no valor de GHSV = 42000 h<sup>-1</sup>. Nos testes com água, esta foi adicionada ao

sistema através da passagem do fluxo gasoso por um saturador imerso em um banho com temperatura controlada.

### *3.3.2 – Linha de Testes Catalíticos*

A linha de testes catalíticos, representada na Figura 3.1, está instalada no Laboratório de Catálise da Área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (LabCat/DEQ/UFSCar).

Durante o funcionamento da linha, a pressão e o fluxo de cada gás são regulados via controladores instalados em um painel, exceto o fluxo de NO que é ajustado através de uma única válvula controladora de fluxo mássico. A mistura de alimentação dos gases pode, alternativamente, passar por um saturador de água ou ser alimentada diretamente ao reator. Este reator está inserido num forno que contém um controlador de temperatura PID e um sistema de ventilação forçada de ar que garante uma temperatura homogênea no leito catalítico. Na saída do reator, a mistura efluente passa por duas válvulas injetoras, uma de seis vias (amostragem para o FID) e a outra de dez vias (amostragem para o TCD), aquecidas por resistências elétricas e mantidas a uma temperatura em torno de 150°C, através de um controlador de temperatura PID. A mistura efluente do reator e que já passou pelas válvulas injetoras é analisada através de um cromatógrafo SHIMADZU modelo GC-17A, com detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD), acoplado por

uma interface ao computador, o qual, através de um software adequado realiza a integração dos picos no cromatograma, permitindo a obtenção da composição mássica da mistura efluente.

A separação da mistura efluente do reator é realizada por uma coluna capilar, alumina KCl, de 0,32 mm de diâmetro e 30 m de comprimento, e duas colunas empacotadas de aço inoxidável, uma Hayesep D e outra Chromosorb 102, ambas de 1/8" de diâmetro interno e 3 metros de comprimento. A coluna capilar, conectada ao FID, é destinada à separação dos hidrocarbonetos. As colunas empacotadas, acopladas em linha e operadas com sistema de fluxo reverso, são destinadas à separação de NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, e estão conectadas ao TCD.



### 3.3.3 – Cálculos

A atividade catalítica na reação de redução de NO na presença de hidrocarbonetos em atmosfera oxidante pode ser expressa em função da conversão total de hidrocarboneto e da conversão de NO a N<sub>2</sub>, ambas em função da temperatura de redução.

Os cálculos utilizados estão representados nas seguintes equações:

$$X\%(HC) = \left[ \frac{[HC]_{inicial} - [HC]_{final}}{[HC]_{inicial}} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

$$X\%(NO) = \left[ \frac{2 \times [N_2]_{produzido}}{[NO]} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

$X\%(HC)$  = conversão de hidrocarboneto;

$X\%(NO)$  = conversão de NO a N<sub>2</sub>;

[HC] = concentração de hidrocarboneto na corrente gasosa;

[N<sub>2</sub>] = concentração de N<sub>2</sub> na corrente de saída do reator;

[NO] = concentração de NO na corrente de alimentação do reator.

No início dos testes catalíticos a composição da mistura gasosa foi analisada a 150°C e os dados obtidos foram utilizados como referência (branco) para os cálculos realizados nas outras temperaturas.

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **4.1 – Zeólitas Precursoras NaZSM-5 e FeHZSM-5**

##### *4.1.1 – Análise Química*

Os teores de alumínio e sódio para a zeólita NaZSM-5 (ALSI-PENTA SN-27; Si/Al = 11,5) e de alumínio, sódio e ferro para a zeólita FeHZSM-5 (ALSI PENTA FE-SH-27, Si/Al = 11,5) foram determinados através de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). Os dados de composição obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

A partir desses dados foi possível determinar os valores da relações Na/Al para a zeólita NaZSM-5 e Fe/Al para a zeólita FeHZSM-5. Com esses resultados, pode-se verificar se as cargas negativas da estrutura da zeólita estão sendo total ou parcialmente compensadas por aqueles metais.

Tabela 4.1 – Composição química das zeólitas precursoras

<b>Amostra</b>	<b>%Al (m/m)<sup>a</sup></b>	<b>%Fe (m/m)<sup>a</sup></b>	<b>%Na (m/m)<sup>a</sup></b>	<b>Na/Al<sup>b</sup></b>	<b>Fe/Al<sup>b</sup></b>
NaZSM-5	2,6	---	2,6	0,90	---
FeHZSM-5	2,6	6,3	0,1	---	0,93

<sup>a</sup> resultados obtidos por análise química.

<sup>b</sup> relação molar

Através da Tabela 4.1 observa-se que a porcentagem de sódio nas amostras, como era esperado, resultou maior para a zeólita na forma sódica, sendo baixa para a zeólita FeHZSM-5, indicando que essa última foi trocada principalmente por cátions ferro.

A relação Na/Al, calculada para a zeólita NaZSM-5, resultou próxima de 1 (Tabela 4.1), podendo-se concluir que praticamente todos os íons Na<sup>+</sup> estão compensando carga na zeólita. A diferença da relação Na/Al em relação a 1 indica a presença cátions H<sup>+</sup> na zeólita NaZSM-5.

Para a zeólita FeHZSM-5, a relação Fe/Al resultou muito superior a 0,33. Esse valor ocorreria se somente cátions ferro na forma Fe<sup>3+</sup> estivessem compensando carga na zeólita (considerando que cada íon Fe<sup>3+</sup> compensa 3 cargas negativas da estrutura). Como o valor observado para essa relação (Tabela 4.1) foi superior a 0,33, sugere-se que outras espécies de ferro diferentes de Fe<sup>3+</sup> podem estar compensando carga. Na seção 2.6 são descritas as espécies de ferro que podem estar presentes em catalisadores contendo esse metal. Assim, deve-se considerar, que o

teor de Fe obtido por EAA deve estar incluindo, além de  $\text{Fe}^{3+}$ , óxidos de ferro e outras espécies de Fe catiônicas.

#### *4.1.2 – Difração de Raios-X (DRX)*

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

A identificação das fases foi realizada com base na comparação dos difratogramas das zeólitas com dados do ICDD – International Center for Diffraction Data (TREACY e HIGGINS, 2001). Esta identificação demonstrou que as amostras possuem a estrutura MFI, típica da zeólita ZSM-5, não se identificando a presença de nenhuma outra fase cristalina.

Na Figura 4.2, observa-se que a zeólita FeHZSM-5 apresentou picos com menor intensidade em seu difratograma, que podem ser atribuídos ao fato do ferro apresentar um maior coeficiente de absorção de raios-X em relação ao sódio (para radiação  $\text{CuK}\alpha$ , esse coeficiente apresenta um valor de 30,9 para Na e de 324 para Fe) (CULLITY, 1967).

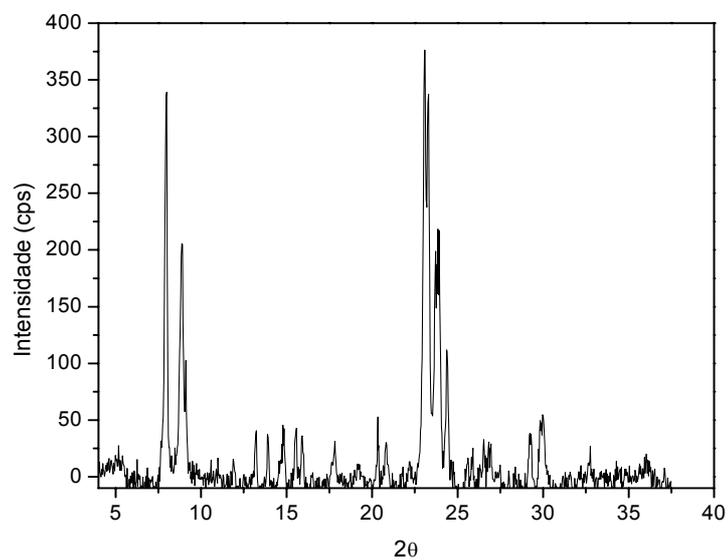


Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X da zeólita NaZSM-5

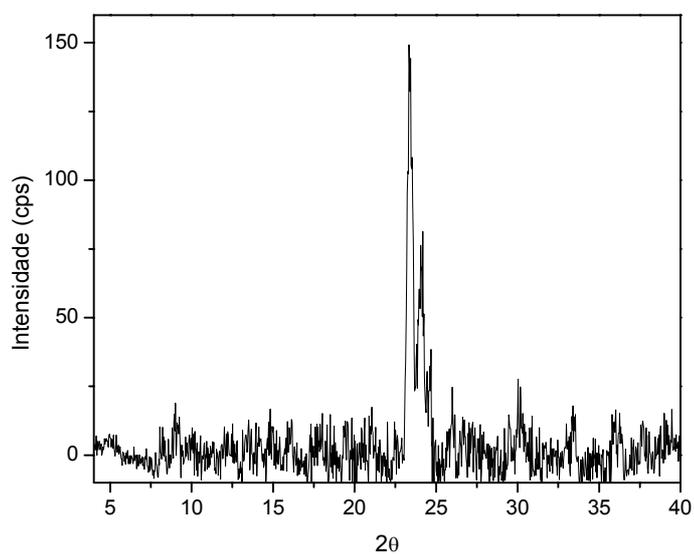


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X da zeólita FeHZSM-5.

#### 4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentadas as micrografias das zeólitas NaZSM-5 e FeHZSM-5, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. As ampliações foram escolhidas de forma a obter imagens representativas da distribuição e do tamanho dos cristais nas amostras.

As micrografias descrevem partículas formando aglomerados sem forma definida. Observou-se também que a zeólita NaZSM-5, em relação à FeHZSM-5, apresentou partículas de menor tamanho.

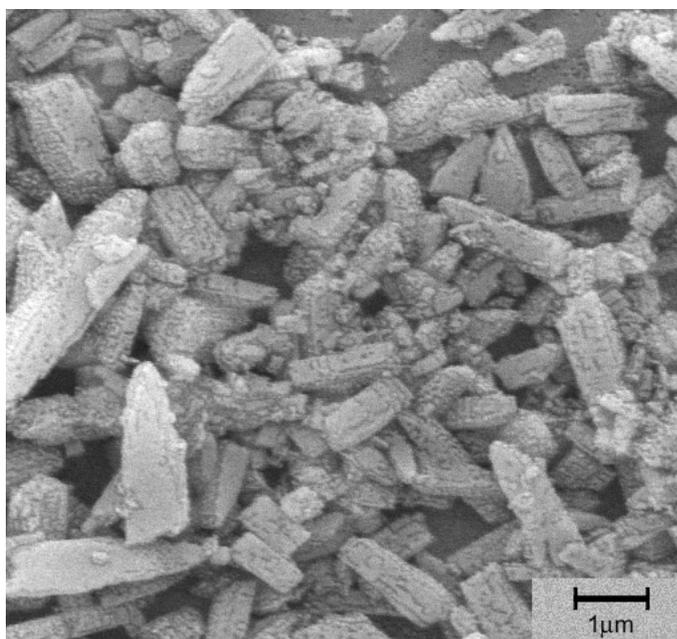


Figura 4.3 - Micrografia da zeólita NaZSM-5 (ampliação 10000 X).

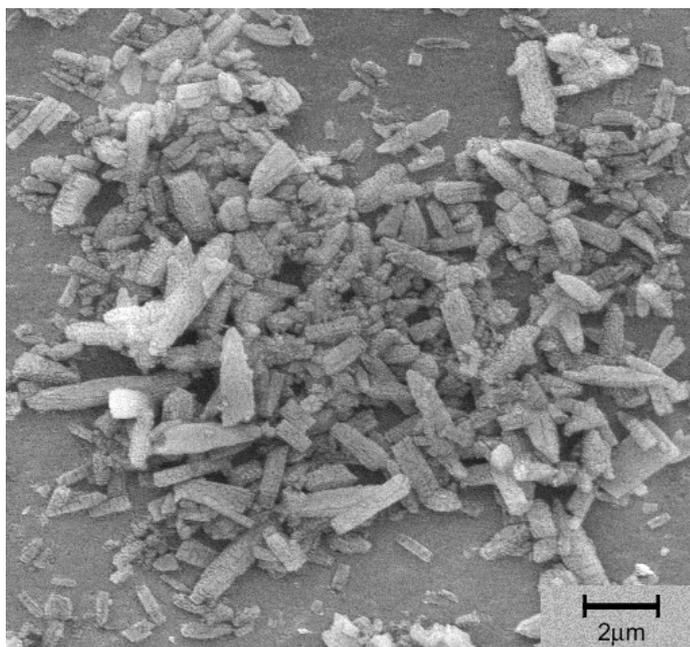


Figura 4.4 – Micrografia da zeólita NaZSM-5 (ampliação 5000 X).

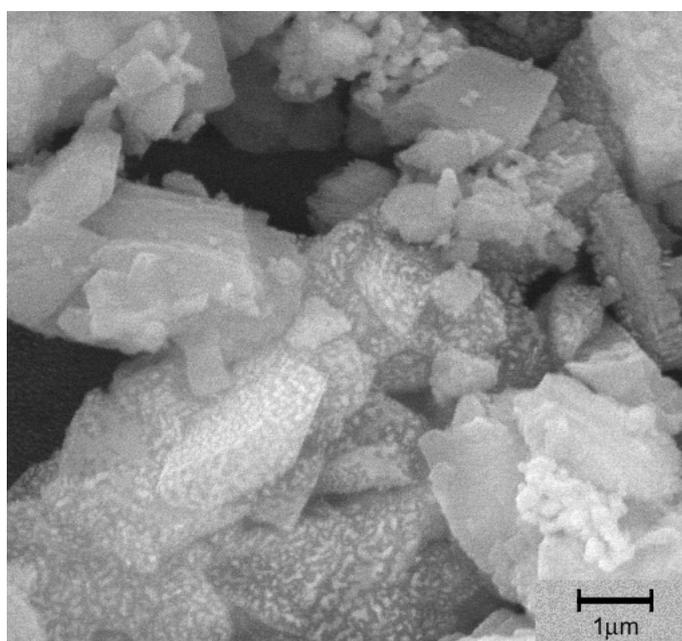


Figura 4.5 – Micrografia da zeólita FeHZSM-5 (ampliação 10000 X).

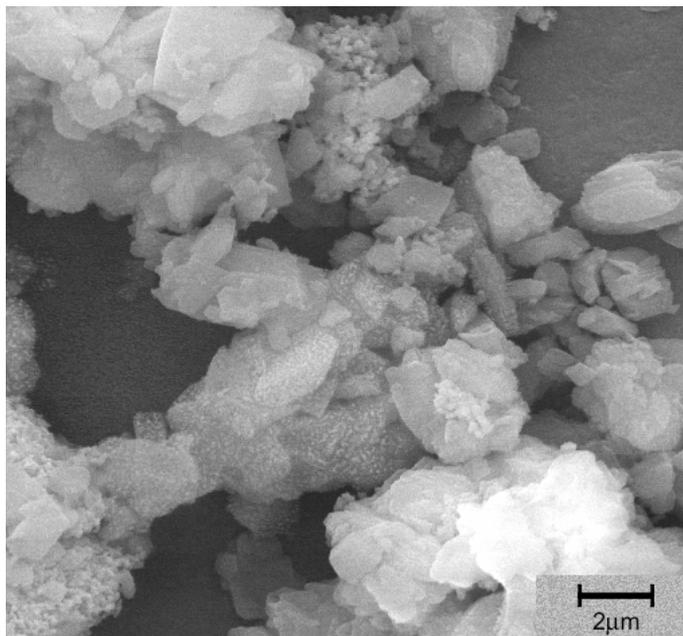


Figura 4.6 – Micrografia da zeólita FeHZSM-5 (ampliação 5000 X).

#### *4.1.4 – Redução com H<sub>2</sub> a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>)*

Na Figura 4.7 é apresentado o perfil de RTP-H<sub>2</sub> da zeólita FeHZSM-5. Através dessa figura nota-se a existência de quatro picos de redução, com temperaturas de máximo apresentadas na Tabela 4.2. A partir dos dados de consumo total de H<sub>2</sub> (obtido por RTP-H<sub>2</sub>) e teor de metal (obtido por análise química), a relação H<sub>2</sub>/Fe para a zeólita FeHZSM-5 pôde ser determinada (Tabela 4.2).

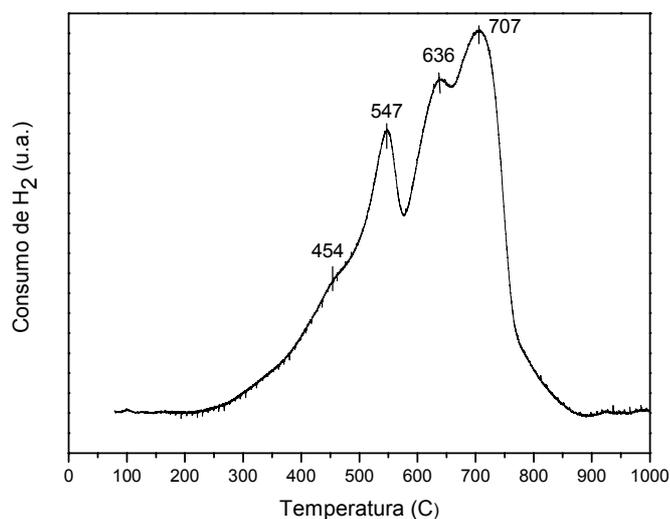


Figura 4.7 – Perfil de RTP-H<sub>2</sub> da zeólita FeHZSM-5 precursora.

Tabela 4.2 – Temperatura de máximo (°C) dos picos de redução obtidos no RTP-H<sub>2</sub> e relação H<sub>2</sub>/Fe para a zeólita FeHZSM-5.

Amostra	1º Pico	2º Pico	3º Pico	4º Pico	H <sub>2</sub> /Fe
FeHZSM-5	454	547	636	707	0,67

Na Figura 4.7, de acordo com BATISTA (2002), o primeiro pico de redução da zeólita FeHZSM-5 corresponde à redução de Fe<sup>3+</sup> em sítios de intercâmbio a Fe<sup>2+</sup>, que pode ocorrer conjuntamente com a redução de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os demais picos foram atribuídos por esse autor à redução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Fe<sup>0</sup>, podendo ocorrer via FeO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe<sup>0</sup>). Entretanto, segundo CHEN e SACHTLER (1998) que realizaram um estudo semelhante de RTP-H<sub>2</sub> de catalisadores FeZSM-5 contendo

diferentes teores de metal, basearam as suas conclusões no consumo específico de hidrogênio. Segundo esses autores, uma relação  $H_2/Fe$  inferior a 0,5 indica que a maioria do ferro presente na amostra está sob a forma  $Fe^{3+}$  que se reduz a  $Fe^{2+}$  durante a RTP- $H_2$  (equação 4.1).



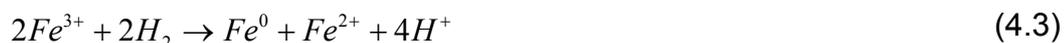
Além dos perfis de catalisadores FeZSM-5, CHEN e SACHTLER (1998) também realizaram uma análise de RTP- $H_2$  de uma amostra  $Fe_2O_3$  e o valor da relação  $H_2/Fe$  calculado para essa amostra foi igual a 1,5. A equação que representa essa redução é descrita a seguir:



A redução acima (equação 4.2) representa a redução de íons  $Fe^{3+}$  presentes na espécie  $Fe_2O_3$  a  $Fe^0$  e não a redução de cátions  $Fe^{3+}$  isolados a  $Fe^0$ , pois, nas condições de estudo de CHEN e SACHTLER (1998), os cátions  $Fe^{3+}$  isolados se reduzem somente a  $Fe^{2+}$ . A temperatura requerida para a redução de  $Fe^{2+}$  isolados a  $Fe^0$  é superior a 1000°C.

BRINK et al. (2001), em estudo semelhante sobre a RTP- $H_2$  de catalisadores FeZSM-5, notaram que a razão  $H_2/Fe$  calculada resultou igual a 1, o que pôde ser concluído que há 50% de  $Fe^{3+}$  em sítios de

compensação de carga reduzindo-se a  $Fe^{2+}$  e 50% como  $Fe_2O_3$ , reduzindo-se a  $Fe^0$  segundo a equação 4.3.



Através da Tabela 4.2, observa-se que a zeólita precursora FeHZSM-5 apresentou uma relação  $H_2/Fe$  igual a 0,67 que, segundo as observações de CHEN e SACHTLER (1998) e BRINK et al. (2001), acima comentadas, indica que a maior parte do Fe nessa amostra está presente como  $Fe^{3+}$  em sítios de intercâmbio.

#### 4.1.5 – Espectroscopia no Ultravioleta por Reflectância Difusa ( $DRS-UV_{vis}$ )

Na Figura 4.11 são apresentados os espectros das amostras de zeólitas precursoras NaZSM-5 e FeHZSM-5 e as bandas características são listadas na Tabela 4.3.

No espectro da zeólita NaZSM-5 observam-se duas bandas, uma em 221 nm e outra em 245 nm, que representam a unidade estrutural Al-O da zeólita, ou seja, estão relacionadas com o suporte. Para a amostra FeHZSM-5, nota-se a presença das bandas representativas da relação com o suporte, com um pequeno deslocamento para comprimento de onda maior, apresentando ainda um aumento na sua intensidade. Segundo TERAOKA et al. (2000), a transição com transferência de carga do ligante para o metal ( $O \rightarrow Fe^{3+}$ ) é representada pela banda em 265 nm

(IMAI et al., 2005). De acordo com IMAI et al. (2005), a banda em torno de 351 nm é representativa da presença de FeO e a em torno de 550 nm de espécies Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IMAI et al., 2005).

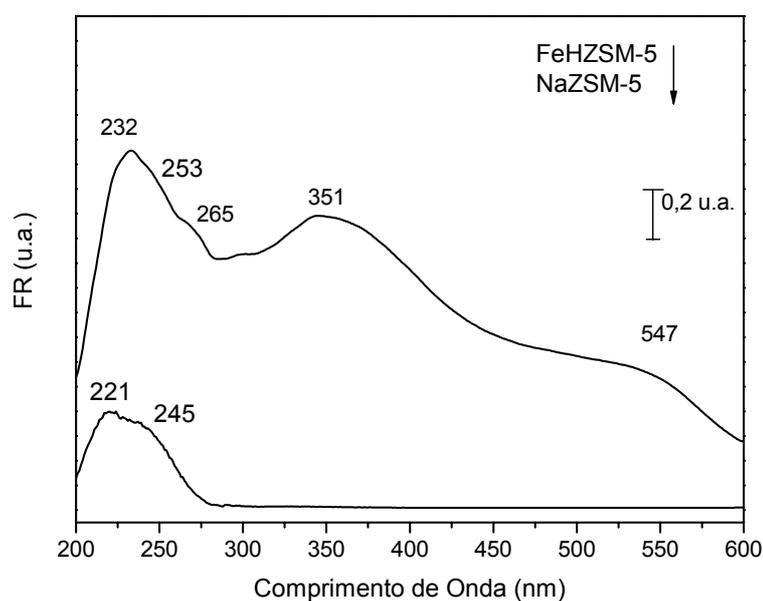


Figura 4.11 – Espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> das zeólitas precursoras.

Tabela 4.3 – Posição das bandas apresentadas pelas zeólitas precursoras (nm).

Amostra	1ª Banda	2ª Banda	3ª Banda	4ª Banda	5ª Banda
NaZSM-5	220	245	---	---	
FeHZSM-5	232	253	265	351	547

#### *4.1.6 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).*

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros de FTIR das zeólitas precursoras NaZSM-5 e FeHZSM-5. Bandas características típicas de zeólitas ZSM-5 presentes nas amostras analisadas mostram-se na Tabela 4.4.

Observa-se, que para as duas zeólitas os espectros são semelhantes pois trata-se de duas amostras ZSM-5 com diferença apenas nos cátions compensadores de carga. Como mencionado no Capítulo III, na espectroscopia no infravermelho é possível caracterizar os grupos funcionais presentes em um material. Como os cátions compensadores de carga não fazem parte da estrutura, sua relação com os átomos de um grupo é mais fraca e, portanto, não apresentando bandas a ele relacionadas.

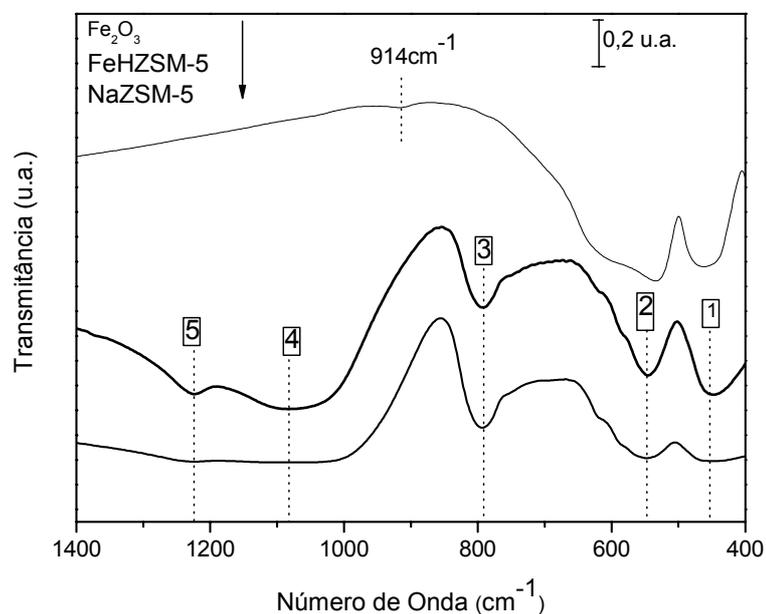


Figura 4.12 – Espectros de FTIR das zeólitas precursoras e de uma amostra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .(referência)

Tabela 4.4 – Posição das bandas observadas nos espectros de FTIR das zeólitas precursoras ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Banda	Freqüência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação	Vibração resultante de: <sup>a</sup>
1	450	Si – O Al – O	deformação angular
2	550		anéis duplos de 5 membros
3	790-800	Si – O Al – O	deformação axial simétrica externa <sup>b</sup>

---

4	1080-1090	Si – O Al – O	deformação axial assimétrica interna <sup>b</sup>
5	1225	Si – O Al – O	deformação axial assimétrica externa <sup>b</sup>

---

<sup>a</sup> SILVERSTEIN et al. (1975) e SZOSTAK (1989)

<sup>b</sup> relacionada com os tetraedros da zeólita: interna = ligações internas no tetraedro; externa = ligações entre tetraedros.

Segundo resultados de RTP-H<sub>2</sub> (seção 4.1.4) e DRS-UV<sub>vis</sub> (seção 4.1.5), a zeólita FeHZSM-5 contém óxidos mas, observando-se o seu espectro de FTIR e comparando-o com o espectro da amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referência nota-se que a banda característica desse composto em 914 cm<sup>-1</sup> não é perceptível no espectro da zeólita FeHZSM-5. Esse comportamento pode ser explicado pelo baixo teor desse óxido presente na zeólita FeHZSM-5.

#### **4.2 – Catalisadores CuZSM-5**

Como descrito na seção 3.1.1, os catalisadores CuZSM-5 foram preparados a partir de uma zeólita comercial de forma a se obter conteúdos de metal em diferentes teores. Na Tabela 4.5 são resumidas as condições de preparação desses catalisadores.

Tabela 4.5 – Condições de preparação dos catalisadores CuZSM-5 a 25°C.

Amostra	Trocac/ tempo(h)	pH <sup>a</sup>	
		i	f
Cu(X)Z(6)	1/6	6,1	5,8
Cu(X)Z(24)	1/24	5,9	5,6
Cu(X)Z(48)	2/24	5,8	5,7 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> pH medido no início (i) e final (f) da troca iônica.

<sup>b</sup> pH medido no início e no final da segunda troca iônica.

Na Tabela 4.5, observa-se que ao final de cada trocas iônica houve uma diminuição do pH, a que foi atribuída ao consumo de hidroxilas pela hidrólise do cátion com a formação de espécies  $(\text{CuOH})^+$  (Figura 2.21), as que podem compensar carga na zeólita, e como conseqüência a solução torna-se mais ácida, diminuindo o pH (BELL, 1997 e DOSSI et al., 1999).

Na faixa de pH de 6,1-5,6 não é esperada a formação em quantidade significativa de hidróxido de cobre  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$  (Figura 2.21), o qual segundo YAN et al. (1996), pode ser formado pela hidrólise dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  presentes em solução. Após a ativação, esse hidróxido transforma-se em óxido de cobre (CuO), e sua presença nas amostras CuZSM-5 foi detectada através de RTP-H<sub>2</sub> (vide seção 4.2.2).

**4.2.1 – Análise Química**

O teor de Cu presente nos catalisadores CuZSM-5 foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica e encontra-se listado na Tabela 4.6, juntamente com o valor da relação Cu/Al. Dessa Tabela pode observar-se um ligeiro aumento no teor de cobre no sólido com o aumento do número de trocas iônicas realizadas e por conseqüência na relação Cu/Al. Em todos os casos a relação foi próxima de 0,5, valor que representa, a princípio, troca total dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$ , pelo  $\text{Cu}^{2+}$ .

Os dados da Tabela 4.6 mostram ainda que a troca total de sódio e prótons por cobre ocorreu praticamente na primeiras 6 horas (amostra Cu(X)Z(6)).

Tabela 4.6 – Teor de cobre e relação Cu/Al para os catalisadores CuZSM-5.

<b>Amostra</b>	<b>Cu/Al<sup>a</sup></b>	<b>%Cu (m/m)<sup>b</sup></b>
Cu(4,1)Z(6)	0,54	4,1
Cu(4,3)Z(24)	0,55	4,3
Cu(4,6)Z(48)	0,58	4,6

<sup>a</sup> relação molar;

<sup>b</sup> teor de metal na amostra obtido por EAA.

4.2.2 – Redução com  $H_2$  a Temperatura Programada (RTP- $H_2$ )

Os perfis de RTP- $H_2$  dos catalisadores CuZSM-5, contendo diferentes teores de metal, estão representados na Figura 4.13. Através dessa Figura observa-se a existência de quatro picos de redução para todas as amostras e suas temperaturas de máximo encontram-se listadas na Tabela 4.7.

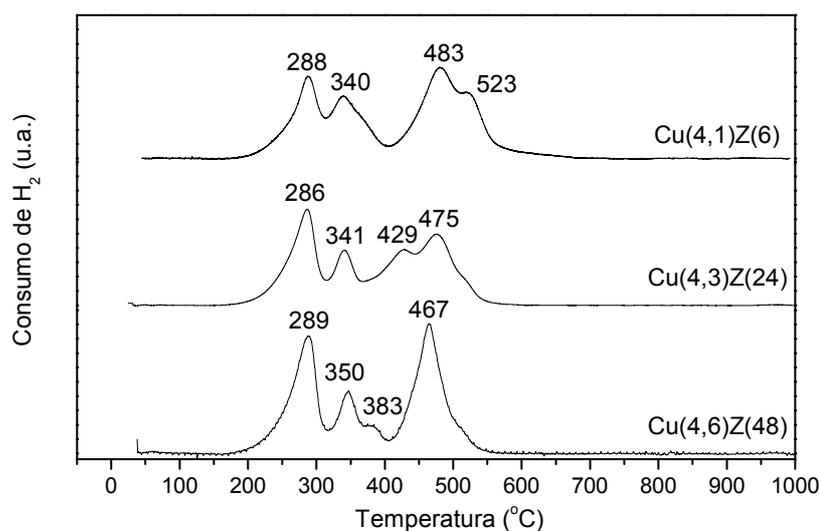


Figura 4.13 – Perfis de RTP- $H_2$  dos catalisadores CuZSM-5.

Tabela 4.7 – Temperatura de máximo dos picos de redução obtidos no RTP- $H_2$  dos catalisadores CuZSM-5, em °C.

<b>Amostra</b>	<b>1º pico</b>	<b>2º pico</b>	<b>3º pico</b>	<b>4º pico</b>
Cu(4,1)Z(6)	288	340	483	523
Cu(4,3)Z(24)	286	341	429	475
Cu(4,6)Z(48)	289	350	383	467

Os perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores CuZSM-5 (Figura 4.13) sugerem, segundo WICHTERLOVÁ et al. (1997a e 1997b), a presença de duas espécies de cobre denominadas Cu<sub>α</sub><sup>2+</sup> e Cu<sub>β</sub><sup>2+</sup>, as quais diferem na densidade de carga positiva bem como nas suas propriedades redox, que são controladas pela carga negativa total e local da estrutura zeolítica. Assim, a distribuição desses cátions é afetada pelo conteúdo de alumínio da zeólita. Cátions Cu<sub>β</sub> compensam a carga negativa de átomos de alumínio estruturais adjacentes, predominante em catalisadores com baixa relação Si/Al, enquanto que, os cátions Cu<sub>α</sub> compensam a carga de átomos mais afastados, normalmente observados em zeólitas com alta relação Si/Al, apresentando maior dificuldade de redução.

BATISTA (2002) observou um comportamento semelhante para os perfis de redução de suas amostras CuZSM-5 (Figura 4.14), com um pico em torno de 210°C associado à redução de íons Cu<sub>α</sub><sup>2+</sup> e Cu<sub>β</sub><sup>2+</sup> a Cu<sub>α</sub><sup>1+</sup> e Cu<sub>β</sub><sup>1+</sup>, respectivamente. Os picos em temperaturas maiores, um entre 380 e 480°C corresponde, segundo esse autor, à redução de Cu<sub>β</sub><sup>1+</sup> para Cu<sup>0</sup>, e um outro em 580°C à redução do Cu<sub>α</sub><sup>1+</sup> para Cu<sup>0</sup>.

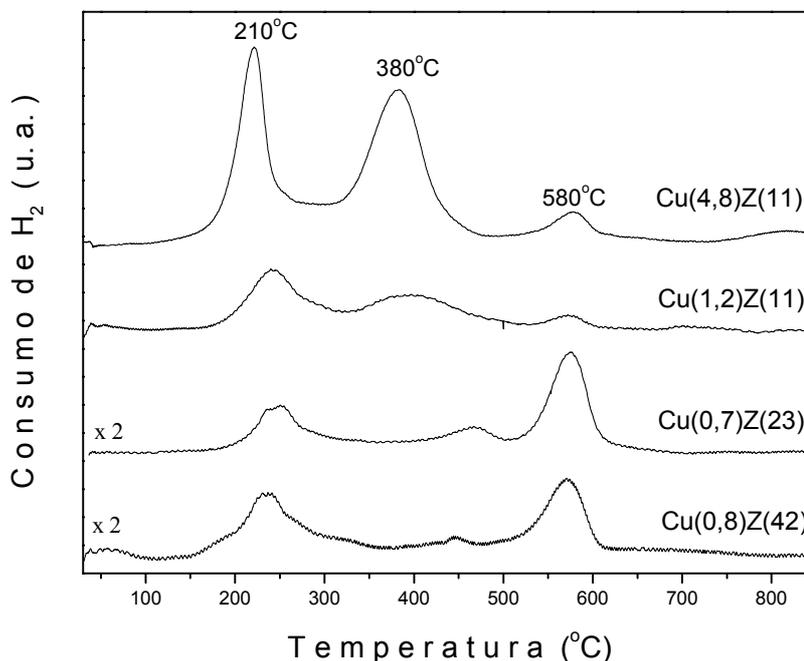


Figura 4.14 – Perfis de RTP-H<sub>2</sub> de amostras CuZSM-5 (BATISTA, 2002).

Baseando-se nos resultados de WICHTERLOVÁ et al. (1997a e 1997b) e BATISTA (2002), nos perfis dos catalisadores CuZSM-5 observados na Figura 4.13, pode-se atribuir o primeiro pico à redução de  $\text{Cu}_\alpha^{2+}$  e  $\text{Cu}_\beta^{2+}$  a  $\text{Cu}_\alpha^{1+}$  e  $\text{Cu}_\beta^{1+}$ . O terceiro e quarto picos correspondem à redução de  $\text{Cu}_\beta^{1+}$  e  $\text{Cu}_\alpha^{1+}$  para  $\text{Cu}^0$ , respectivamente.

Segundo SANTOS (2000) e BATISTA (2002), que também estudaram perfis de redução de catalisadores CuZSM-5, o pico em torno de 340°C observado nos perfis de RTP-H<sub>2</sub> de todas as amostras CuZSM-5 (Figura 4.13), corresponde à redução de CuO disperso na superfície da zeólita ( $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ ). A evidência da redução de CuO nessa temperatura foi observada pelos autores citados no perfil de redução de uma amostra preparada por mistura física de uma zeólita NaZSM-5 com óxido de cobre.

#### 4.2.3 – Espectroscopia no Ultravioleta por Reflectância Difusa (DRS-UV<sub>vis</sub>)

Na Figura 4.15 são apresentados os espectros obtidos por reflectância difusa no ultravioleta – visível para as amostras CuZSM-5 e na Tabela 4.8 estão listadas as bandas características de cada amostra.

Como se pode observar, as amostras CuZSM-5 apresentaram bandas em torno de 220, 260 e entre 600 e 800 nm. A primeira banda, presente em todas as amostras, representa a unidade estrutural Al-O da zeólita, ou seja, está relacionada com o suporte e não tem qualquer relação com as espécies de cobre (TERAOKA et al., 2000). Essa banda também apareceu no espectro de DRS-UV<sub>vis</sub> da zeólita NaZSM-5 precursora, entretanto, com menor intensidade (vide Figura 4.12).

A segunda banda em torno de 260 nm é atribuída a espécies Cu(II)\_O<sup>1-</sup>, ou seja, corresponde à transição com transferência de carga do ligante para o metal (O→Cu<sup>2+</sup>), que ocorre para o cobre intercambiado em zeólitas, independente da simetria do Cu<sup>2+</sup> (TERAOKA et al., 2000 e VILLA et al., 2004).

A terceira banda entre 600 e 800 nm, representa cátions Cu<sup>2+</sup> em coordenação hexagonal (CARVALHO et al., 2000).

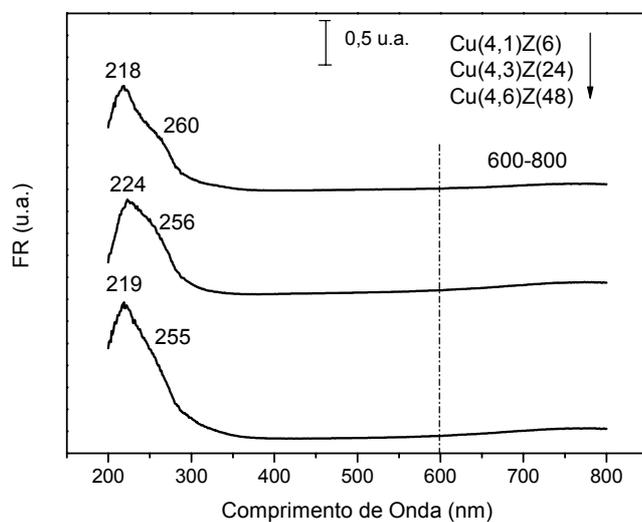


Figura 4.15 – Espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores CuZSM-5.

Tabela 4.8 – Posição das bandas observadas nos espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores CuZSM-5, em nm

Amostra	1ª Banda	2ª Banda	3ª Banda
Cu(4,1)Z(6)	218	260	600-800
Cu(4,3)Z(24)	224	256	600-800
Cu(4,6)Z(48)	219	255	600-800

#### 4.2.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Na Figura 4.16 são apresentados os espectros de FTIR dos catalisadores CuZSM-5, de uma amostra de CuO e da amostra NaZSM-5 precursora.

Assim como para as zeólitas precursoras, nos catalisadores contendo Cu, as bandas em 450, 545, 795, 1085 e 1220 (vide Tabela 4.4) representam as vibrações correspondentes à estrutura da zeólita.

A análise dos espectros de infravermelho das amostras CuZSM-5 (Figura 4.16) foi útil para determinar a presença ou não de CuO a partir da comparação com o espectro de uma amostra de CuO, que apresenta uma banda característica em  $669\text{ cm}^{-1}$ . Essa banda é observada em todas as amostras CuZSM-5, estando ausente na amostra NaZSM-5.

Ao se comparar os espectros das amostras CuZSM-5 e CuO nota-se que, a intensidade da banda representativa de CuO é baixa nos espectros das amostras contendo cobre, indicando que a quantidade de CuO presente nos catalisadores CuZSM-5 deve ser pequena (vide Figura 4.13).

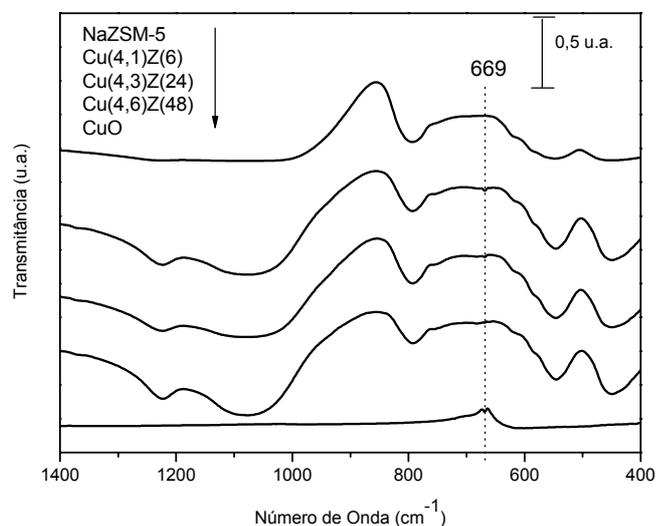


Figura 4.16 – Espectros de FTIR dos catalisadores CuZSM-5, de uma amostra CuO de referência e da zeólita NaZSM-5 precursora.

### 4.3 – Catalisadores CoZSM-5

Na Tabela 4.10 são apresentadas as condições de preparação dos catalisadores CoZSM-5. Como mencionado, os catalisadores CoZSM-5, ao igual que os catalisadores CuZSM-5, foram preparados a partir de uma zeólita comercial, de forma a se obter catalisadores com diferentes teores de cobalto.

Tabela 4.9 – Condições de preparação dos catalisadores CoZSM-5 a 80°C.

Amostra	Trocas/ tempo (h)	pH <sup>a</sup>	
		i	f
Co(X)Z(48)	1/48	6,8	5,6
Co(X)Z(96)	2/48	6,3	5,5 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> pH medido no início (i) e no final (f) da troca iônica;

<sup>b</sup> pH medido no início e no final da segunda troca iônica.

Similar à preparação dos catalisadores CuZSM-5, durante o processo de troca iônica ocorreu uma diminuição do pH a qual foi atribuída à formação de espécies  $(CoOH)^+$  muito estáveis (vide seção 2.5) ou à precipitação de  $Co(OH)_2$  tornando a solução mais ácida. Essas espécies após aquecimento podem ser convertidas em espécies oxidas segundo as equações 4.4 e 4.5 (ARMOR, 1995):



#### 4.3.1 – Análise Química

O teor de Co nos catalisadores CoZSM-5 após o processo de troca iônica e ativação encontra-se na Tabela 4.10. O valor da relação Co/Al calculada a partir dos dados de EAA, também se encontra nessa Tabela.

Tabela 4.10 - Teor de cobalto e relação Co/Al para catalisadores os CoZSM-5.

<b>Amostra</b>	<b>Co/Al<sup>a</sup></b>	<b>%Co (m/m)<sup>b</sup></b>
Co(4,9)Z(48)	0,68	4,9
Co(6,8)Z(96)	0,96	6,8

<sup>a</sup> relação molar obtida por EAA

<sup>b</sup> teor de metal na amostra obtido por EAA

Da Tabela 4.10 observa-se que o teor de Co no sólido (%Co) aumentou com o aumento do número de trocas iônicas e que a relação Co/Al para as duas amostras resultou superior a 0,5.

Se a carga negativa da estrutura da zeólita estivesse sendo compensada somente por espécies  $\text{Co}^{2+}$ , a relação Co/Al na situação de troca total deveria ser igual a 0,5 e, como as amostras CoZSM-5 apresentaram valores dessa relação superiores a esse valor, conclui-se que há no sólido outras espécies de cobalto como óxidos precipitados ou oxocátions  $(\text{Co-O-Co})^{2+}$ . Os catalisadores CoZSM-5 calcinados, com altos teores de metal (Co/Al > 0,5), apresentam espécies  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $(\text{Co-O-Co})^{2+}$ , além das espécies  $\text{Co}^{2+}$  isoladas (FIERRO et al., 1996) (vide seção 2.5).

#### 4.3.2 – Redução com $H_2$ a Temperatura Programada (RTP- $H_2$ )

Na Figura 4.17 são apresentados os perfis de RTP- $H_2$  dos catalisadores CoZSM-5. Observa-se que ambas as amostras possuem três picos de redução, sendo o último bastante mais pronunciado. As temperaturas de máximo desses picos encontram-se na Tabela 4.11.

Segundo PIETERSE et al. (2002), o terceiro pico (o mais pronunciado), para ambas as amostras de catalisadores CoZSM-5 pode ser atribuído à redução de íons  $Co^{2+}$  a  $Co^0$  em sítios de compensação de carga na zeólita.

JONG e CHENG (1995) obtiveram resultados semelhantes e observaram que o pico de redução mais pronunciado em suas amostras de CoZSM-5 estendeu-se de  $720^{\circ}C$  até  $840^{\circ}C$ , podendo ser atribuído à redução de  $Co^{2+}$  ou à redução de silicato de cobalto, já que silicato de cobalto requer uma temperatura para se reduzir superior a  $700^{\circ}C$ .

Segundo JONG e CHENG (1995), o primeiro e segundo picos que aparece nos perfis de RTP- $H_2$ , dos dois catalisadores CoZSM-5 estudados, correspondem à redução de óxido de cobalto na forma  $Co_3O_4$  ( $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ ) e óxido de cobalto na forma  $CoO$  ( $CoO \rightarrow Co^0$ ), respectivamente.

CRUZ et al. (1998) estudaram os perfis de redução de catalisadores CoZSM-5, preparados por troca iônica em solução aquosa, pré-tratados sob fluxo de nitrogênio e sob fluxo de ar. Eles observaram que os tratados em atmosfera de  $N_2$  apresentaram apenas um pico de

redução em 720°C atribuído à redução dos íons  $\text{Co}^{2+}$  em sítios de compensação de carga e que, os tratados com fluxo de ar apresentaram, além desse pico, um novo pico em 610°C atribuído a espécies de óxido de cobalto finamente dispersas nos canais da zeólita ( $\text{CoO}$ ). Essas espécies, como mencionado, são formadas durante o pré-tratamento oxidativo.

No presente trabalho, pelos resultados de TPR, verifica-se que, depositados nos canais e na superfície externa dos cristais zeolíticos, além de  $\text{CoO}$ , (segundo pico de redução – Tabela 4.11), encontra-se  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (primeiro pico de redução – Tabela 4.11), o qual forma-se pela oxidação do  $\text{Co}^{2+}$  durante o tratamento térmico na presença de ar.

BATISTA et al. (2003) em seu estudo sobre a redução de catalisadores  $\text{CoZSM-5}$ , também realizaram uma análise de RTP- $\text{H}_2$  com uma amostra  $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{NaZSM-5}$  e observaram a presença de um pico intenso em 320°C representando a redução de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  a  $\text{Co}^0$ .

As reações de redução das espécies de Co existentes nos catalisadores  $\text{CoZSM-5}$  estão demonstradas abaixo:



\* Observação: a espécie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é um óxido formado por cobalto com dois diferentes estados de oxidação ( $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ).

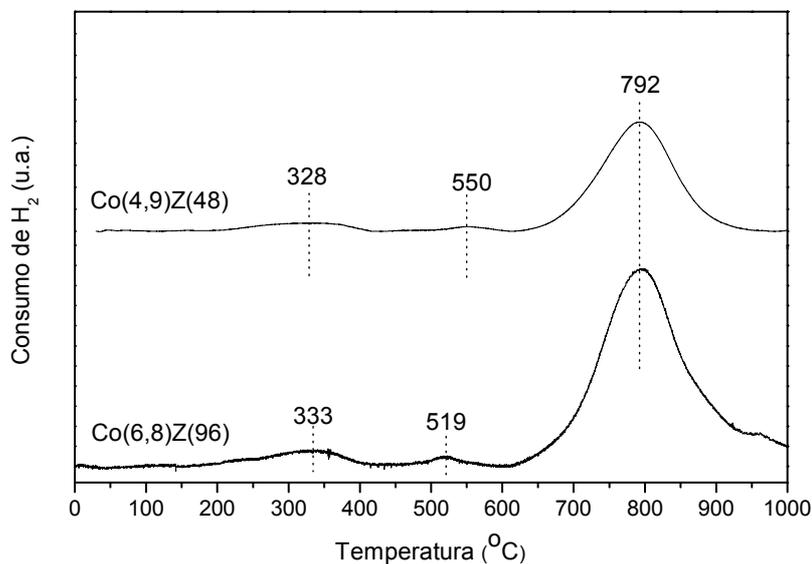


Figura 4.17 – Perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores CoZSM-5.

Tabela 4.11 – Temperatura de máximo dos picos de redução obtidos no RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores CoZSM-5, em °C.

Amostra	1º pico	2º pico	3º pico
Co(4,9)Z(48)	328	550	792
Co(6,8)Z(96)	333	519	792

#### 4.3.3 – Espectroscopia no Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa (DRS-UV<sub>VIS</sub>)

As análises por espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta visível foram realizadas para as amostras CoZSM-5 sob fluxo de ar a 500°C por 1 hora. Na Figura 4.18 são apresentados os respectivos

espectros e na Tabela 4.12 encontram-se as bandas características observadas.

Os dois catalisadores CoZSM-5 analisados apresentam bandas em torno de 230 e entre 255 e 270 nm atribuídas a transições eletrônicas da estrutura da zeólita (SANTOS, 2000) e íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica (NIGRO et al., 2001), respectivamente. A banda entre 384 e 394 nm, que aparece em ambas as amostras, representa íons  $\text{Co}^{3+}$  coordenados octaédricamente em  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (IMAI et al., 2005 e CRUZ et al., 1998).

De acordo com IMAI et al. (2005), íons  $\text{Co}^{2+}$  em coordenação tetraédrica com átomos de oxigênio apresentam uma banda em torno de 600-700 nm.

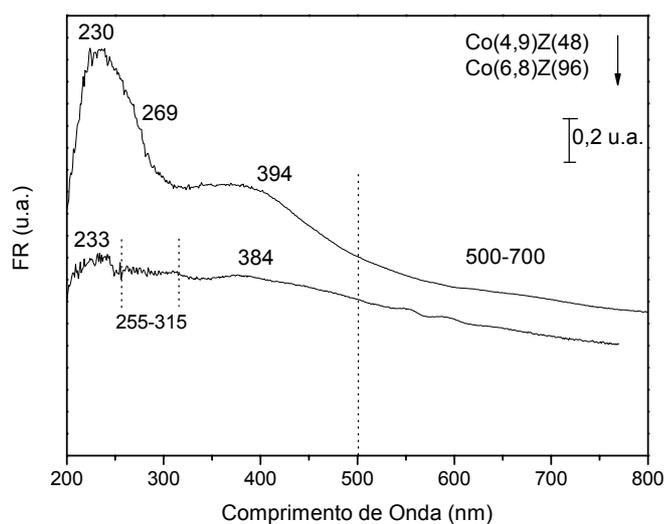


Figura 4.18 – Espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores CoZSM-5.

Tabela 4.12 – Posição das bandas observadas nos espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores CoZSM-5, em nm

<b>Amostra</b>	<b>1ª Banda</b>	<b>2ª Banda</b>	<b>3ª Banda</b>	<b>4ª Banda</b>
Co(4,9)Z(48)	230	269	394	500-700
Co(6,8)Z(96)	233	255-315	384	500-700

#### 4.3.4 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.19 são apresentados os espectros de FTIR das amostras CoZSM-5, da amostra precursora NaZSM-5 e de uma amostra de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (referência). Semelhante ao observado para as zeólitas precursoras e para as amostras CuZSM-5, nos espectros das amostras CoZSM-5 surgem bandas correspondentes às vibrações típicas da estrutura da zeólita (Tabela 4.4). Entretanto, nos espectros das amostras CoZSM-5 e da amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é possível observar uma banda em 665 cm<sup>-1</sup> não observada no espectro da amostra NaZSM-5. Essa banda é característica de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A baixa intensidade dessa banda observada nas amostras CoZSM-5 se justifica pelo baixo teor desse óxido nas amostras (vide Figura 4.17, seção 4.3.2).

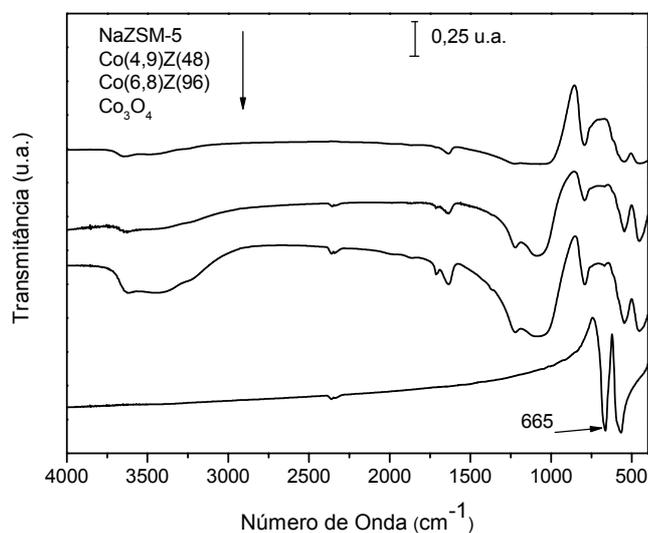


Figura 4.19 – Espectros de FTIR dos catalisadores CoZSM-5, de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (referência) e da zeólita precursora NaZSM-5.

#### 4.4 – Catalisadores FeZSM-5

Como descrito no Capítulo III (seção 3.1.2), a zeólita precursora utilizada na preparação dos catalisadores FeZSM-5 foi a FeHZSM-5 (ALSI-PENTA FE-SH-27 ; Si/Al = 11,5). Essa zeólita foi submetida à troca iônica em solução contendo HCl, resultando em catalisadores com diferentes teores de ferro. Nesse meio, então, ocorre a substituição de espécies de Fe catiônico por H<sup>+</sup>, com a conseqüente acidificação da zeólita (aumento da quantidade de H<sup>+</sup> em sítios de compensação de carga).

Na Tabela 4.13 são apresentadas as condições de preparação dos catalisadores FeZSM-5 e o pH da solução ao início e ao final da troca iônica.

Considerando-se que o pH da solução de HCl utilizada para realizar a troca iônica foi igual a 0,55, verifica-se da Tabela 4.13 que logo no início da primeira troca ocorre uma variação rápida do pH, aumentando para 1,3. Esse aumento se justifica pelo consumo de íons  $H^+$ , os que passam a ocupar posições de intercâmbio na zeólita e a solução, portanto, fica menos ácida. No caso do segundo catalisador FeZSM-5 preparado, verifica-se que o pH da solução inicial (0,55) após a troca, praticamente não se altera, concluindo-se que não houve troca dos íons  $Fe^{3+}$  pelos íons  $H^+$  da solução. Esse comportamento pode ser comprovado pelos resultados de análise química (Tabela 4.14, seção 4.4.2), os quais mostraram para o catalisador obtido após a primeira troca sofre uma redução no teor de Fe de 65 %, enquanto que para o catalisador obtido após a segunda troca, esse teor praticamente não se alterou.

Tabela 4.13 – Condições de preparação dos catalisadores FeZSM-5 a 25°C.

Amostra	Trocas/ tempo (h)	pH <sup>a</sup>	
		i	f
FeZ(24)	1/24	1,3	1,2
FeZ(48)	2/24	0,56	0,55 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> pH medido no início (i) e no final (f) da troca iônica (pH da solução inicial foi 0,55);

<sup>b</sup> pH medido no início e no final da segunda troca iônica.

#### 4.4.1 – Difração de Raios-X

Os catalisadores FeZSM-5 foram caracterizados por difração de raios-X e os difratogramas encontram-se nas Figuras 4.20 e 4.21.

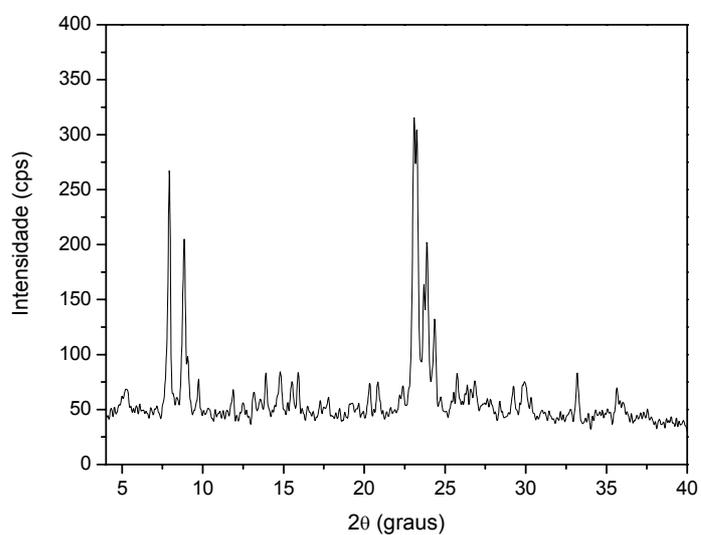


Figura 4.20 – Difratograma do catalisador FeZ(24).

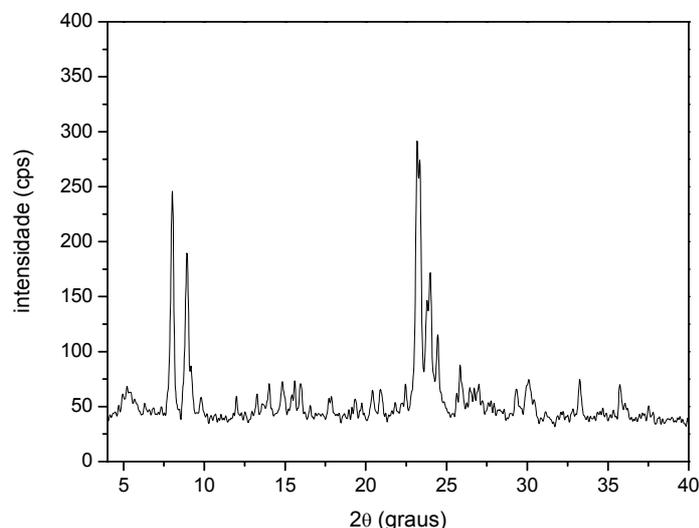


Figura 4.21 – Difratograma do catalisador FeZ(48).

A partir das Figuras 4.2, 4.20 e 4.21, verifica-se a zeólita precursora FeHZSM-5, com maior teor de ferro que os catalisadores FeZSM-5 (Tabelas 4.1 e 4.15), apresentou picos em  $2\theta = 20-25^\circ$  com menor intensidade que os verificados nos difratogramas dos catalisadores FeZSM-5. Isto é devido, como já comentado na seção 4.1.2, ao fato do ferro apresentar um alto coeficiente de absorção de raios-X.

Observa-se também, nas Figuras 4.2, 4.20 e 4.21, que os catalisadores FeZSM-5 preparados apresentaram picos em  $2\theta = 5-10^\circ$  em seus difratogramas, os que não foram observados no difratograma da zeólita FeHZSM-5. A melhor resolução dos picos de difração das amostras após a troca iônica é resultado do tratamento ácido, o qual, além de diminuir o teor de ferro, deve ter lixiviado material extraestrutural.

**4.4.2 - Análise Química**

Os teores de metal nas amostras FeZSM-5, assim como os valores da relação Fe/Al para as mesmas, obtidos por Espectrofotometria de Absorção Atômica, encontram-se na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Teor de ferro e relação Fe/Al para os catalisadores FeZSM-5

<b>Amostra</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Fe/Al<sup>a</sup></b>	<b>%Fe (m/m)<sup>b</sup></b>
FeZ(24)	Fe(4,1)Z(24)	0,59	4,1
FeZ(48)	Fe(4,2)Z(48)	0,60	4,2

<sup>a</sup> relação molar obtida por EAA;

<sup>b</sup> teor de metal na amostra obtido por EAA.

O valor da relação Fe/Al para o caso de que apenas espécies Fe<sup>3+</sup> estejam compensando carga na zeólita seria igual a 0,33 (1 íon Fe<sup>3+</sup> compensa 3 cargas negativas da estrutura). Como se observa na Tabela 4.14, para ambos catalisadores essa relação foi superior a 0,33, o que significa que outras espécies de ferro devem estar compensando carga na zeólita ou estar presentes como espécies precipitadas.

De acordo com CHEN et al. (2000) , LEE e RHEE (1999) e LOBREE et al. (1999), as espécies de ferro que podem ser compensadoras de carga na zeólita são: FeO<sup>+</sup>, (HO-Fe-O-Fe-OH)<sup>2+</sup>, FeCl<sub>x</sub><sup>+</sup> e Fe(OH)<sub>x</sub><sup>+</sup>.

Como era de esperar, através dos valores de % Fe (m/m) das amostras contendo ferro (Tabelas 4.1 e 4.14) verifica-se que a zeólita precursora FeHZSM-5 apresenta um teor de Fe (Figura 4.1) bem superior ao observado para outras duas amostras FeZSM-5 preparadas a partir dela (Tabela 4.14). Esse fato se explica pela retirada de ferro presente em sítios de intercâmbio da zeólita pela troca iônica e, também, da lixiviação de espécies de ferro precipitadas pela ação do HCl.

Na Tabela 4.14 observa-se, também, que a segunda amostra FeZSM-5 preparada, a FeZ(48), não apresentou, em relação à FeZ(24), diminuição no teor de Fe, demonstrando que esse meio não foi eficiente para uma remoção maior de desse elemento no sólido.

#### *4.4.3 – Redução com H<sub>2</sub> a Temperatura Programada (RTP-H<sub>2</sub>)*

Na Figura 4.22 são apresentados os perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores FeZSM-5.

As amostras FeZSM-5 apresentaram cinco picos em seus perfis de redução. Na Tabela 4.15 encontram-se as temperaturas de máximo desses picos e o valor calculado da razão H<sub>2</sub>/Fe.

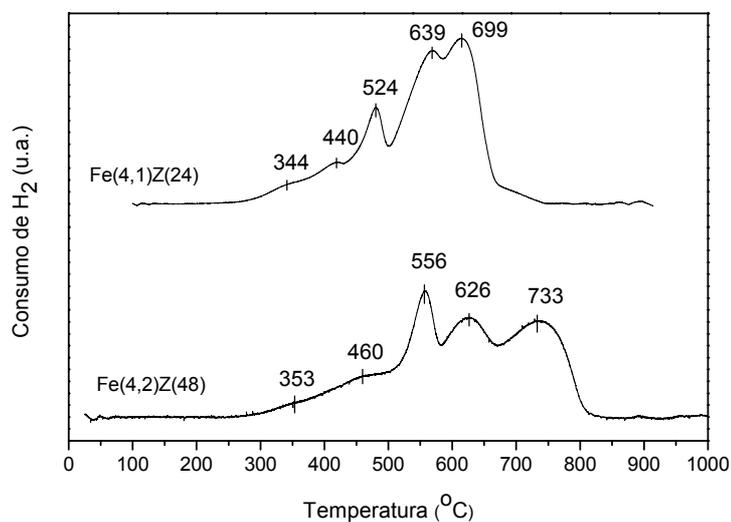


Figura 4.22 – Perfis de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores FeZSM-5

Tabela 4.15 – Posição aproximada da temperatura de máximo dos picos de redução obtidos no RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores FeZSM-5.

Amostra	1º pico	2º pico	3º pico	4º pico	5º pico	H <sub>2</sub> /Fe <sup>b</sup>
Fe(4,1)Z(24)	344	444	524	639	699	0,90
Fe(4,2)Z(48)	353	460	556	626	733	0,52

Os catalisadores FeZSM-5 apresentaram perfis de redução semelhantes ao apresentado pela zeólita FeHZSM-5 (vide seção 4.1.4) e, os valores da relação H<sub>2</sub>/Fe para ambos os catalisadores preparados resultou superior a 0,5 que, segundo BRINK et al. (2001) indica a presença de óxidos além do Fe<sup>3+</sup> em sítios de intercâmbio.

O catalisador Fe(4,1)Z(24) apresentou o valor de H<sub>2</sub>/Fe próximo de 1, o que significa uma proximidade da condição 50-50 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sup>3+</sup>

compensando carga (BRINK et al., 2001). Já o catalisador Fe(4,2)Z(48) apresentou essa relação igual a 0,52, o que significa que há óxidos sobre o sólido mas a maioria das espécies está sob a forma de  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios de compensação de carga (vide seção 4.1.4).

#### 4.4.4 – Espectroscopia no Ultravioleta por Reflectância Difusa (DRS- $UV_{\text{VIS}}$ )

Na Figura 4.23 são apresentados os espectros de DRS- $UV_{\text{VIS}}$  das amostras FeZSM-5 e na Tabela 4.16 estão listadas as bandas características das mesmas.

Através da Figura 4.23, nota-se que as amostras FeZSM-5 apresentaram bandas entre 225 e 274 nm que são representativas da relação com o suporte e da transição de carga do ligante para o metal ( $\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ), respectivamente.

VILLA et al. (2004) realizou a análise de DRS- $UV_{\text{VIS}}$  de catalisadores FeZSM-5 e também observou em seus espectros a existência de uma banda entre (200-350 nm) a qual foi atribuído à transição de carga do ligante para o metal ( $\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ).

A banda surgida em torno de 345nm para ambas as amostras FeZSM-5, é atribuída, segundo IMAI et al. (2005), à presença de FeO.

A última banda, em torno de 550 nm, observada nos espectros das duas amostras corresponde à espécie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (IMAI et al., 2005).

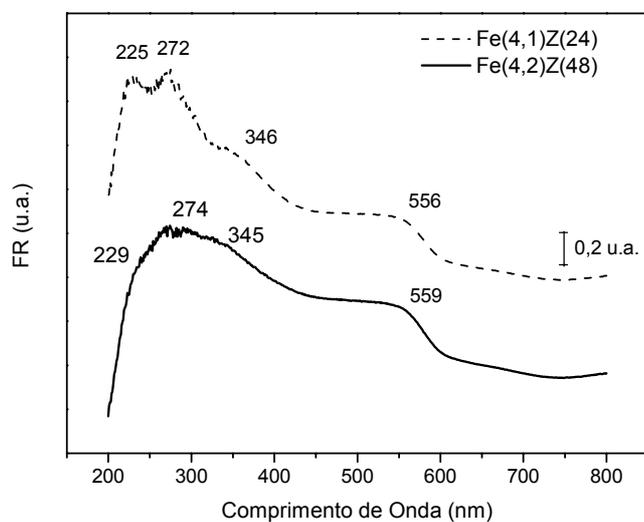


Figura 4.23 – Espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores FeZSM-5.

Tabela 4.16 – Posição das bandas (nm) observadas nos espectros de DRS-UV<sub>vis</sub> dos catalisadores FeZSM-5.

Amostra	1ª Banda	2ª Banda	3ª Banda	4ª Banda
Fe(4,1)Z(24)	225	272	346	556
Fe(4,2)Z(48)	229	274	345	559

#### 4.4.5 – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.24 são apresentados os espectros de FTIR das amostras FeZSM-5, da amostra de zeólita precursora FeHZSM-5 e de uma amostra Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As bandas listadas na Tabela 4.4, relacionadas com a estrutura da zeólita, também foram observadas nos espectros das amostras FeZSM-5 e FeHZSM-5.

A banda em  $914\text{ cm}^{-1}$  observada no espectro da amostra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , assim como para a zeólita precursora FeHZSM-5, também não foi observada nos espectros das amostras FeZSM-5. Apesar das amostras FeZSM-5 e a zeólita FeHZSM-5 apresentarem a espécie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (resultados de RTP- $\text{H}_2$  e DRS-UV<sub>VIS</sub>), não foi possível detectar a banda característica do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  devido à dificuldade de detecção por infravermelho das vibrações de espécies que não fazem parte da estrutura, ou que estão dispersas na superfície ou nos canais da zeólita com baixo teor.

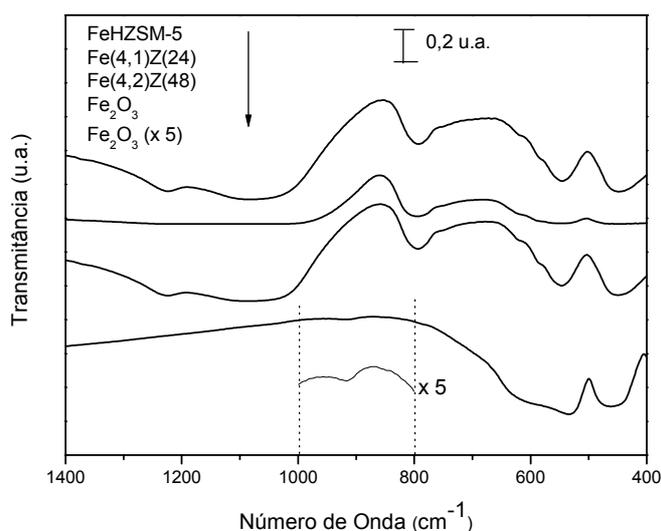


Figura 4.24 – Espectros de FTIR dos catalisadores FeZSM-5, da zeólita precursora FeHZSM-5 e de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (referência).

## **4.5 – Avaliação Catalítica**

A avaliação dos catalisadores CuZSM-5, CoZSM-5 e FeZSM-5 foi realizada através das reações de redução catalítica seletiva de NO com propano ou metano em atmosfera oxidante na presença e na ausência de vapor de água.

### *4.5.1 – Ausência de Vapor de Água*

Os catalisadores CuZSM-5 e FeZSM-5 foram avaliados na redução de NO a N<sub>2</sub> com propano como agente redutor, enquanto que no teste dos catalisadores CoZSM-5 foi utilizado metano.

As condições de reação encontram-se especificadas na seção 3.3.1 e a linha de testes catalíticos está esquematizada na Figura 3.1.

#### **4.5.1.1 – Catalisadores CuZSM-5**

Na Figura 4.25 são mostradas as curvas de conversão de NO a N<sub>2</sub> e as curvas de conversão de propano em função da temperatura, para os catalisadores CuZSM-5 contendo diferentes teores de cobre e mesma razão Si/Al = 11,5. Na Tabela 4.17 encontram-se os valores máximos de conversão de NO e de propano (500°C).

A escolha do propano como agente redutor para a reação de redução de NO a  $N_2$  sobre catalisadores CuZSM-5 baseou-se no estudo de SHICHI et al. (2001) (vide seção 2.2.5.1).

Confirmando os resultados de SHICHI et al. (2001), PEGUIN (2002) em testes de redução de NO a  $N_2$  utilizando catalisadores CuZSM-5 e metano ou propano como hidrocarbonetos redutores, observou a baixa atividade dos catalisadores CuZSM-5 com metano, ao contrário do desempenho catalítico apresentado quando se empregou propano. A baixa atividade catalítica dos catalisadores CuZSM-5 na presença de metano foi relacionada à alta energia necessária para a ruptura da ligação C-H (ADELMAN et al., 1996), a qual não é diminuída no processo catalítico envolvendo esse tipo de catalisador.

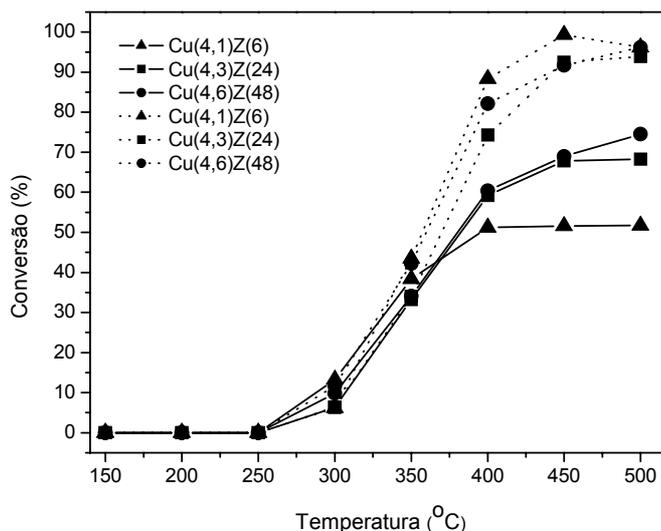


Figura 4.25 – Conversão de NO a  $N_2$  (linhas cheias) e conversão de propano (linhas pontilhadas) em função da temperatura sobre catalisadores CuZSM-5.

Tabela 4.17 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (%) e conversão de propano (%) sobre catalisadores CuZSM-5, na temperatura de 500°C.

<b>Amostra</b>	<b>Conversão de NO a N<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Conversão de Propano (%)</b>
Cu(4,1)Z(6)	51,7	96,2
Cu(4,3)Z(24)	68,3	93,9
Cu(4,6)Z(48)	74,5	96,2

Através da Figura 4.25 nota-se que os catalisadores são altamente ativos na redução de NO a N<sub>2</sub>, sendo que o teor de cobre no catalisador tem influência na conversão de NO, ou seja, o catalisador com maior teor de cobre (vide Tabela 4.6) apresentou maior conversão. Conforme resultados de RTP-H<sub>2</sub>, esses catalisadores apresentaram a maior parte dos átomos de cobre como espécies Cu<sup>2+</sup> localizadas em sítios de compensação de carga da zeólita que, segundo BATISTA (2002) são responsáveis pela atividade catalítica.

Como se verifica da Figura 4.25, o outro fator que influencia na conversão do NO a N<sub>2</sub> é a temperatura, observando-se um aumento na conversão com o aumento da temperatura. Entretanto, a partir de 400°C, ocorre uma queda na taxa de aumento da conversão (menor aumento relativo), devido à diminuição da concentração de hidrocarboneto que começa a ser mais consumido na reação de oxidação. Outro fator relacionado com a queda da conversão de NO é a diminuição da adsorção de NO com o aumento da temperatura e dessa maneira não participando do processo catalítico (PEGUIN, 2002).

Pela Figura 4.25 nota-se que, paralelo à redução do NO, ocorre a oxidação do propano. Ambas as reações começam a ocorrer com maior intensidade a partir de 300°C. Para temperaturas próximas a 450°C observa-se que a conversão de propano atinge valores próximos a 100%.

#### 4.5.1.2 – Catalisadores CoZSM-5

Para a redução de NO empregando catalisadores CoZSM-5 optou-se pelo uso do metano pois, de acordo com o estudo de PEGUIN (2002), esse hidrocarboneto apresentou-se mais ativo. PEGUIN (2002) empregou metano e propano na redução do NO a N<sub>2</sub> e observou que nas mesmas condições de reação, o metano proporcionou maiores níveis de conversão para o NO.

ADELMAN et al. (1996) observaram que diferentes tipos de complexos de óxido de nitrogênio adsorvidos (NO<sub>y</sub>) poderiam ser formados nos catalisadores CoZSM-5 quando os mesmos são expostos a misturas de NO e O<sub>2</sub>. Esses catalisadores podem formar complexos nitro ou nitrito, com predominância para os complexos Co<sup>2+</sup>/ONO. Nos testes catalíticos realizados pelos autores, somente espécies ONO sobre CoZSM-5 reagem com metano.

A Figura 4.26 mostra a conversão do NO a N<sub>2</sub> e a oxidação do metano em função da temperatura sobre catalisadores CoZSM-5 com diferentes teores de cobalto. Na Tabela 4.18 são encontrados valores específicos de conversão para as temperaturas de 450 e 500°C.

Através da Figura 4.26 observa-se que a conversão de NO a N<sub>2</sub> sofreu um ligeiro aumento com o aumento do teor de metal no sólido.

Como se observa da Figura 4.26, a conversão do NO a N<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, para este tipo de catalisador a redução do NO começa a ser significativa somente para temperaturas maiores que 400°C.

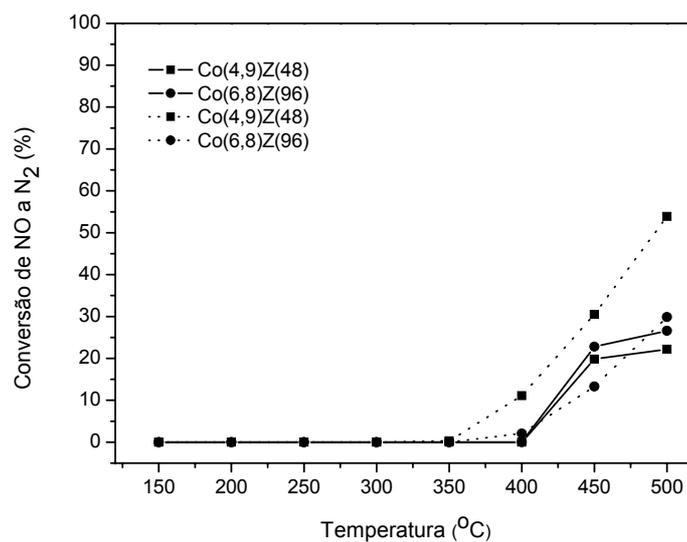


Figura 4.26 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (linhas cheias) e conversão de metano (linhas pontilhadas) em função da temperatura sobre catalisadores CoZSM-5.

Tabela 4.18 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de metano (%) sobre catalisadores CoZSM-5

<b>Amostra</b>	<b>Conversão NO a N<sub>2</sub> (%)</b>		<b>Conversão de Metano (%)</b>	
	<b>450°C</b>	<b>500°C</b>	<b>450°C</b>	<b>500°C</b>
Co(4,9)Z(48)	19,8	22,2	30,5	53,9
Co(6,8)Z(96)	22,8	26,6	13,3	29,9

A oxidação do metano (Tabela 4.18) sofre um acréscimo pronunciado a partir de 450°C. Esse fato provoca uma diminuição da taxa de aumento de conversão de NO, que também é influenciada, como já explicado anteriormente, pela diminuição da adsorção de NO com o aumento da temperatura.

#### 4.5.1.3 – Catalisadores FeZSM-5

Na Figura 4.27 são apresentadas a redução de NO a N<sub>2</sub> na presença de propano e a oxidação desse hidrocarboneto sobre catalisadores FeZSM-5 com diferentes teores de metal. A redução do NO sobre a zeólita precursora FeHZSM-5 (calcinada) também é apresentada na Figura 4.27. Na Tabela 4.19 se apresentam os valores de conversão de NO e propano para as temperaturas de 400, 450 e 500°C.

Na Figura 4.27 nota-se que, assim como para os catalisadores CuZSM-5 e CoZSM-5, a conversão de NO aumenta com o aumento da temperatura, entretanto, ao contrário desses catalisadores, os

catalisadores contendo ferro começam a apresentar atividade a temperaturas mais baixas, fato esse de extrema relevância na expectativa de uso prático desse tipo de catalisador em sistemas de exaustão.

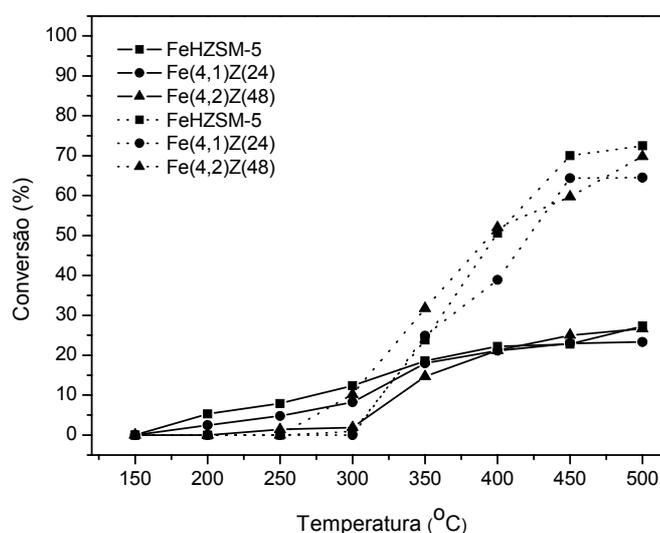


Figura 4.27 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> (linhas cheias) e conversão de propano (linhas pontilhadas) em função da temperatura sobre catalisadores FeZSM-5 e para a zeólita precursora FeHZSM-5.

Tabela 4.19 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de propano (%) sobre catalisadores FeZSM-5.

Amostra	Conversão NO a N <sub>2</sub> (%)			Conversão de Propano (%)		
	400°C	450°C	500°C	400°C	450°C	500°C
FeHZSM-5	22,2	22,8	27,3	50,6	70,0	72,5
Fe(4,1)Z(24)	21,1	23,0	23,3	38,9	64,4	64,5
Fe(4,2)Z(48)	21,2	25,0	26,6	52,0	59,7	69,8

Para os catalisadores FeZSM-5 estudados, em temperaturas superiores a 350°C, parece não haver influência do teor de metal sobre a conversão de NO. Isso, entretanto, pode ser consequência também da presença de óxidos, os quais podem estar limitando o acesso de reagentes ou obstruindo os sítios catiônicos de Fe<sup>3+</sup> responsáveis pela atividade catalítica (vide resultados de RTP-H<sub>2</sub> – item 4.4.3).

Assim como para os catalisadores CuZSM-5, nos catalisadores contendo ferro ocorre, a partir de 350°C, uma queda na taxa de aumento da conversão do NO (menor aumento relativo) e um aumento relativo da conversão do propano devido ao consumo desse hidrocarboneto na reação de oxidação.

Comparando-se as curvas de conversão do NO a N<sub>2</sub> para os catalisadores CuZSM-5 (Figura 4.25) e para os catalisadores FeZSM-5 (Figura 4.27), conclui-se que nas mesmas condições de reação, com teores de metal próximos (% m/m) e utilizando o mesmo agente redutor, os catalisadores CuZSM-5 são mais ativos pois apresentam quase o dobro da conversão do NO em temperaturas superiores a 300°C.

#### *4.5.2 – Presença de Vapor de Água*

Para fins comparativos, a redução de NO a N<sub>2</sub> em atmosfera oxidante sobre os catalisadores CuZSM-5, CoZSM-5 e FeZSM-5, foi realizada, também, na presença de vapor de água. As condições de reação foram descritas no item 3.3.1.

O teste catalítico foi realizado a 500°C em três etapas, primeiramente na ausência de água por 90 min, seguido pela reação com água por 90 minutos e finalmente na ausência de água por 30 min.

#### 4.5.2.1 – Catalisador CuZSM-5

Na Figura 4.28 pode-se observar a influência da presença de água na redução do NO com propano sobre o catalisador Cu(4,6)Z(48).

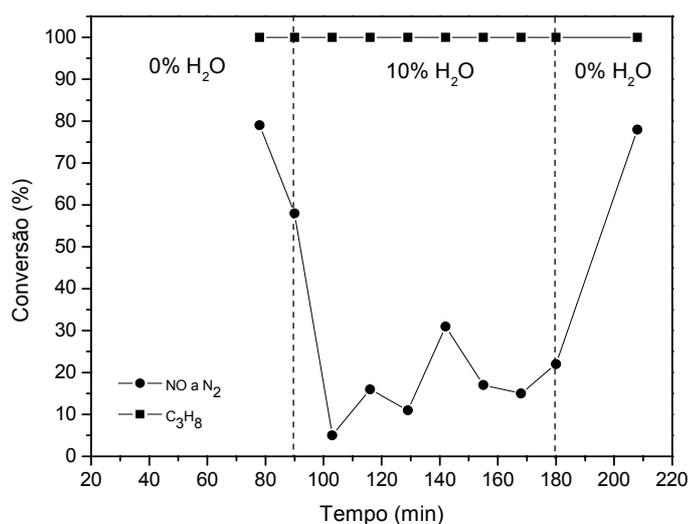


Figura 4.28 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de propano com 10% (V/V) de vapor de água sobre o catalisador Cu(4,6)Z(48).

Na Figura 4.28, verifica-se que a conversão de NO sofre uma forte diminuição na presença de vapor de água. Este fato ocorre devido à competitividade da molécula de água pelos sítios ativos da zeólita, ou seja, a água inibe a adsorção de NO nesses sítios (ARMOR, 1995). Além

disso, a desativação do catalisador CuZSM-5 na presença de água pode também estar associada à hidrólise das espécies  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu}_\alpha^{2+}$  e  $\text{Cu}_\beta^{2+}$ ) em  $(\text{CuOH})^+$  e esta espécie deve apresentar menor atividade para a redução do NO (BELL, 1997).

Segundo GÓMEZ et al. (2000), para testes com longo tempo de duração, ocorre a desativação irreversível dos catalisadores CuZSM-5 devido à desaluminização da estrutura da zeólita. Para testes com tempo curto, como é o caso do presente trabalho, há uma tendência de retorno aos valores iniciais de conversão de NO após a retirada da água da mistura de gases da alimentação.

Da Figura 4.28 observa-se, também, que os níveis de conversão de propano não foram modificados com a presença de água.

#### 4.5.2.2 – Catalisador CoZSM-5

O teste de redução do NO na presença de vapor de água foi realizado com a amostra Co(6,8)Z(96). Na Figura 4.29 são apresentadas as curvas de conversão de NO a  $\text{N}_2$  e as curvas de conversão do metano.

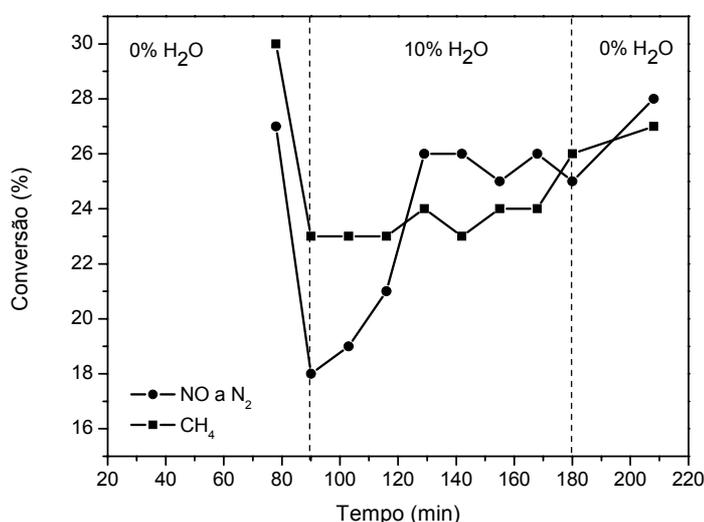


Figura 4.29 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de metano com 10% (V/V) de vapor de água sobre o catalisador Co(6,8)Z(96).

Através da Figura 4.29, nota-se que na presença de vapor de água a atividade do catalisador CoZSM-5 diminui significativamente. Entretanto, diferentemente do catalisador CuZSM-5, a queda relativa inicial no nível de conversão do NO com o catalisador contendo cobalto, é menos acentuada e esta tende a ser recuperada com o tempo, retornando a valores próximos da conversão inicial após a retirada desse composto.

Assim, como discutido para o catalisador CuZSM-5, a queda na conversão do NO na presença de água, considerando-se que não ocorre nenhuma mudança da estrutura da zeólita durante a reação (particularmente desaluminização), é causada pela adsorção competitiva de H<sub>2</sub>O e de NO sobre os sítios ativos dos metais de transição (ARMOR, 1995). A recuperação de atividade do catalisador com o tempo na

presença de água pode ser atribuída à mudança na distribuição e natureza das espécies catiônicas responsáveis pela atividade catalítica. Esse comportamento pode ser explicado a partir da seguinte seqüência de etapas:

- No início, com a alimentação da água, ocorre uma queda acentuada da atividade devido à adsorção competitiva de água nos sítios ativos;
- Posteriormente, ocorre a hidrólise dos cátions  $\text{Co}^{2+}$  e formação de espécies  $\text{Co}(\text{OH})^+$ , recuperando parcialmente a atividade;
- Por fim, com a retirada da água, ocorre a desidroxilação de cátions  $\text{Co}(\text{OH})^+$  para  $\text{Co}^{2+}$ , retornando a atividade a valores próximos do inicial.

#### 4.5.2.3 – Catalisador FeZSM-5

Na Figura 4.30 são apresentadas as curvas de conversão de NO a  $\text{N}_2$  e as curvas de conversão do propano na presença de 10% (V/V) de vapor de água. O catalisador escolhido para o teste com água foi o Fe(4,2)Z(48).

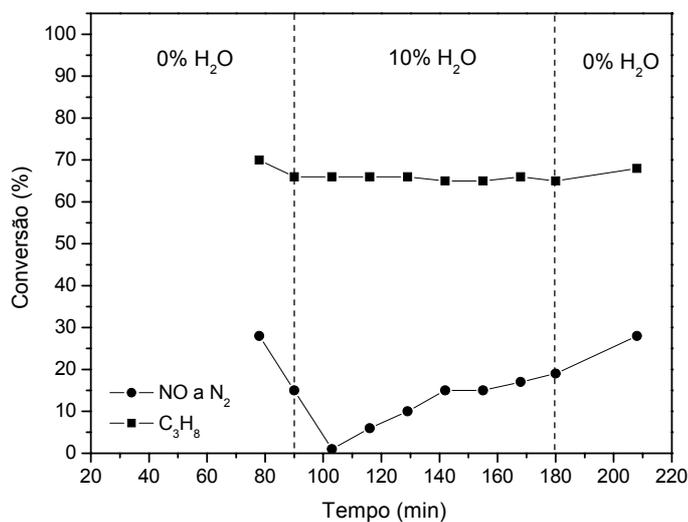


Figura 4.30 – Conversão de NO a N<sub>2</sub> e conversão de propano com 10% (V/V) de vapor de água sobre o catalisador Fe(4,2)Z(48).

Observa-se, através da Figura 4.30, que, após a introdução de vapor de água no sistema ocorre uma perda quase total de atividade do catalisador e, por conseguinte, a conversão de NO a N<sub>2</sub> acaba apresentando valores próximos de zero. Entretanto, a atividade do catalisador se recupera ao longo do tempo até valores próximos da inicial. A atividade volta completamente ao valor inicial após a retirada da água. Esse fenômeno pode ser explicado de forma similar ao comportamento do catalisador contendo cobalto, sendo que neste caso a presença de água pode levar, após à sua adsorção nos sítios ativos (com perda abrupta da atividade), à formação de espécies catiônicas do tipo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , a partir das quais a atividade é recuperada parcialmente. Essas espécies catiônicas após a retirada da água desidroxilam-se, retornando a atividade ao nível obtido na ausência desse composto.

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, nas condições experimentais utilizadas, pode-se concluir que:

1) Os catalisadores CuZSM-5 apresentaram dois tipos de cátions  $\text{Cu}^{2+}$  compensando carga na zeólita ( $\text{Cu}_\alpha^{2+}$  e  $\text{Cu}_\beta^{2+}$ ), que foram identificados por RTP- $\text{H}_2$ . Os cátions  $\text{Cu}_\alpha$  compensam a carga dos átomos mais afastados, normalmente observados em zeólitas com alta relação Si/Al, apresentando maior dificuldade de redução. Resultados de RTP- $\text{H}_2$  e FTIR, indicaram que o método de preparação conduziu a catalisadores CuZSM-5 contendo uma pequena quantidade de CuO. Esse óxido é formado durante o processo de ativação a partir da espécie  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gerada durante o processo de troca iônica.

2) Os catalisadores CoZSM-5 apresentaram, segundo resultados de RTP- $\text{H}_2$ , FTIR e DRS-UV<sub>VIS</sub>, cátions  $\text{Co}^{2+}$  compensando carga na zeólita e óxidos de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoO}$ ), em menor quantidade. Esses óxidos são formados pela oxidação de espécies de cobalto catiônicas durante a

ativação térmica ou a partir de hidróxido de cobalto precipitado durante a troca iônica.

3) Resultados de RTP-H<sub>2</sub> evidenciaram que os catalisadores FeZSM-5 apresentam altos teores de íons Fe<sup>3+</sup> compensando carga na zeólita (relação molar H<sub>2</sub>/Fe entre 0,5 e 1).

4) Na avaliação dos catalisadores para a redução do NO a N<sub>2</sub> na ausência de vapor de água de água na alimentação, pôde-se observar que os catalisadores FeZSM-5, apesar de não serem os mais ativos, apresentaram atividade para essa reação em temperaturas menores (a partir de 150°C). Dentre os catalisadores avaliados nestas condições operacionais, os catalisadores CuZSM-5 apresentaram as maiores conversões de NO a N<sub>2</sub> a temperaturas elevadas (> 400°C). Os catalisadores CoZSM-5 mostraram ainda a desvantagem de apresentar atividade somente em temperaturas superiores a 400°C.

5) Para a redução do NO na presença de vapor de água observou-se que o catalisador CuZSM-5 apresentou uma queda significativa da atividade, só recuperada após a retirada da água da mistura de gases de reação. Nos catalisadores CoZSM-5 e FeZSM-5, houve também uma queda importante da sua atividade com a adição de vapor de água, entretanto foi sendo recuperada parcialmente ao longo do tempo e, totalmente com a retirada da água.

*Referências Bibliográficas*

---

6) Dentre os catalisadores estudados, a performance dos catalisadores FeZSM-5 apresenta melhores expectativas para o seu uso na redução de NO, pois, apesar de não apresentar altos níveis de conversão de NO, como os catalisadores CuZSM-5, ele mostrou atividade em temperaturas menores e, a desativação que sofre ao se aumentar a concentração de água é fortemente recuperada com o tempo.

## SUGESTÕES

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

- 1) Preparar catalisadores FeZSM-5 a partir da zeólita FeHZSM-5 utilizando na troca iônica soluções de HCl com diferentes concentrações. Caracterizar os sólidos obtidos por RTP-H<sub>2</sub> e por espectroscopia MOSSBAUER.
- 2) Estudar o desempenho dos catalisadores FeZSM-5 na redução de NO na presença de vapor de água para tempos longos de reação;
- 3) Estudar a redução do NO na presença de vapor de água sobre catalisadores bimetálicos do tipo metal/FeZSM-5.
- 4) Estudar o mecanismo e a cinética de redução do NO utilizando catalisadores FeZSM-5.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADELMAN, B. J.; BEUTEL, G. D.; SACHTLER, W. M. H. On the Mechanism of Selective NO<sub>x</sub> Reduction with Alkanes over Cu/ZSM-5. Applied Catalysis B: Environmental 11, L1-L9, 1996.
- ALVES, O. L. Caracterização de Catalisadores por UV-VIS DRS. Campinas, Unicamp, 2001, 22p.
- AMIRIDIS, M. D.; ZHANG, T.; FARRAUTO, R. J. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons. Applied Catalysis B: Environmental 10, 203-227, 1996.
- ARMOR, J. N. Environmental Catalysis. Applied Catalysis B: Environmental 1, 221-256, 1992.
- ARMOR, J. N. Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen: a Review. Catalysis Today 26, p. 147-158, 1995.
- BATISTA, M. S. Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5 – Avaliação na redução do NO a N<sub>2</sub> com hidrocarbonetos. São Carlos, UFSCar, 2002. 190p. (Doutorado).
- BELL, A. T. Experimental and Theoretical Studies of NO Decomposition and Reduction over Metal-Exchanged ZSM-5. Catalysis Today 38, 151-156, 1997.

*Referências Bibliográficas*

---

- BRINK, R. W.; BOONEVELD, S.; PELS, J. R.; BAKKER, D. F.; VERHAAK, M. J. F. M. Catalytic removal of N<sub>2</sub>O in model flue gases of a nitric acid plant using a promoted Fe zeolite. Applied Catalysis B: Environmental 32, 73-81, 2001.
- BUDI, P.; HOWE, R. F. Steam Deactivation of CoZSM-5 NO<sub>x</sub> Reduction Catalysts. Catalysis Today 38, 175-179, 1997.
- CARVALHO, M. C. N. A.; PASSOS, F. B.; SCHMAL, M. The Behavior of Cu/ZSM-5 in the Oxide and Reduced form in the Presence of NO and Methanol. Applied Catalysis A: General 193, 265-276, 2000.
- CENTI, G. e VAZZANA, F. Selective Catalytic Reduction of N<sub>2</sub>O in Industrial Emissions Containing O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>: Behavior of Fe/ZSM-5 Catalysts. Catalysis Today 53, 683-693, 1999.
- CHEN, H.; SACHTLER, W. Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO<sub>x</sub> reduction in the presence of water vapor. Catalysis Today 42, 78-83, 1998.
- CHEN, H.; VOSKOBOINIKOV, T.; SACHTLER, W. M. H. Reduction of NO<sub>x</sub> over Fe/ZSM-5 Catalysts: Adsorption Complexes and their Reactivity toward Hydrocarbons. Journal of Catalysis 180, 171-183, 1998.
- CHUNG, S. Y.; KIM, B. S.; HONG, S. B.; NAM, I.; KIM, Y. G. Effect of Si/Al Ratio of Mordenite and ZSM-5 type Zeolite Catalysts on Hydrothermal Stability for NO Reduction by Hydrocarbons. Studies in Surface Science and Catalysis 130, 1511-1516, 2000.
- CIAMBELLI, P.; CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. Potentialities and Limitations of Lean de-NO<sub>x</sub> Catalysts in Reducing Automotive Exhaust Emissions. Catalysis Today 59, 279-286, 2000.
- CRUZ, R.; MASCARENHAS, A.; ANDRADE, H. Co-ZSM-5 catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition. Applied Catalysis B: Environmental 18, 223-231, 1998.

*Referências Bibliográficas*

---

- CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. 3. Ed., Addison Wesley, Indiana, 1967.
- DEGOBERT, P. Automobiles and Pollution. Society of Automobile Engineers (SAE), 1995.
- DERISIO, J. C. Introdução ao Controle Ambiental. CETESB, 1992.
- DOSSI, C.; FUSI, A.; MORETTI, G.; RECCHIA, S. and PSARO, R. On the Role of Carbonaceous Material in the Reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^+$  in Cu-ZSM-5 Catalysts. Applied Catalysis A: General 188, 107-119, 1999.
- EE, J. D. Química Inorgânica-Não Tão Concisa. 4. ed. São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1996. 452p.
- FENG, X.; HALL, W. K. FeZSM-5: A Durable SCR Catalyst for  $\text{NO}_x$  Removal from Combustion Streams. Journal of Catalysis 166, 368-376, 1997.
- FIERRO, G.; EBERHARDT, M. A.; HOUALLA, M.; HERCULES, D. V.; HALL, W. K. Redox Chemistry of CoZSM-5 Zeolite. Journal of Physical Chemistry 100, 8468, 1996.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1987. 347p.
- FORZATTI, P.; BALLARDINI, D.; LORENZO, S. Preparation and Characterization of Extruded Monolithic Ceramic Catalysts. Catalysis Today 41, 87-94, 1998.
- FURUSAWA, T. ; SESHAN, K. ; MAISULS, E. ; LERCHER, J. A. ; LEFFERTS, L. ; AIKA, K. Selective Reduction of NO to nitrogen in the presence of oxygen. Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21<sup>st</sup> century – 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference, 329, 2001.

*Referências Bibliográficas*

---

- GIANNETTO, G. P. Zeólitas – Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Caracas, Ed. Inovación Tecnológica, 1990.
- GÓMEZ, S. A.; CAMPERO, A.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A.; FUENTES, G. A. Changes in  $\text{Cu}^{2+}$  Environment upon Wet Deactivation of Cu-ZSM-5 de $\text{NO}_x$  Catalysts. Applied Catalysis A: General 197, 157-164, 2000.
- GREENPEACE – Contaminação do Ar: São Paulo e Rio de Janeiro. Relatório do Monitoramento realizado pelo Airbus, Vol. 1, 1997
- HARRISON, R. M. Pollution: Causes, Effects and Control. 3. ed. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 1996. 480p.
- IMAI, H.; OGAWA, T.; SUGIMOTO, K.; KATAOKA, M.; TANAKA, Y.; ONO, T. Comparison of Activities in Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$  by  $\text{C}_3\text{H}_8$  over Co/MFI, Fe/MFI, and H/MFI Zeolite Catalysts. Applied Catalysis B: Environmental 55, 259-265, 2005.
- IWAMOTO, M.; HAMADA, H. Removal of Nitrogen Monoxide from Exhaust Gases through Novel Catalytic Processes. Catalysis Today 10, 57-71, 1991.
- JIMÉNEZ, B. I. M.; JENTYS, A.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. Structure-activity relations for Ni-containing zeolites during NO reduction. Journal of Catalysis 218, 348-353, 2003.
- JONG, S.; CHENG, S. Reduction behavior and catalytic properties of cobalt containing ZSM-5 zeolites. Applied Catalysis A: General 126, 51-66, 1995.
- LEE, H.; RHEE, H. Stability of Fe/ZSM-5 de- $\text{NO}_x$  catalyst: effects of iron loading and remaining Bronsted acid sites. Catalysis Letters 61, 71-76, 1999.
- LI, Y. ; ARMOR, J. N. Selective Catalytic Reduction of  $\text{NO}_x$  with Methane over Metal Exchanged Zeolites. Applied Catalysis B: Environmental v. 2, 239-256, 1993.

*Referências Bibliográficas*

---

- LI, Y.; BATTAVIO, P. J.; ARMOR, J. N. Effect of Water Vapor on the Selective Reduction of NO by Methane over Cobalt-Exchanged ZSM-5. Journal of Catalysis 142, 2, 561-571, 1993.
- LOBREE, L.; HWANG, I.; REIMER, J.; BELL, A. Investigations of the state of Fe in H-ZSM-5. Journal of Catalysis 186, 242-253, 1999.
- LORA, E. S. Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte. Brasília, DF: ANEEL, 2000.
- LOYOLA-CAMORIM, V. L. D. Espectroscopia RAMAN aplicada à Catálise. 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 2001.
- MACINTYRE, A. J. Ventilação Industrial e Controle da Poluição. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1990. 399p.
- MAKANSI, J. Special Report: Reducing NO<sub>x</sub> emissions from today's powerplants, Power, 11-28, 1993.
- MARTINS, R. L. Espectroscopia ao Infravermelho – Acidez de Catalisadores. 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, UFSCar/Cyted, 218-243, 2001.
- MONGKOLSIRI, N.; PRASERTHDAM, P.; SILVESTON, P. L.; HUDGINS, R. R. Transient Study of the Effect of Residual Cations in Cu/ZSM-5 for SCR of NO by Hydrocarbon. Chemical Engineering Science 55, 2249-2256, 2000.
- MONTEIRO, J. L. F. Introdução. 2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares. São Carlos, 1-16, 1995.
- NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M e MOULIJN, J. A. Diesel Particulate Emission Control (Review Article), Fuel Processing Technology 47 (1), p. 1-69, 1996.

- NEWTECHNOS CATALISADORES AUTOMOTIVOS Ltda. Jornal Informativo: Tirando a Ameaça do Ar, nº 1, Novembro, 1994.
- NIGRO, E.; TESTA, F.; AIELLO, P. L.; FONSECA, A.; OSZKO, A.; FEJES, P.; KUKOVECZ, A.; KIRICSI, I.; NAGY, J. B. Synthesis and Characterization of Co-containing Zeolites of MFI Structure. Studies in Surface Science and Catalysis 135, 04-P-18, 2001.
- OLIVEIRA, A; PERGHER, S; MACHADO, N; MORO, C; BALBICH, I. Cu suportado em zeólitas de diferentes estruturas para a reação de decomposição do NO. 12º Congresso Brasileiro de Catálise, 989-994, 2003.
- PÂRVULESCU, V.I. ; GRANGE, P. ; DELMON, B. Catalytic Removal of NO. Catalysis Today 46, 233-316, 1998.
- PEGUIN, R. Síntese e Caracterização de Catalisadores Cu e Co/ZSM-5 – Avaliação Catalítica na Redução de NO com Propano ou Metano. São Carlos, UFSCar, 2002. 136p. (Dissertação).
- PIETERSE, J.; BRINK, R.; BOONEVELD, S.; BRUJIN, F. Durability of ZSM-5-supported Co-Pd catalysts in the reduction of NO<sub>x</sub> with methane. Applied Catalysis B: Environmental 39, 167-179, 2002.
- PIETERSE, J. A. Z.; BRINK, R. W.; BOONEVELD, S.; BRUJIN, F. A. Influence of zeolite structure on the activity and durability of Co-Pd-zeolite catalysts in the reduction of NO<sub>x</sub> with methane. Applied Catalysis B: Environmental 46, 239-250, 2003.
- PRALIAUD, H.; MIKHAILENKO, S.; CHAJAR, Z.; PRIMET, M. Surface and Bulk Properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solids during Redox Treatments. Correlation with the Selective Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons. Applied Catalysis B: Environmental 16, 359-374, 1998.

*Referências Bibliográficas*

---

RAUSCHER, M; KESORE, K.;MÖNNIG, R.;SCHWIEGER, W.;TISSLER, A.; TUREK, T. Preparation of a Highly Active Fe-ZSM-5 Catalyst Through Solid-State Ion Exchange for the Decomposition of N<sub>2</sub>O. Applied Catalysis A: General 184, 249-256, 1999.

SAAVEDRA, A. . Difração de raios-X. 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, 111-127, 1995.

SAAVEDRA, A. Catalisadores e Difração de raios-X. 2º Curso Iberoamericano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 92-119, 2001.

SANTOS, C. Preparação e Caracterização de Catalisadores Cu e Co/ZSM-5 – Avaliação da Reação de Oxidação de Propano. São Carlos, UFSCar, 2000. 133p. (Dissertação).

SEYEDEYN-AZAD, F.; ZHANG, D. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide over Cu and Co Ion-exchanged ZSM-5 Zeolite: the Effect os SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio and Cation Loading. Catalysis Today 68, 161-171, 2001.

SHICADA, T.; FUJIMOTO, K.; KUNUGI, T.; TOMINAGA, H.; KANCKO, S.; KUBO, Y. (Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 91, 1981).

SHICHI, A.; KAWAMURA, A.; SATSUMA, A.; HATTORI, T. Effect of carbon number in hydrocarbon reductant on the selective catalytic reduction of NO over cation-exchanged MFI zeolites. Zeolites and Mesoporous Materials at the dawn of the 21<sup>st</sup> century - 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference 172, 2001.

SICA, A. M.; GIGOLA, C. Estúdio Comparativo de la Reducción de NO con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> sobre Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, 194-197, 2001.

SILVERSTEIN, R. M. ; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 1975. 340p.

*Referências Bibliográficas*

---

- SKOOG, D. A. Principles of Instrumental Analysis, 3. ed., Philadelphia, Saunders College Publishing, 1985. 879p.
- SMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente (Comitê Consultivo de Controle da Poluição do Sistema de Transportes do Estado de São Paulo). Diretrizes e Proposta Preliminar de Anteprojeto de Lei de Política de Controle da Poluição Veicular e Transporte Sustentável, Documento de Discussão Pública, São Paulo, 1997.
- STAKHEEV, A. Y.; LEE, C. W.; PARK, S. J.; CHONG, P. J. Selective catalytic reduction of NO with propane over CoZSM-5 containing alkaline earth cations. Applied Catalysis B: Environmental 9, 65-76, 1996.
- SZOSTAK, R. Molecular Sieves – Principles of Synthesis and Identification. New York: Ed. Van Nostrand Reinhold, 1989. 524p.
- TERAOKA, T.; TAI, C.; OGAWA, H.; FURUKAWA, H.; KAGAWA, S. Characterization and NO Decomposition Activity of Cu-MFI Zeolite in Relation to Redox Behavior. Applied Catalysis A: General 200, 167-176, 2000.
- TREACY, M. M. J ; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Elsevier, 4<sup>th</sup> Revised Edition, 2001.
- VILLA, A. L.; CARO, C. A.; CORREA, C. M. Cu- and Fe-ZSM-5 as Catalysts for Phenol Hydroxylation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 228, 233-240, 2005.
- WANG, X.; CHEN, H.; SACHTLER, W. Activity Catalytic Reduction of NOx by Hydrocarbons over Co/ZSM-5 Catalysts Prepared with Different Methods. Applied Catalysis B: Environmental 26, 227-239, 2000.
- WICHTERLOVÁ, B.; DEDECEK, J.; SOBALÍK, Z.; VONDROVÁ, A. and KLIER, K. On the Cu Site in ZSM-5 Active Decomposition of NO: Luminescence, FTIR Study, and Redox Properties. Journal of Catalysis 169, 194-202, 1997 b.

*Referências Bibliográficas*

---

WICHTERLOVÁ, B.; DEDECEK, J.; SOBALÍK, Z. Cu Ion Siting in Hight Silica Zeolites – Spectroscopy and Redox Properties. Catalysis Today 38, 199-203, 1997 a.

YAN, J. Y; LEI, G. D; SACHTLER, W. M. H. Desactivation of Cu/ZSM-5 Catalysts for Lean NO<sub>x</sub> Reduction: Characterization of Changes of Cu State and Zeolite Support. Journal of Catalysis 161, 43-54, 1996.