

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

HOMERO JACINTO SENA

**“Oxidação de Monóxido de Carbono Sobre Catalisadores à Base
de Ferro ou Manganês Suportados ou Trocados em Zeólitas H-
Mordenita ou Ce-Mordenita”**

Orientador: Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos – SP – Brasil

Fevereiro – 2015

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

HOMERO JACINTO SENA

**“Oxidação de Monóxido de Carbono Sobre Catalisadores à Base
de Ferro ou Manganês Suportados ou Trocados em Zeólitas H-
Mordenita ou Ce-Mordenita”**

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

São Carlos – SP – Brasil

Fevereiro – 2015

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

S474om Sena, Homero Jacinto.
Oxidação de monóxido de carbono sobre catalisadores à base de ferro ou manganês suportados ou trocados em zeólitas H-mordenita ou Ce-mordenita / Homero Jacinto Sena. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
85 f.

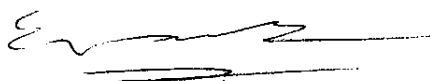
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Catálise heterogênea. 2. Mordenita. 3. Troca iônica. 4. Impregnação. 5. Oxidação de monóxido de carbono. I. Título.


CDD: 660.2844 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE HOMERO JACINTO SENA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 18 DE FEVEREIRO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
(Orientador), UFSCar



Edson Luiz Foletto
UFSM



João Batista Oliveira dos Santos
UFSCar

À minha família que sempre incentivou e deu apoio
e, especialmente, aos colegas e amigos que deixaram
essa fase da minha vida muito mais divertida

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ernesto A. Urquieta-González pela orientação, apoio no desenvolvimento da pesquisa e ensinamentos cruciais a essa conquista.

Aos professores Dr. Dilson Cardoso, Dr. José Antônio Silveira Gonçalves, Dr. Roberto de Campos Giordano, Dra. Mônica Lopes Aguiar pelas contribuições para minha formação.

Aos amigos do grupo de pesquisa em especial à Dra. Cristiane Alves Sierra Pereira, Dr. Alano Vieira da Silva Neto, MSc. William Nova Castelblanco, MSc. Thiago Lima, MSc. José Roberto da Silva Júnior e outros muitos amigos do LabCat e do DEQ UFSCar como um todo pelos conselhos, ajuda com análises e apoio.

Aos técnicos que muito auxiliaram na realização de análises necessárias à esse trabalho, em especial à MSc. Alexandra Gonçalves.

À todo o corpo administrativo do DEQ UFSCar, em especial à secretaria do LabCat Hérica, por sua eficiência e disposição em ajudar sempre que necessário.

Aos membros da banca examinadora Profa. Dra. Fátima Zotin – UERJ (qualificação), Dra. Cristiane Alves Sierra Pereira (qualificação), Prof. Dr. Edson Foletto – UFSM, Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos – UFSCar (defesa), pela disponibilidade em ler, avaliar e apresentar sugestões para o enriquecimento da pesquisa e dissertação.

À toda minha família, em especial meus pais, Sebastião Abreu P. de Sena e Maria Lúcia Jacinto Sena e minhas irmãs Aurea e Hortência pelo apoio, amor e carinho.

À todos os amigos que tive o prazer de conviver durante os dois anos em São Carlos e outros que, apesar da distância, ainda se fizeram presentes nessa conquista.

Ao DEQ e LabCat pela estrutura.

Ao DQ/UFSCar, LCE/UFSCAR e DQ/UFMG pela disponibilidade na realização de análises físico-químicas.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é uma das etapas mais importantes no refino de petróleo, sendo responsável pelo aumento do rendimento em frações leves, de maior valor agregado. Por outro lado, o FCC é responsável na refinaria por uma grande parcela das emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) e óxidos de enxofre (SO_x). O CO, em particular, na maioria das fontes poluidoras é eliminado via oxidação sobre catalisadores à base de metais nobres. Porém, o aumento na demanda desses metais e sua baixa disponibilidade criam um forte impacto no custo do processo, surgindo a necessidade de buscar catalisadores alternativos, com eficiência comparável e de menor custo. Assim, o objetivo deste trabalho foi preparar catalisadores à base de ferro ou manganês impregnados ou trocados em H-mordenita ou Ce-mordenita e avaliá-los entre 150 e 550 °C na oxidação de CO com oxigênio (O₂), na ausência ou presença de compostos interferentes à reação como vapor de água e dióxido de enxofre (SO₂). Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES), difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (DRS-UV-VIS), redução com H₂ à temperatura programada (RTP-H₂) e espectroscopia Mössbauer (MOSS). Os resultados mostraram que os procedimentos de preparação dos catalisadores, trocados ou suportados, foram eficientes, não se observando perda de cristalinidade da mordenita. Os catalisadores com óxidos de Fe ou Mn suportados na mordenita apresentaram um importante potencial para serem utilizados como catalisadores na oxidação de CO com O₂, contrário ao que ocorreu com cátions de Fe ou Mn em sítios de troca. Assim, nas condições operacionais utilizadas, os catalisadores Ce-MOR/Fe10, Ce-MOR/Mn5, Ce-MOR/Mn10 e H-MOR/Mn5 foram capazes de converter CO suficiente para produzir um efluente gasoso com teor menor que 500 ppm de CO, sendo essa a concentração limite permitida pela legislação que rege as emissões de unidades FCC. Os catalisadores impregnados com Fe e Mn, quando avaliados na presença de vapor de água e de SO₂, ocorreu perda da atividade, a que foi recuperada somente no caso do vapor de água.

Palavras-chave: Mordenita. Troca iônica. Impregnação. Ferro. Manganês. Cério. Oxidação de CO. FCC.

Abstract

The fluid catalytic cracking (FCC) is one of the most important process in the petroleum refining industry, being responsible for the increase of the yield of the most valuable light hydrocarbons. On the other hand, the FCC process generates big amounts of CO, NO_x and SO_x emissions. The CO emissions from the most of pollution sources are abatement using noble metal based catalysts. However, the growing demand and scarcity of those metals have caused an increase in the process cost and consequently promoting studies to find alternative catalysts with comparable efficiency and lower in cost. In this respect, the literature had presented interesting results with transitions metal catalysts. Thus, the objective of this work was to prepare exchanged or impregnated Fe or Mn on H-mordenite or Ce-mordenite, which were evaluated between 150 and 550 °C in the CO oxidation with O₂, in the presence or absence of interfering compounds (water steam or SO₂). The catalysts were characterized by ICP-OES, DRX, DRS-UV-VIS and Mössbauer spectroscopy. The results showed that the preparation procedures of the interchanged or impregnated Fe or Mn catalysts were adequate, and no mordenite crystallinity loss was observed. Contrary to the exchanged Fe or Mn based catalysts, those based on impregnated Fe or Mn oxides showed a important potential as catalysts in the CO oxidation with O₂. Then, in the applied operational conditions the Ce-MOR/Fe10, Ce-MOR/Mn5, Ce-MOR/Mn10 e H-MOR/Mn5 catalysts were able to produce an effluent with CO content lower than 500 ppm, which is the allowed limit by the environmental regulations related with FCC units. In the presence of water steam the evaluated Fe or Mn catalysts presented activity loss that was recovered after the elimination of that interfering from the feed. Nevertheless, in the presence of SO₂, the tested catalysts showed an irreversible and significantly activity loss.

Keywords: Mordenite. Ionic exchange. Impregnation. Iron. Manganese. Cerium. CO oxidation. FCC.

Lista de Figuras

Figura 2.1. a) Esquema de um catalisador automotivo; b) Catalisador de 3-vias automotivo.	18
Figura 2.2. Esquema de uma unidade FCC típica.	20
Figura 2.3. Conversão de CO durante sua oxidação com O ₂ , N ₂ O e NO sobre catalisadores com sítios de ferro compensando carga sobre: a) zeólita Y e b) mordenita.	23
Figura 2.4. Célula unitária destacando os anéis de 12 membros e de 8 membros da zeólita Mordenita.	28
Figura 2.5. Esquema do sistema de canais e poros da zeólita Mordenita. a) Sistema completo. b) Canais maiores. c) Canais menores. d) Cavidades.	29
Figura 4.1. Esquema da linha de oxidação do laboratório de reações especiais DEQ/UFSCar.	39
Figura 5.1. Difratoograma de raios-X de zeólitas mordenita com íons: a) Na ⁺ ; b) H ⁺ ; c) Fe ³⁺ ; d) Mn ²⁺ ; e) Ce ³⁺ .	43
Figura 5.2. Difratoograma de raios-X de catalisadores preparados via impregnação com sítios de Fe: a) H-MOR/Fe5; b) Ce-MOR/Fe5; c) Ce-MOR/Fe10.	46
Figura 5.3. Difratoograma dos catalisadores preparados via impregnação com sítios de Mn. a) H-MOR/Mn5. b) Ce-MOR/Mn5. c) Ce-MOR/Mn10.	48
Figura 5.4. Perfis de RTP-H ₂ dos óxidos mássicos e da zeólita mordenita com diferentes íons de compensação de carga: a) Fe; b) Mn; c) Ce.	50
Figura 5.5. Perfil de RTP-H ₂ do catalisador H-MOR/Fe5.	52
Figura 5.6. Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores Ce-MOR/Fe10 e Ce-MOR/Fe5.	53
Figura 5.7. Perfil de RTP-H ₂ do catalisador H-MOR/Mn5.	54
Figura 5.8. Perfis de RTP-H ₂ dos catalisadores a) Ce-MOR/Mn10 e b) Ce-MOR/Mn5.	54
Figura 5.9. Espectros de DRS UV-VIS dos suportes H-MOR e Ce-MOR e do óxido mássico CeO ₂ .	56
Figura 5.10. Espectros DRS-UV-VIS dos óxidos mássicos: a) Mn ₂ O ₃ e b) Fe ₂ O ₃ .	57
Figura 5.11. Espectros DRS-UV-VIS a) Catalisador Fe-MOR e do óxido de Fe mássico preparado; b) Catalisador Mn-MOR e do óxido de Mn mássico preparado.	57
Figura 5.12. Espectros DRS UV-VIS dos catalisadores com teor mássico de metal de 5%: a) com sítios de Fe; b) com sítios de Mn.	58

Figura 5.13. Espectros de espectroscopia Mössbauer dos catalisadores: a) H-MOR/Fe5; b) Ce-MOR/Fe5 e c) Ce-MOR/Fe10.	60
Figura 5.14. Conversão de CO da zeólita mordenita Na-MOR, Ce-MOR e H-MOR.....	64
Figura 5.15. Conversão de CO da zeólita mordenita Fe-MOR e Mn-MOR.	65
Figura 5.16. Conversão de CO sobre catalisadores: a) H-MOR/Fe5 e Ce-MOR/Fe5; b) H-MOR/Mn5 e Ce-MOR/Mn5. Comparados com o catalisador padrão de Ce-MOR/Pt0,5.....	66
Figura 5.17. Conversão de CO sobre os catalisadores: a) Ce-MOR/Fe5 e Ce-MOR/Fe10. b) Ce-MOR/Mn5 e Ce-MOR/Mn10. Comparados com o catalisador padrão de Ce-MOR/Pt0,5.	68
Figura 5.18. Teste de estabilidade catalítica na presença de interferentes, vapor d'água e SO ₂ (200ppm), do catalisador Ce-MOR/Mn10 - ciclos de 2h.	70
Figura 5.19. Teste de estabilidade catalítica em ciclos de 1 h na presença de interferentes, vapor d'água e SO ₂ (800 ppm) dos catalisadores: a) H-MOR/Fe5; b) H-MOR/Mn5; c) Ce-MOR/Fe5; d) Ce-MOR/Mn5.	71

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Média anual de preço de metais nobres em dólares americanos (US\$) por onça troy (oz) (31,10g) no mercado de Londres.	21
Tabela 2.2. Processos catalíticos em que zeólitas são aplicadas.	28
Tabela 4.1. Catalisadores preparados via impregnação úmida e massa dos sais de nitrato utilizadas na preparação.....	33
Tabela 4.2. Conjunto de catalisadores preparados destacando o suporte, o método de preparação e o teor metálico esperado.....	34
Tabela 4.3. Alimentação de interferentes durante os testes de estabilidade catalítica.	41
Tabela 5.1. Teor dos metais presente nos catalisadores, resultado da análise de ICP-IOS.....	42
Tabela 5.2. Consumo de H ₂ total considerando Fe ₂ O ₃ a Fe ⁰ e Mn ₂ O ₃ a MnO nos catalisadores preparados via impregnação.	55
Tabela 5.3. Resumo das caracterizações dos catalisadores com sítios de ferro.	62
Tabela 5.4. Resumo das caracterizações dos catalisadores com sítios de manganês.	63
Tabela 5.5. Fração volumétrica da alimentação da linha de oxidação de CO (à T = ambiente e P = 1 atm).	69
Tabela 5.6. Conversão dos catalisadores à 550°C sem interferentes e fração volumétrica do gás efluente do reator.....	69

Sumário

1	<i>Introdução</i>	14
2	<i>Revisão Bibliográfica</i>	16
2.1	Poluição atmosférica e o monóxido de carbono	16
2.2	Legislação ambiental Brasileira	17
2.3	Redução de emissões de monóxido de carbono	17
2.4	Craqueamento catalítico de frações petróleo – emissões gasosas	19
2.5	Oxidação de CO sobre catalisadores a base de metais de transição	21
2.6	Zeólitas	27
3	<i>Análise do Estado da Arte e Definição dos Objetivos</i>	30
4	<i>Materiais e Métodos</i>	31
4.1	Materiais	31
4.1.1	<u><i>Gases</i></u>	<u>31</u>
4.1.2	<u><i>Líquidos</i></u>	<u>31</u>
4.1.3	<u><i>Sólidos</i></u>	<u>31</u>
4.2	Preparação	32
4.2.1	<u><i>Suporte</i></u>	<u>32</u>
4.2.2	<u><i>Catalisadores Impregnados</i></u>	<u>32</u>
4.2.3	<u><i>Catalisadores com Sítios de Troca</i></u>	<u>33</u>
4.2.4	<u><i>Catalisadores preparados</i></u>	<u>34</u>
4.3	Caracterizações	35
4.3.1	<u><i>Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente</i></u> ..	<u>35</u>
4.3.2	<u><i>Difratometria de Raios-X</i></u>	<u>36</u>
4.3.3	<u><i>Redução com H₂ à Temperatura Programada</i></u>	<u>36</u>
4.3.4	<u><i>Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível</i></u> ..	<u>37</u>
4.3.5	<u><i>Espectroscopia Mössbauer</i></u>	<u>37</u>
4.3.6	<u><i>Avaliação da Atividade Catalítica</i></u>	<u>38</u>
4.3.7	<u><i>Avaliação de Estabilidade na Presença de Interferentes</i></u>	<u>40</u>

5	<i>Resultados e Discussão</i>	42
5.1	Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES)	42
5.2	Difratometria de Raios-X	43
5.2.1	<i>Mordenita após procedimento de troca iônica</i>	<i>43</i>
5.2.2	<i>Catalisadores Impregnados</i>	<i>46</i>
5.3	Redução com H₂ a temperatura programada	49
5.3.1	<i>Metais em sítios de troca iônica</i>	<i>49</i>
5.3.2	<i>Óxidos impregnados sobre as zeólitas</i>	<i>52</i>
5.3.3	<i>Consumo de H₂</i>	<i>54</i>
5.4	Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultra violeta visível (DRS-UV-VIS)	55
5.5	Espectroscopia Mössbauer	59
5.6	Síntese dos resultados da Caracterização dos catalisadores	62
5.7	Avaliação da atividade catalítica	64
5.7.1	<i>Suportes</i>	<i>64</i>
5.7.2	<i>Metais em sítios de troca</i>	<i>65</i>
5.7.3	<i>Catalisadores impregnados</i>	<i>65</i>
5.7.4	<i>Análise quantitativa</i>	<i>69</i>
5.8	Avaliação de estabilidade na presença de interferentes	70
6	<i>Conclusões</i>	73
7	<i>Referências</i>	74
	<i>Apêndice</i>	79
	Apêndice A. Difratometria de Raios-X dos Óxidos Mássico	79
	Apêndice B. Catalisador Fe-MOR80	80
	Apêndice C. Parâmetros hiperfinos de espectroscopia Mössbauer	82
	Apêndice D. Curvas de calibração das análises ICP-OES	83
	<i>D1. Ferro</i>	<i>83</i>
	<i>D2. Manganês</i>	<i>83</i>
	<i>D3. Cério</i>	<i>84</i>

<i>D4. Alumínio</i>	<u>84</u>
Apêndice E. Resultados ICP-OES	85

1 INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico fluidizado (FCC) de frações pesadas de petróleo é um dos processos mais importantes do refino por ser responsável pelo maior rendimento em olefinas leves, gás liquefeito de petróleo (GLP) e frações de maior valor comercial, como gasolina e diesel (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2006). Ao mesmo tempo, uma grande parte das emissões gasosas da refinaria são oriundas desse processo. Dentre os poluentes gerados o CO tem especial atenção por se tratar de um gás tóxico capaz de levar seres vivos a morte mesmo em baixas concentrações (ROYER; DUPREZ, 2011). Por conseguinte, a oxidação do CO é uma reação desejável para a eliminação do poluente e por ser altamente energética é muito valorizada no processo de FCC para a economia do processo (ROYER; DUPREZ, 2011).

Uma das formas usadas para promover a oxidação do CO é a utilização de promotores de oxidação junto ao catalisador de FCC (RONCOLATTO, 2007). Esses promotores a base de metais nobres, mesmo que usados em baixas concentrações, representam uma parcela considerável dos custos do catalisador (ROYER; DUPREZ, 2011). Alternativa a esses é a utilização de metais de transição, principalmente em fase óxido (ROYER; DUPREZ, 2011).

A atividade dos óxidos na reação de oxidação do CO é conhecida desde o início do século XX e vem sendo estudada a fim de desvendar seu mecanismo e melhorar a conversão, seletividade e estabilidade em condições drásticas (ROYER; DUPREZ, 2011). Destaque é dado aos óxidos de cobre, cobalto, manganês e ferro, os quais apresentam melhor atividade dentre os metais de transição (ROYER; DUPREZ, 2011).

A literatura é repleta de trabalhos em que zeólitas são usadas com o propósito de suportar metais, aumentando o número de sítios acessíveis por massa de metal no catalisador (PETUNCHI; HALL, 1982), (PESTRYAKOV et al., 2007) e (LUCAS et al., 2005). Além disso, sabe-se também da capacidade de terras raras em atuar como reservatório de oxigênio favorecendo reações de oxidação (RONCOLATTO, 2007).

No contexto apresentado, o objetivo deste trabalho é produzir e caracterizar catalisadores a base de ferro ou manganês impregnados ou trocados em zeólita H-mordenita ou Ce-mordenita. Buscou-se identificar as fases presentes nos catalisadores e o tipo de interações entre fase ativa e suporte pelas técnicas de espectroscopia de emissão atômica (ICP-OES), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (DRS-UV-VIS),

espectroscopia Mössbauer (MOSS) e redução com H₂ a temperatura programada (RTP-H₂). Além disso, foi avaliada a conversão do CO a CO₂ buscando melhorar a atividade pela adição de cério ao suporte ou pelo aumento do teor metálico sobre a zeólita. Alguns desses catalisadores foram testados na presença de vapor de água e SO₂, interferentes comumente encontrados na queima de combustíveis fósseis (ROYER; DUPREZ, 2011).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição atmosférica e o monóxido de carbono

Poluição atmosférica é definida na legislação brasileira como:

“...qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: (i) impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; (ii) inconveniente ao bem-estar público; (iii) danoso aos materiais, à fauna e flora; (iv) prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.”

(CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2012)

Os poluentes atmosféricos são classificados em: particulados (sólidos ou líquidos) e contaminantes gasosos. A preocupação com a poluição atmosférica vem ganhando destaque desde que foram feitas correlações entre a poluição e problemas respiratórios, chuvas ácidas, mudanças climáticas entre outros (STAPLETON, 2004).

O aumento da poluição está relacionado, principalmente, com a intensificação da industrialização, porém há registros de sérios problemas durante a idade média, quando o Rei Edward I banuiu o uso de carvão nos fornos de Londres no ano de 1307 (STAPLETON, 2004). Outro episódio marcante foi a morte de 63 pessoas em 5 dias na Bélgica devido ao excesso de SO₂ e particulados no ar em 1930 (STAPLETON, 2004). Os principais poluentes do ar são: materiais particulados, óxidos de enxofre (SO_x), óxido de nitrogênio (NO_x), ozônio (O₃), chumbo e outros metais pesados, químicos voláteis e o CO (STAPLETON, 2004).

Classificado como poluente primário (lançado na atmosfera por uma fonte identificada), o monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico que, quando inalado, se liga a hemoglobina impossibilitando o transporte de oxigênio às células (STAPLETON, 2004). O CO é motivo de grande preocupação em razão de sua letalidade, mesmo em baixas concentrações, a inalação do ar contendo 750 ppm por alguns minutos é letal (STAPLETON, 2004).

A emissão do CO se dá em virtude da combustão incompleta de compostos a base de carbono, sendo que a queima de combustíveis fósseis, principalmente pelos automóveis, maior fonte desse poluente, apesar do desenvolvimento de motores mais eficientes e do uso de catalisadores de exaustão (STAPLETON, 2004).

2.2 Legislação ambiental Brasileira

O conceito de poluição, definição dos poluentes e limites desses no ambiente são determinados, no Brasil, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio de resoluções, das quais a mais atual é a de número 436 de 2011 que complementou e atualizou resoluções anteriores (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2012).

A regulamentação da qualidade do ar no Brasil se deu com a criação do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) na resolução n°5, de 15 de junho de 1989. O PRONAR tem como estratégia limitar as emissões por tipologia de fontes poluidoras e poluentes (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2012).

Resoluções subsequentes – n°3/1990, n°8/1990 – determinaram os limites dos poluentes no ar e os limites de emissão desses em processos de combustão externa de fontes fixas de poluição (unidades industriais). As atuais resoluções n° 382/2006 e 436/2011 tratam de limites de emissão atmosférica para fontes fixas e se complementam tratando de limites específicos para diferentes tipos de processos e setores industriais separados em anexos. Dentre esses o Anexo VI trata especificamente de processos em refinarias de petróleo, incluindo as unidades de craqueamento catalítico. Porém esse anexo não define os limites de emissões de monóxido de carbono da unidade FCC. Todavia, limites de concentração de CO no entorno de unidades industriais são tratadas na resolução n° 8/1990 limitando a média de concentração em um período de 8 horas em 10 ppm (mg/Nm³) (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2012).

RONCOLATTO (2007) relata que unidades FCC no Brasil são limitadas, como qualquer outra fonte poluidora fixa, em 500 ppm de CO na saída do regenerador em unidades que operam em regime de combustão total ou na saída da caldeira de CO nas unidades que operam em regime de combustão parcial.

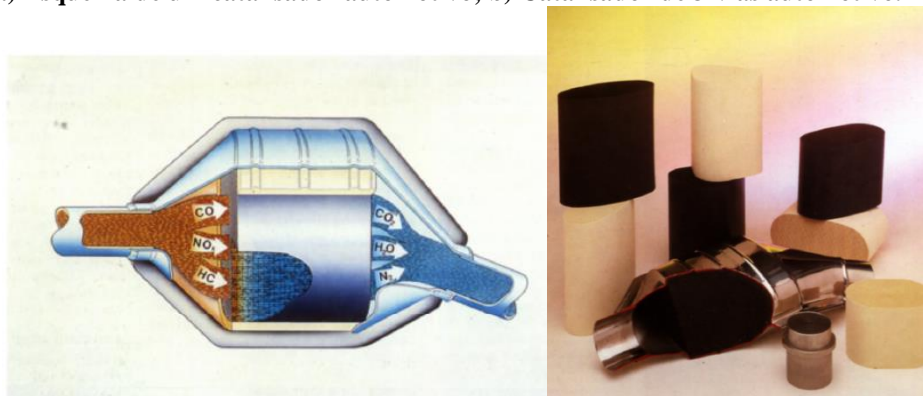
2.3 Redução de emissões de monóxido de carbono

A oxidação do CO à CO₂ é a forma atualmente usada para eliminação do poluente. A oxidação do CO é uma reação termodinamicamente favorável ($\Delta H_{\text{CNTP}} = - 280 \text{ kJ.mol}^{-1}$), entretanto para que essa ocorra sem a ajuda de um promotor de oxidação é necessário que esteja em concentrações de 12 a 75 % (V/V) com balanço em ar (ROYER; DUPREZ, 2011). Por estar presente, tipicamente, em baixas concentrações nas correntes de efluentes gasosos (não mais que 5 % (V/V)), a combustão sem o uso de catalisador é lenta o suficiente para que o poluente cause danos ao ambiente antes de ser naturalmente eliminado (ROYER; DUPREZ,

2011). Assim, são usados catalisadores cuja função é conduzir a oxidação do poluente via mecanismos alternativos tornando possível a eliminação quase que total desse poluente dos efluentes gasosos de forma a evitar a que o CO cause algum dano ao ambiente e seres vivos (ROYER; DUPREZ, 2011).

Os primeiros estudos com catalisadores para oxidação do CO datam do início do século. XX em que foram usados óxidos mistos amorfos de Mn e Cu (hopcalite) estabilizados com CaO, Al₂O₃ ou argila bentonita (ROYER; DUPREZ, 2011). Grande avanço no estudo da oxidação catalítica de CO se deu na década de 1970 nos Estados Unidos devido a pressão da legislação ambiental sobre as montadoras de automóveis. Essa pressão levou ao desenvolvimento dos catalisadores automotivos, denominados catalisadores de três vias (Figura 2.1) (SEARLES, 1989). Esses catalisadores são compostos de metais nobres, como platina, paládio e ródio, dispersos sobre cerâmicas de alta área superficial, colmeias metálicas, ou *pellets* de alumina (SEARLES, 1989).

Figura 2.1. a) Esquema de um catalisador automotivo; b) Catalisador de 3-vias automotivo.



Fonte: (SEARLES, 1989).

Na indústria a queima de combustíveis orgânicos – carvão, gás natural, madeira, etc.- para geração de energia em turbinas é o principal processo com geração de CO (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2006). Nessas unidades são usados catalisadores de platina (0,3 %) suportada em γ -Al₂O₃, os quais são dispersos sobre cerâmicas ou estruturas metálicas posicionados no sistema de exaustão da turbina. Esse sistema catalítico converte de 80 a 95 % do CO produzido operando entre 315 e 600 °C (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2006).

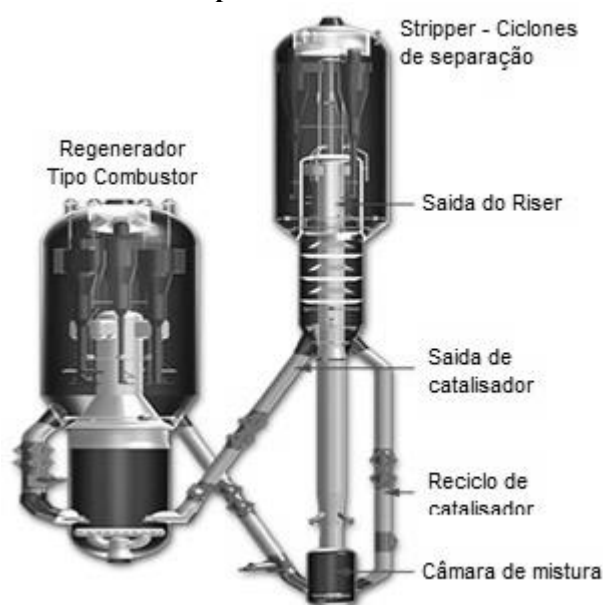
Outro processo que requer atenção quanto as emissões de CO é o de craqueamento catalítico de petróleo (FCC). Nesse processo o poluente é gerado durante a regeneração do catalisador. Como processo alvo nesta pesquisa, o FCC é melhor detalhado no item seguinte.

2.4 Craqueamento catalítico de frações petróleo – emissões gasosas

O processo de craqueamento catalítico de frações petróleo em leito fluido (FCC) é considerado por BARTHOLOMEW; FARRAUTO (2006) um dos processos mais importantes desenvolvido no século. XX. No processo FCC, o produto de fundo do processo de destilação, o gasóleo, que antes era aproveitado apenas para queima em fornos para geração de vapor, é usado para produção de gasolina, diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP) (RONCOLATTO, 2007).

O catalisador de FCC é constituído de uma zeólita ácida do tipo faujazita incorporada a uma matriz de SiO_2 e Al_2O_3 em forma de micro esferas (RONCOLATTO, 2007). Além disso, outros componentes com funções específicas (trapa de metal, craqueamento de fundos, aumento de octanagem e outros) são adicionados à matriz dependendo das necessidades e do tipo de óleo que está sendo processado (RONCOLATTO, 2007).

Um esquema típico de uma unidade de FCC é mostrada na Figura 2.2, nesse são indicados os principais equipamentos que compõem a unidade. O gasóleo é alimentado ao processo na base do riser juntamente com catalisador virgem. Nesse ponto o catalisador usado, que vem do regenerador, é misturado à alimentação e, as reações de craqueamento ocorrem a 520 °C ao longo do riser. Essas reações geram como sub produto a formação de material carbonáceo não volátil (coque) sobre o catalisador, impregnando-o e impedindo a acessibilidade aos sítios ácidos do catalisador e, conseqüentemente desativando-o (RONCOLATTO, 2007).

Figura 2.2. Esquema de uma unidade FCC típica.

Fonte: Adaptado de (HYDROCARBON PROCESSING, 2012)

O catalisador e os produtos gasosos são separados por ciclones no topo do riser. Os produtos, hidrocarbonetos craqueados, são levados a uma nova destilação e os catalisadores impregnados por coque, após receber jatos de vapor de água no retificador para remoção de hidrocarbonetos voláteis aderidos nele, são enviados ao regenerado (RONCOLATTO, 2007).

A regeneração do catalisador de FCC ocorre pela queima do coque via injeção de ar, sendo a temperatura mantida em torno de 720°C. Dentro do equipamento duas regiões podem ser distinguidas: a fase densa (fundo do regenerador onde se concentram o catalisador) e a fase diluída (topo do regenerador) (RONCOLATTO, 2007). O catalisador regenerado é conduzido ao riser recomeçando o ciclo do processo (RONCOLATTO, 2007).

A queima do coque é necessário como forma de regenerar o catalisador e também, como fonte de energia necessária ao processo, sendo que essa etapa é responsável pelas emissões gasosas no processo de FCC (RONCOLATTO, 2007). O regime de operação do regenerador pode ser o de combustão total, em que o carbono do coque é transformado, em sua totalidade, em CO₂. Ou ainda no regime de combustão parcial, em que é obtido uma mistura de CO e CO₂, mistura essa que é direcionada para uma caldeira para completar a queima do CO aproveitando a energia liberada para geração de vapor. Além do CO e CO₂ são ainda emitidos O₂, N₂, SO_x e NO_x, os dois últimos se originam de compostos de enxofre e nitrogênio presentes na fração de petróleo craqueado na unidade de FCC (RONCOLATTO, 2007).

Segundo RONCOLATTO (2007) diversos fatores afetam as emissões gasosas em unidades de FCC, entre eles, o tipo de petróleo e sua composição, as condições do processo,

o tipo de pós-tratamento do efluente gasoso, a composição do catalisador de FCC e o catalisador de redução de emissões.

O foco desta pesquisa são os catalisadores de redução de emissões de CO, denominados aditivos de oxidação de CO. O uso desses aditivos no controle de emissões é a forma mais eficiente, prática e menos dispendiosa. Uma vez que esses aditivos são incorporados ao catalisador de craqueamento misturando-os fisicamente sem haver a necessidade de alteração do projeto ou condições operacionais da unidade de FCC (RONCOLATTO, 2007).

2.5 Oxidação de CO sobre catalisadores a base de metais de transição

Os processos envolvendo a oxidação catalítica do CO são dependentes de metais nobres. Esses são chamados nobres por serem pouco abundantes na crosta terrestre e no entanto, apresentam elevado valor econômico. A Tabela 2.1 apresenta os preços médios de alguns desses metais no mercado de Londres nos anos de 1992, 2000 e 2013. Observa-se que ao longo dos anos o preço desses metais apresentou significativo aumento, isso pode ser relacionado ao aumento da demanda. Esse aumento nos preços pode levar a condições em que a utilização desses metais em atividades industriais seja economicamente inviável.

Tabela 2.1. Média anual de preço de metais nobres em dólares americanos (US\$) por onça troy (oz) (31,10g) no mercado de Londres.

Metal	Média anual [US\$/oz]		
	1992	2000	2013
Platina	360,92	544,03	1486,91
Paládio	83,03	680,79	725,13
Ródio	2365,10	1993,28	1074,94
Ouro	343,82	279,11	1411,23

Fonte: Adaptado de KITCO METALS INC. (2014).

Esse fato vem impulsionando o interesse no desenvolvimento de catalisadores à base de metais de transição buscando formas de aumentar sua atividade, resistência térmica e a resistência a interferentes como o SO₂ e vapor de água.

PETUNCHI; HALL (1982) estudaram o mecanismo da reação de oxidação de CO com diferentes oxidantes (NO, N₂O e O₂) sobre catalisadores com sítios de Fe²⁺ como íons de compensação de carga sobre zeólitas Y (FeY) e mordenita (FeM). Esses catalisadores foram produzidos via troca iônica em solução 0,04 mol.L⁻¹ de FeSO₄ em atmosfera sem O₂ e em pH ajustado em 4,0 com H₂SO₄. A análise química dos catalisadores produzidos nesse trabalho constatou que para a zeólita Y, o teor de ferro foi de 6,13.10²⁰ átomos de Fe/g, já sobre a zeólita

mordenita o teor de Fe^{2+} foi de $1,87 \cdot 10^{20}$ átomos de Fe/g . Sendo confirmado pelos autores a manutenção da estrutura cristalina das zeólitas via difração de raios-X e o não entupimento dos microporos via fisissorção de N_2 . Os testes de estabilidade térmica foram realizados em temperaturas variando de 350 a 700 °C avaliando a capacidade dos catalisadores em suportar sucessivos ciclos de oxidação e redução com diferentes pares oxi-redutores, CO/O_2 , H_2/O_2 , CO/NO , e $\text{CO/N}_2\text{O}$. A detecção de variações nos catalisadores foi observada através de termogravimetria. Os resultados mostraram boa estabilidade térmica desses catalisadores, sem variações de comportamento entre os ciclos.

Com relação aos resultados de atividade catalítica usando o oxigênio como gás oxidante, PETUNCHI; HALL (1982) constataram que ambas as zeólitas apresentaram atividade similares, apesar do menor número de sítios de ferro presentes na mordenita (1/3 comparado com a zeólita Y) e dos sistemas de poros mais acessíveis da zeólita Y. Além disso, constatou-se que as zeólitas na forma sódica não possuem atividade catalítica sob as condições testadas. Os testes foram realizados sob condições de combustão total (excesso de oxidante) obtendo os dados mostrados na Figura 2.3. As conversões apresentadas foram calculadas pela Equação 2-1:

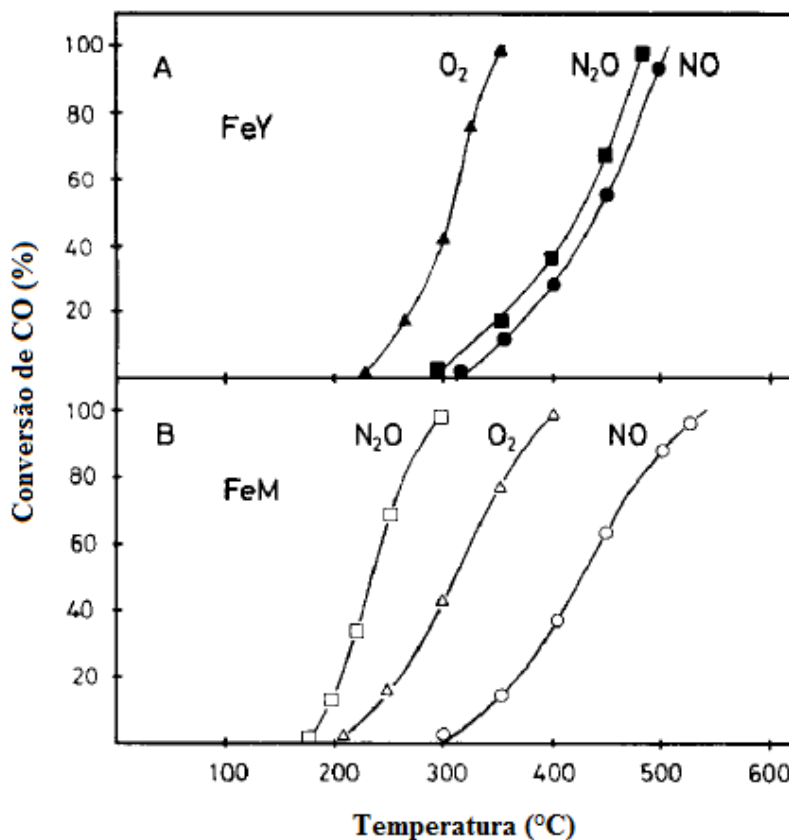
$$\alpha = \frac{[\text{CO}_2]}{([\text{CO}_2] + [\text{CO}])} \quad 2-1$$

Em que α (u.a.) é a conversão do CO à CO_2 , $[\text{CO}_2]$ a concentração de CO_2 (mol.L^{-1}) e $[\text{CO}]$ a concentração de CO (mol.L^{-1}) na corrente que sai do reator.

No trabalho PETUNCHI; HALL (1982) não explicam a diferença na ordem de conversão dos diferentes oxidantes entre as zeólitas, entretanto é destacado que o resultado esperado em ordem de reatividade é a do catalisador de mordenita ($\text{N}_2\text{O} > \text{O}_2 > \text{NO}$).

Quando os catalisadores foram testados em presença de vapor de água a 500°C, foi observado queda de 50 e 35 % na atividade da FeY e FeM, respectivamente. Entretanto, após a remoção do interferente da corrente de alimentação, observou-se a recuperação da atividade em 45 min. O autor relata que para ambos os catalisadores não foram observadas evidências de reação de deslocamento gás-água nas condições de estudo.

Figura 2.3. Conversão de CO durante sua oxidação com O₂, N₂O e NO sobre catalisadores com sítios de ferro compensando carga sobre: a) zeólita Y e b) mordenita.



Fonte: Adaptado de PETUNCHI; HALL (1982).

Os estudos cinéticos dos catalisadores foram realizados em regime de oxidação total (excesso de oxidante) e de redução total (excesso de redutor) dividindo os experimentos em duas faixas de temperatura, baixa temperatura (<400 °C) e alta temperatura (>400 °C). E os parâmetros cinéticos foram obtidos para o modelo expresso pela Equação 2-2:

$$r_{CO} = k \cdot P_{CO}^n \cdot P_i^m \quad 2-2$$

Em que 'k' é a constante cinética (Torr⁻¹.s⁻¹), P_{CO} a pressão parcial de CO (Torr), P_i a pressão parcial do oxidante (Torr) e 'm' e 'n' a ordem da reação (u.a.) do oxidante e CO, respectivamente.

Os autores, PETUNCHI; HALL (1982), verificaram que a presença de CO₂ não causa efeitos sobre a cinética das reações mesmo quando em altas concentrações. Com relação aos estudos cinéticos foi observado que na oxidação do CO por O₂ o catalisador de mordenita é mais ativo (maior constante cinética) que da zeólita Y. A energia de ativação foi estimada, pelo modelo de Arrhenius, sendo obtido para o regime de oxidação total sobre o catalisador de

mordenita um valor de 13kJ/mol em toda faixa de temperatura dos experimentos (200 a 500°C). Além disso, a lei cinética da reação é mostrada pela Equação 2-3.

$$r_{CO} = k \cdot P_{CO} \cdot P_{O_2}^{0,1} \quad 2-3$$

Com base nesse estudo, PETUNCHI; HALL (1982) propuseram o mecanismo geral para a oxidação do CO sobre catalisadores zeolíticos com sítios de Fe²⁺ compensando carga da estrutura pelas Equações 2-4, 2-5 e 2-6.



Em que “(S)” representa o sítio ativo e \square vacâncias de oxigênio sobre os sítios. E o modelo cinético deste mecanismo é o da Equação 2-7, que segundo PETUNCHI; HALL (1982) trata-se do mecanismo de Mars e Van Krevelen.

$$r_{CO} = \frac{C \cdot k_{OX} \cdot k_r \cdot P_{OX} \cdot P_r}{(k_{OX} \cdot P_{OX} + k_r \cdot P_r)} \quad 2-7$$

Apesar dos autores não deixarem claro a participação do sítio metálico no mecanismo de oxidação do CO, foi proposto que este atue carregando e fornecendo oxigênios à reação, ou fornecendo elétrons, necessários para a ruptura das ligações nas espécies oxidantes (O₂, NO ou N₂O), porém fica evidente a dependência do metal para o efeito catalítico das zeólitas.

RAMESH et al. (2008) estudaram a oxidação do CO sobre diferentes óxidos de manganês mássicos. Nesse trabalho, os autores investigaram os mecanismos da reação dos diferentes estados de oxidação do Mn (MnO, Mn₂O₃ e MnO₂) em temperaturas inferiores a 250°C. Todos os óxidos usados nessa pesquisa foram de origem comercial e de alta pureza. Além disso, os autores buscaram demonstrar as propriedades redox da superfície dos óxidos por meio de redução com H₂ a temperatura programada, oxidação com O₂ a temperatura programada, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X e espectroscopia Raman. As análises de atividade catalítica foram realizadas em micro reator de fluxo pistonado alimentado com uma mistura de CO (5 kPa), O₂ (5 kPa) diluídos em He à pressão atmosférica, com a velocidade espacial sendo variada de 6000 a 18000 h⁻¹.

A cinética da reação foi calculada usando a Equação 2-8, em que m_{MnOx} é a massa do óxido de manganês (g), X_{CO} a conversão de CO baseado na formação de CO₂ (u.a.), c_{CO} a concentração de mistura gasosa (mol.L⁻¹) e \dot{V}_{gas} é a vazão molar dos gases (L.s⁻¹).

$$r_{\text{CO}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot c_{\text{CO,in}} \cdot X_{\text{CO}} \cdot \dot{V}_{\text{gas}}}{m_{\text{MnO}_x}} \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{gMnO}_x^{-1}] \quad 2-8$$

Analisando os resultados de RTP-H₂, RAMESH et al. (2008) não observaram redução do MnO até 1100 K. Já os óxidos Mn₂O₃ e MnO₂ se reduziram a partir de 550 K. Sendo que o Mn₂O₃ se reduziu em um pico com máximo a 780 K, esse atribuído a redução Mn₂O₃ → MnO. Entretanto, RAMESH et al. (2008) sugeriram que essa redução ocorra via formação do intermediário Mn₃O₄, mas as duas etapas da redução não puderam ser segregados no experimento. Na redução do MnO₂ foram observados dois picos de redução com máximos a 660 e 780 K. Com os cálculos de consumo de H₂, RAMESH et al. (2008) constataram que o MnO₂ reduz passando, também, pelo intermediário Mn₃O₄ e em seguida este é reduzido a MnO.

Com relação à oxidação com O₂ a temperatura programada, o Mn₂O₃ se apresentou estável até 1100 K não apresentando oxidação. Já o MnO apresentou consumo de O₂ de 450 a 1000 K, com pico máximo de consumo de O₂ em 880 K. Diante destes resultados os autores sugerem que nas condições dos testes catalíticos os metais da superfície dos óxidos permanecem como Mn₂O₃ ou MnO₂, ocorrendo ligeira oxidação da superfície do óxido MnO.

Os resultados catalíticos obtidos por RAMESH et al. (2008) foram colocados em forma de gráficos seguindo o modelo de Arrhenius para obtenção das energias de ativação sobre os diferentes catalisadores. Assim, foi observada uma forte dependência com a temperatura na faixa dos 373 a 523 K. Os resultados confirmaram a ordem de atividade MnO ≤ MnO₂ < Mn₂O₃, sendo que a diferença entre MnO₂ e Mn₂O₃ cresce com o aumento da temperatura. Já analisando os dados do MnO, RAMESH et al. (2008) destacam que a atividade somente é observada em temperaturas acima dos 450 K, mesma temperatura em que é observado início de oxidação no experimento de oxidação com O₂ a temperatura programada (OTP-O₂). Além disso, a atividade catalítica do MnO se divide em duas regiões, abaixo e acima de 473 K. Acima dos 473 K a atividade dos óxidos MnO e MnO₂ são equivalentes.

Foi verificado, via espectroscopia Raman, alteração da fase de MnO após 5h de reação, apresentando estrutura similar à fase do Mn₂O₃. Já para os outros óxidos não foram identificadas alterações de estrutura. Esse resultado foi confirmado via difração de raios-X dos óxidos após a reação.

Diante dos resultados, RAMESH et al. (2008) destacam 3 fatores que impactam na atividade dos MnO_x para a oxidação do CO: i) variação dos estados de oxidação do Mn; ii) força da ligação Mn-O na estrutura do óxido; iii) retenção de produtos, CO₂ ou CO₃²⁻, na superfície do catalisador. Entretanto, o estudo se limitou em analisar os efeitos dos diferentes estados de oxidação sobre a energia de ativação para a reação. Sendo assim, concluiu-se que a

ligação do CO é mais estável sobre o Mn^{2+} que com Mn^{3+} ou Mn^{4+} . O que resulta numa maior energia de ativação na oxidação de CO sobre MnO. Essa diferença nas energias de ativação indica que a oxidação sobre MnO ocorre de forma diferente que sobre Mn_2O_3 e MnO_2 .

A estabilidade das fases de Mn_2O_3 e MnO_2 nas condições reacionais foram mostradas através da espectroscopia Raman e dos ensaios de RTP- H_2 e OTP- O_2 . Essas análises indicam que, diferente do geralmente aceito, o oxigênio responsável pela oxidação do CO não é proveniente dos óxidos e sim das espécies adsorvidas sobre os óxidos. Com isso, RAMESH et al. (2008) sugerem, que a oxidação do CO sobre Mn_2O_3 e MnO_2 ocorra via o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

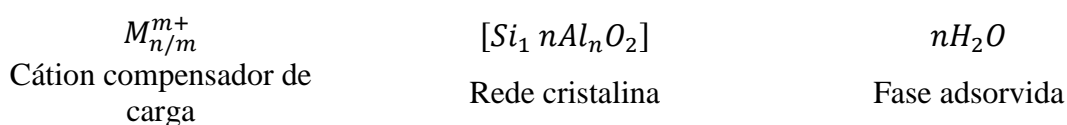
MOHAMED; KATIB (2006) estudaram a adsorção de NO e CO sobre catalisadores contendo cério na estrutura da zeólita mordenita. Segundo esses autores, o Ce usualmente é aplicado como promotor melhorando as propriedades catalíticas de alguns íons metálicos em razão da conhecida propriedade redox dessa terra rara. Nesse trabalho, os autores prepararam a mordenita com adição do cério durante sua síntese obtendo uma zeólita de alto teor de Si ($SiO_2/Al_2O_3 = 38$) e diferentes teores de Ce (2,5, 5 e 7,5% em massa). A zeólita produzida foi caracterizada por DRX confirmando sua formação, além de indícios de CeO_2 à medida em que o teor de Ce foi aumentando. Além disso, MOHAMED; KATIB, (2006) observaram que dentre as amostras produzidas, as zeólitas contendo Ce possuem menor área superficial específica que a mordenita sem essa terra rara, com exceção da amostra com teor de 7,5 % que apresentou maior valor dessa área. Análises de FT-IR e DRS-UV-VIS foram realizadas verificando haver presença do Ce na estrutura da mordenita ou compensando carga da rede.

Com relação à adsorção de CO, experimentos de FT-IR *in situ* mostraram indícios de formação de carboxilatos (CO_2^-) e carbonato monodentado (COO^-) como intermediários recobrando os catalisadores. A essas espécies são atribuídas a formação de CO_2 até mesmo em temperatura ambiente sobre os catalisadores contendo Ce.

Outros metais como Pt (KOTOBUKI et al., 2005), Au (PESTRYAKOV et al., 2007), Cu, Co e Ni (LUCAS et al., 2005) vem sendo introduzidos em sítios de troca, ou impregnados sobre a mordenita a fim de aproveitar a elevada área superficial deste suporte, capacidade de obter sítios de troca altamente dispersos usados para reações de oxidação catalítica de CO (seletiva e não seletiva) e, também, na redução de NO_x .

2.6 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, sua estrutura básica átomos de Si ou Al ligados por oxigênios coordenados tetraedricamente (AUERBACH et al., 2003). Os átomos de Al que formam a estrutura do material possuem estado de oxidação 3+ e como fazem quatro ligações gera-se um excesso de carga negativa (AUERBACH et al., 2003). Essa carga é estabilizada com um cátion ligado eletricamente à rede, tornando a estrutura global neutra. Sendo assim a composição química, geral, das zeólitas é descrito por AUERBACH et al. (2003):



A proporção Si/Al da rede desse material pode variar no intervalo de 1 a ∞ , sendo no limite superior silicatos polimorfos (AUERBACH et al., 2003). Já o limite inferior, foi proposto por Lowenstein justificado pelo fato de que a aglomeração de cargas negativas, formado por átomos de Al em tetraedros adjacentes, desestabilizaria a rede por repulsão eletrostática (AUERBACH et al., 2003). Propriedades como, estabilidade hidrotérmica e hidrofobia aumentam com o aumento da razão Si/Al na estrutura da zeólita (AUERBACH et al., 2003).

As zeólitas são classificadas de acordo com a estrutura de sua rede cristalina (AUERBACH et al., 2003). Assim, até o início dos anos 2000, o *Atlas of Zeolite Framework Types* listou 133 estruturas zeolíticas diferentes, dentre elas cerca de 40 estruturas são encontradas naturalmente (AUERBACH et al., 2003).

Dentre as diversas aplicações das zeólitas, destacam-se os processos catalíticos (AUERBACH et al., 2003). Um grande número de processos catalíticos usa das propriedades desse tipo de material, os principais são listados na Tabela 2.2.

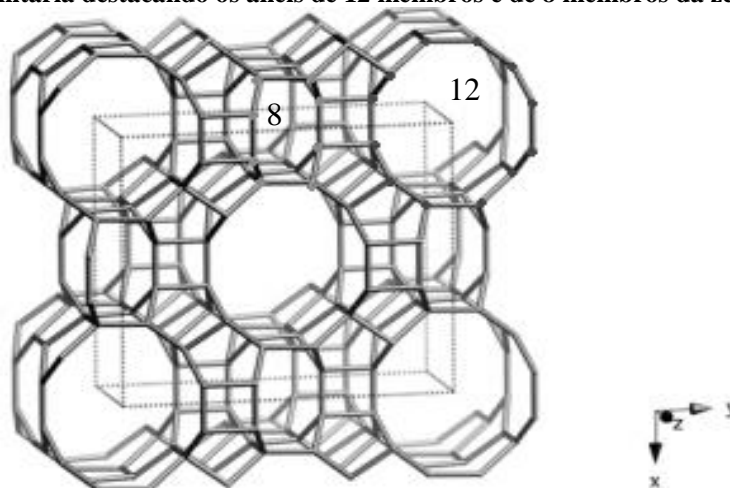
Além da aplicação em catálise, zeólitas são usadas em processos industriais como adsorventes (via propriedades eletromagnéticas das moléculas ou por impedimento estrutural) e para troca iônica (remoção de íons radioativos, remoção de Ca^{2+} de águas industriais, adição progressiva de fertilizantes, etc.) (AUERBACH et al., 2003).

Dentre as estruturas zeolíticas mais conhecidas encontra-se a mordenita, a qual é uma zeólita natural que recebeu esse nome em homenagem à região onde foi encontrada pela primeira vez – Morden, Canadá (IZA, 2005). A estrutura possui um sistema de canais formados por anéis de 12 e 8 átomos T ('T' refere-se aos átomos de Si ou Al que compõe a rede da zeólita ligados a átomos de O), como mostrado na Figura 2.4.

Tabela 2.2. Processos catalíticos em que zeólitas são aplicadas.

Oxidação de H ₂ S	CH ₄ : ativação, oxidação fotocatalítica	Isomerização
Redução de NO por NH ₃	Descloração de cloro-aromáticos	Epoxidação: ciclohexano, oleofinas, propileno, estireno
Oxidação de CO	Cloração de difenilmetano	Reação de Friedel-Craft de compostos aromáticos
Hidrogenação de CO ₂	Oxidação de clorocarbono	Reação de Fischer-Tropsch
Aromatização	Decomposição de CFC	Metanol em gasolina
Aromáticos: desprotonação, hidroalquilação, nitração, oxidação, oxi-halogenação, hidrodeciclicação, etc.	Hidrogenação de Cianamaldeido	Redução de Meerwin-Ponndorf-Verley
Condensação aldólica	Síntese de ciano estes	Oxi-halogenação de Aromáticos
Alquilação	Ciclohexano: aromatização, isomerização, oxidação desciclicação	Reação de Heck
Rearrajo de Beckmann	Alquilação de hidrocarboneto	Hidrogenação e desidrogenação
Hidrogenação de Chiral	Craqueamento	Hidrodealquilação
	Hidrocraqueamento	Reforma seletiva por forma

Fonte: Adaptada e traduzida de AUERBACH et al. (2003)

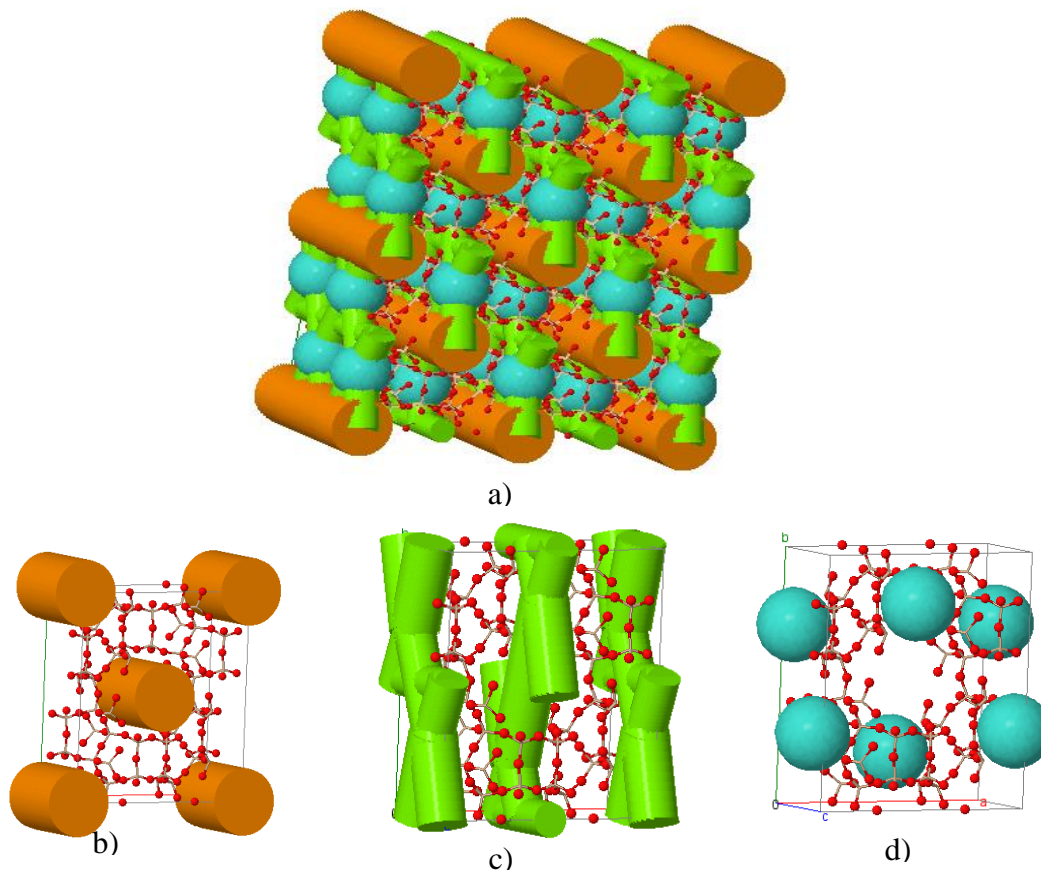
Figura 2.4. Célula unitária destacando os anéis de 12 membros e de 8 membros da zeólita Mordenita.

Fonte: Adaptado de FIRST et al. (2011)

Esses anéis formam um conjunto de poros (Figura 2.5a) que possui diâmetro de 0,64 nm (Figura 2.5b) e 0,29 nm (Figura 2.5c) o maior e o menor respectivamente. Como o

canal menor é inacessível à grande maioria das moléculas, considera-se o sistema poroso da mordenita como unidimensional.

Figura 2.5. Esquema do sistema de canais e poros da zeólita Mordenita. a) Sistema completo. b) Canais maiores. c) Canais menores. d) Cavidades.



Fonte: FIRST et al. (2011)

As cavidades ocorrem nos pontos de encontro dos canais menores, como mostrado na Figura 2.5a e destacado na Figura 2.5d. Essas cavidades possuem diâmetro de 0,65nm.

Além de ser encontrada naturalmente, a mordenita é produzida industrialmente a fim de atender à sua crescente demanda (IZA, 2005).

3 ANÁLISE DO ESTADO DA ARTE E DEFINIÇÃO DOS OBJETIVOS

O levantamento bibliográfico apresentado mostra que a comunidade científica tem realizado esforços para melhorar a atividade de catalisadores com sítios ativos alternativos aos tradicionais metais nobres (Pt, Rh e Pd), atualmente empregados para a oxidação de CO na maioria dos processos onde a eliminação do poluente é necessária. Dentre esses processos, o FCC tem grande importância dentro do cenário energético mundial além da grande demanda por catalisadores.

Uma das principais alternativas abordada nos trabalhos avaliados é a utilização de sítios de metais de transição, principalmente em forma de óxidos, cuja atividade há muito é conhecida, mas, que requer um melhor entendimento e aprimoramento. Como forma de melhorar a atividade desses materiais, a literatura apresenta como opção suportá-los em materiais com maior área superficial deixando os sítios mais acessíveis (comparado à mesma massa do metal ou óxido puro) e também à interação entre diferentes metais e/ou metal suporte de forma a obter catalisadores compostos de melhor atividade, resistência hidrotérmica e a interferentes.

A utilização de zeólitas como suporte, principalmente a mordenita, tem apresentado bons resultados de melhoria de atividade. Outro material muito citado é o óxido de cério, cuja utilização já é realidade em catalisadores automotivos, pela vantagem desse metal ter a capacidade de absorver, armazenar e dar mobilidade a átomos de oxigênio, o que facilita o mecanismo de oxidação. Essas propriedades são atribuídas à capacidade de oxirredução desse elemento, que varia seu estado de oxidação de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Comportamento semelhante foi citado também por alguns autores quando o íon cério está presente em sítios de troca em zeólitas.

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho foi o estudo de catalisadores a base de ferro ou manganês impregnados ou trocados em zeólita H-mordenita ou Ce-mordenita na reação de oxidação de CO com O_2 sob condições próximas às encontradas no processo de FCC. Os objetivos específicos foram: a preparação dos suportes e catalisadores com a adição dos metais à mordenita comercial via impregnação úmida ou troca iônica; a identificação das fases formadas nos catalisadores; identificar interações fase ativa–suporte; avaliar a atividade dos catalisadores na reação de oxidação de CO e como esses se comportam na presença de vapor de água e SO_2 .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a realização desta pesquisa foram usados os reagentes listados a seguir:

4.1.1 Gases

- Hidrogênio (H_2 10% (mol/mol) balanço em N_2 – Linde);
- Hélio (He – White Martins);
- Monóxido de Carbono (CO 1% (mol/mol) balanço em He – White Martins);
- Nitrogênio (N_2 – White Martins);
- Oxigênio (O_2 5% (mol/mol) – White Martins);
- Dióxido de Enxofre (SO_2 0,5% (mol/mol) balanço em He – Linde);
- Argônio (Ar líquido XL – White Martins).

4.1.2 Líquidos

- Ácido clorídrico (HCl , teor 36,5-38%, Synth);
- Ácido fluorídrico (HF , teor >40%, Sigma–Aldrich);
- Ácido nítrico (HNO_3 , teor 65%, Quemis);
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , teor 95-98%, Quemis);
- Água destilada;
- Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2 , teor 30%, Merk);
- Ácido cloroplátinico hexa-hidratado ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, $\geq 37,5\%$ Pt – Sigma- Aldrich).
- Solução padrão para absorção atômica (1000 ppm (m/V))
 - Al (em 1 % (m/m) de HCl – Sigma–Aldrich)
 - Fe (em 1 % (m/m) de HCl – Sigma–Aldrich)
 - Mn (em 1 % (m/m) de HNO_3 – Sigma–Aldrich)
 - Ce (em 5 % (m/m) de HNO_3 – Sigma–Aldrich)

4.1.3 Sólidos

- Carbetto de Silício (SiC , Mesh 60);
- Ácido bórico (H_2BO_3 – P.A. – Chemco);
- Nitrato de Amônio (NH_4NO_3 , $\geq 98\%$ – Sigma-Aldrich);
- Nitrato de Ferro III ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $\geq 98\%$ - Sigma-Aldrich);
- Nitrato de Manganês II ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $\geq 97\%$ - Sigma-Aldrich);
- Nitrato de Cério III ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $\geq 99\%$ - Sigma-Aldrich);
- Zeólita Mordenita (CBV-10A, Lote: 2200-13 – Na-MOR – Zeolyst International);
- Lã de quartzo (SiO_2 – fios de 9 μm – Actquartz).

4.2 Preparação

4.2.1 *Suporte*

Os catalisadores preparados tiveram como suporte a zeólita Mordenita (MOR) comercial fornecida pela *Zeolyst International* de código CBV-10A. Essa foi adquirida na forma sódica e tem razão sílica alumina nominal igual a 13 ($\text{Si/Al} = 6,5$) e área superficial específica de $425 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Para evitar efeitos adversos da presença de íons sódio e sabendo que o catalisador de FCC tem como fase ativa sítios ácidos de *Brønsted* (H^+), a zeólita comercial passou por um pré-tratamento que consiste na troca iônica do Na^+ por NH_4^+ .

Para a troca iônica, a mordenita sódica (Na-MOR) foi mantida sob agitação em uma solução de nitrato de amônio (NH_4NO_3) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Após esse período, o sólido foi recuperado via filtração e lavado com água destilada. Esse procedimento foi repetido 3 vezes obedecendo a proporção de 10 ml de solução por grama de zeólita em cada uma das trocas, como realizado por (SILVA, 2008).

Após as três trocas e as sucessivas lavagens, o sólido foi seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h obtendo a mordenita amoniacal ($\text{NH}_4\text{-MOR}$).

Desse material, após o pré-tratamento, dois suportes diferentes foram obtidos: ácido (H-MOR) e contendo cério (Ce-MOR).

Para obtenção do suporte ácido, a $\text{NH}_4\text{-MOR}$ foi calcinada a fim de decompor o íon NH_4^+ em NH_3 e íons H^+ compensando carga na zeólita (H-MOR). A calcinação foi realizada em mufla aquecida a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) durante 360 min após atingir a temperatura desejada (SILVA, 2008).

Já o suporte contendo cério (Ce-MOR) foi obtido seguindo o procedimento de troca iônica descrito por (QI et al., 2012) mantendo a $\text{NH}_4\text{-MOR}$ sob agitação em solução $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. Posteriormente, o sólido foi recuperado via filtração e lavado com água destilada. O sólido final foi seco em estufa por 12 h a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. O material seco foi calcinado também a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 360 min (rampa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

4.2.2 *Catalisadores Impregnados*

Catalisadores com sítios de óxido de ferro e óxido de manganês foram produzidos via impregnação úmida seguindo o procedimento descrito por SILVA (2008) com dois teores metálicos diferentes (5 e 10 % (m/m)). Para isso foi pesado a massa dos nitratos –

de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ou de manganês II ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – de forma a obter a massa de metal necessária para obter 1 g de suporte como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Catalisadores preparados via impregnação úmida e massa dos sais de nitrato utilizadas na preparação.

Catalisador	Suporte	Teor Metálico [% (m/m)]	Massa de Nitrato [g]
H-MOR/Fe5	H-MOR	5	0,3607
Ce-MOR/Fe5	Ce-MOR	5	0,3607
Ce-MOR/Fe10	Ce-MOR	10	0,7213
H-MOR/Mn5	H-MOR	5	0,2282
Ce-MOR/Mn5	Ce-MOR	5	0,2282
Ce-MOR/Mn10	Ce-MOR	10	0,4564

Fonte: Autoria própria.

A massa do nitrato foi diluída em 50 ml de água destilada e a ela adicionado o suporte. A suspensão foi mantida sob agitação a 50 °C em chapa de aquecimento até que todo o líquido evaporasse (cerca de 3 h). O sólido resultante foi levado à mufla para calcinação a 550 °C (rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹) durante 360 min após atingir a temperatura desejada. Esse tratamento térmico tem como objetivo decompor o sal do metal impregnado obtendo assim, a fase óxido sobre o suporte (SILVA, 2008).

Além destes e para fins de comparação foi preparado um catalisador de referência à base de platina (metal nobre). RONCOLATTO (2007), cita patentes em que a platina é usada suportada em alumina (Al_2O_3) modificada com CeO com o objetivo de melhorar a dispersão da fase metálica. Sobre esse suporte a Pt foi impregnada obtendo um catalisador contendo 0,5 % (m/m) do metal. Esse catalisador (denominado Ce-MOR/Pt0,5) foi preparado via impregnação úmida sobre a mordenita contendo cério, usando procedimento similar ao à preparação dos catalisadores de Fe e Mn. Foi calculada a massa necessária de ácido cloroplátinico hexa-hidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para produzir 500 mg de catalisador com teor metálico de 0,5 % (m/m).

4.2.3 *Catalisadores com Sítios de Troca*

Os catalisadores com sítios de ferro e manganês ocupando posições de troca iônica na zeólita foram preparados via procedimento similar ao procedimento de troca com cério na preparação do suporte Ce-MOR (item 4.2.1).

Para a obtenção do catalisador Fe-MOR, a NH_4 -MOR precursora foi mantida sob agitação em uma solução de nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0,1 mol.L⁻¹ a 40 °C

durante 24 h (SOARES, 2012). Posteriormente, o sólido foi recuperado via filtração, lavado com água destilada e seco em estufa por 12 h a 110 °C.

Já o catalisador Mn-MOR foi obtido mantendo a NH₄-MOR sob agitação em solução de nitrato de manganês II (Mn(NO₃)₂ 4H₂O) 0,1 mol.L⁻¹ a 80 °C durante 6 h. Assim como o catalisador com sítios de ferro, o sólido foi recuperado via filtração, lavado com água destilada e seco em estufa por 12 h a 110 °C.

O material seco, em ambos os catalisadores, foi submetido à calcinação, para conversão dos íons NH⁴⁺ não trocados a H⁺. Esses foram levados à mufla e tratados a 550 °C (rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹) durante 360 min após atingir a temperatura desejada.

Cabe ressaltar que o procedimento de troca iônica dos catalisadores foi realizado a temperaturas e tempo de troca diferentes porque a 80 °C foi observado, para o catalisador de ferro, a formação de óxido em demasia após o procedimento de calcinação, assim como observado, também, por SOARES (2012) em seu trabalho. O aumento do tempo de troca foi realizado a fim de compensar o abaixamento da temperatura garantindo que o equilíbrio fosse atingido. Como para o manganês não foi observada a formação de óxido, decidiu-se manter o procedimento similar ao de preparação do suporte contendo cério.

4.2.4 *Catalisadores preparados*

Resumindo, os catalisadores preparados neste trabalho são listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Conjunto de catalisadores preparados destacando o suporte, o método de preparação e o teor metálico esperado.

Catalisador	Suporte	Método de preparação	Teor metálico nominal [% (m/m)]
H-MOR/Fe5	H-MOR	Impregnação úmida	5
Ce-MOR/Fe5	Ce-MOR	Impregnação úmida	5
Ce-MOR/Fe10	Ce-MOR	Impregnação úmida	10
H-MOR/Mn5	H-MOR	Impregnação úmida	5
Ce-MOR/Mn5	Ce-MOR	Impregnação úmida	5
Ce-MOR/Mn10	Ce-MOR	Impregnação úmida	10
Fe-MOR	-	Troca Iônica	4
Mn-MOR	-	Troca Iônica	5
Ce-MOR/Pt0,5	Ce-MOR	Impregnação úmida	0,5

Fonte: Autoria própria.

Cabe ressaltar, o teor metálico nominal dos catalisadores preparados via troca iônica foi estimado baseado na capacidade máxima de troca, levando em consideração o teor de Al na zeólita, a fórmula geral da zeólita apresentada por AUERBACH et al. (2003) e a valência do metal (Fe^{3+} e Mn^{2+}) compensando carga.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

A espectrometria de emissão atômica ICP-OES tornou-se amplamente conhecido pela velocidade e precisão nas análises, viabilizando um significativo aumento do número de amostras e elementos analisados nos últimos anos. Esta técnica utiliza plasma de alta frequência acoplado indutivamente como fonte de luz e é ideal para a análise de amostras em solução (SIERRA-PEREIRA, 2012).

Dessa forma, foi necessário digerir as amostras para a análise, para isso os catalisadores foram secos em mufla a 700 °C por 2 h para remoção de umidade. Foi pesado 50 mg de catalisador (seco) em frasco de teflon. A essa amostra foi adicionado 5 gotas de H_2SO_4 concentrado e 1 mL de HF, posteriormente, os frascos foram mantidos em banho de areia à 250°C. Nessa etapa, o ácido fluorídrico reage com o silício da zeólita formando vapor de SiF_3 , o qual é eliminado e o alumínio da amostra é fixado em razão da formação do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (SILVA, 2008).

Após evaporação de todo o conteúdo do frasco, foi adicionado 2 mL de água destilada e 2 mL de HNO_3 mantendo o frasco aquecido. Após 1 h foi adicionado 1 mL de H_2O_2 e a solução foi mantida por mais 30 min sob aquecimento. A solução final foi diluída para 50 mL com água.

As amostras para análise foram preparadas diluindo 10x a solução dos catalisadores digeridos em água Milli Q (ultrapura) com adição de H_2BO_3 4 % (m/V) na proporção de 2 mL para cada 10 mL de solução digerida com o objetivo de neutralizar qualquer traço de HF na solução.

Além das amostras foi necessário montar a curva de calibração para os metais a serem analisados. A curva foi montada com a diluição das soluções padrão de Ce, Mn, Fe e Al nas concentrações de: 0,5; 1; 5; 10; 25 e 50 ppm dos metais.

A análise foi realizada no equipamento ICP-OES Varian Vista AX do Centro de Caracterização e desenvolvimento de Materiais (CCDM- UFSCar). A calibração do equipamento foi realizada com as soluções padrões e a concentração de cada um dos metais nas

amostras foi calculada aplicando os espectros lidos pelo equipamento na curva de calibração de cada um dos elementos (Apêndice D).

4.3.2 *Difratometria de Raios-X*

A técnica de difração de raios-X tem como um dos mais importantes usos a determinação qualitativa das fases presentes numa amostra. A identificação das fases é realizada a partir da comparação do difratograma com dados reunidos no JCPDS pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). A JCPDS é composta de difratogramas de amostras padrões em pó destinada à identificação de amostras policristalinas (SILVA, 2008).

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Multiflex), com tubo de Cu e filtro de Ni, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ \AA}$). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ (2\theta)\cdot\text{min}^{-1}$, com variação de ângulo na faixa de 5 a $80^\circ (2\theta)$.

4.3.3 *Redução com H_2 à Temperatura Programada*

A redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP- H_2) é muito útil para fornecer informações sobre as fases redutíveis presentes no catalisador, sua temperatura de redução e estados de oxidação (SIERRA-PEREIRA, 2012).

A técnica de redução à temperatura programada consiste em submeter um catalisador oxidado a um aumento de temperatura programado, enquanto uma mistura gasosa redutora, normalmente hidrogênio diluído em um gás inerte, passa pela amostra (SIERRA-PEREIRA, 2012). O consumo de H_2 é então monitorado por um detector de condutividade térmica (TCD) conectado a jusante do reator, analisando a concentração de H_2 no efluente gasoso.

As análises de RTP- H_2 foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics modelo AutoChem 2920. Cada amostra foi pesada e colocada em um reator de quartzo tipo “U”, e aquecido sob fluxo de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) até 250°C por 30 min (taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Após o pré-tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e novamente aquecida até 1000°C ($10^\circ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), sob fluxo da mistura de 10 % (V/V) de H_2 em N_2 . Sendo o consumo de H_2 acompanhado pelo detector TCD, via integração das áreas sob os picos de redução.

Os cálculos do percentual de redução dos sítios dos catalisadores foram calculados com base no teor metálico obtido via ICP-OES e no estado de oxidação final de cada

um dos óxidos (predito pela literatura). Foi calculado a variação do estado de oxidação do metal (ΔVal) entre a fase inicial (determinado via DRX) e a final. Com o teor de metal ($g.g_{cat}^{-1}$) na amostra (m_{metal}) calculou-se qual seria o consumo de H_2 ($H_{2,T}$) ($mol.g_{cat}^{-1}$) caso todo metal sofresse redução (Equação 4-1). Esse resultado é confrontado com o consumo de H_2 lido pelo equipamento durante o experimento, obtendo assim o percentual de metal reduzido no catalisador.

$$H_{2,T} = \frac{m_{metal} \cdot \Delta Val}{2 \cdot MM_{metal}} \quad 4-1$$

MM_{metal} é a massa molar ($g.mol^{-1}$) do metal (Fe ou Mn).

4.3.4 Espectroscopia por Reflectância Difusa na Região do Ultravioleta Visível

A técnica de espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta visível (DRS-UV-VIS) se baseia na reflexão da luz na região do ultravioleta visível sobre a amostra em pó. No espectro de DRS-UV-VIS a porção da luz espalhada a partir de um sólido e de uma amostra de referência ideal é medida em função do comprimento de onda. A iluminação da amostra por radiação incidente leva à sua iluminação difusa. A luz incidente é parcialmente absorvida e parcialmente espalhada. A radiação espalhada proveniente da amostra é coletada e detectada (SIERRA-PEREIRA, 2012).

As análises foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian Cary 5G pertencente ao Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Química da UFSCar. Foi utilizado um porta amostra de teflon com janela de quartzo, e usado óxido de bário como material de referência padrão.

Os espectros de reflexão obtidos pela análise foram tratados com a função de Kubelka-Munk (Equação 4-2) (SIERRA-PEREIRA, 2012). Essa converte os dados de reflectância (R) em absorbância (F). As análises foram realizadas na região espectral entre 200 a 800 nm.

$$F(R) = 100 \cdot \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} \quad 4-2$$

4.3.5 Espectroscopia Mössbauer

Técnica baseada nas variações dos níveis de energia no núcleo gerada por influências eletrônicas e magnéticas por causa das interações com átomos vizinhos. Tais variações são medidas através da absorção de raios gama pelo núcleo do átomo. A análise é realizada por meio do bombardeamento da amostra por raios gama. A energia dessa radiação é,

então, variada acelerando a fonte de radiação (gerando efeito *Doppler*). Os fótons emitidos são recebidos no detector até que a radiação tenha energia de absorção, neste momento a radiação é absorvida pelo núcleo do átomo e o detector recebe uma menor quantidade de fótons. Assim, por essa técnica espera-se identificar as espécies e o tipo de interação que os átomos de ferro sofrem, uma vez que a técnica é limitada a apenas alguns elementos (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2014).

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Departamento de Química da UFMG e medidas por transmissão, usando uma fonte de 25 mCi $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ movendo-se em modo sinusoidal. Os dados foram adquiridos em $\pm 0,03 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e os valores de deslocamento isomérico (IS) tiveram como referência o espectro do α -ferro metálico. A fonte e o detector foram mantidos à mesma temperatura durante os experimentos. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente (25 °C). No tratamento de dados se utilizou o programa *Normos 95*, considerando as linhas na forma *Lorentziana*.

4.3.6 Avaliação da Atividade Catalítica

O desempenho dos catalisadores foi avaliado na oxidação do monóxido de carbono utilizando oxigênio como agente oxidante. Os ensaios foram realizados utilizando um reator de quartzo tubular de leito fixo contendo 50 mg de catalisador misturado com 50 mg de carvão de silício (dilui o leito e evita a formação de pontos quentes em razão da energia liberada durante a reação). O reator foi alimentado com fluxo gasoso contínuo (36 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$), contendo 0,67 % (V/V) de CO, 1,67 % (V/V) de O₂ e o balanço em He, a uma velocidade espacial (WHSV), considerando apenas o fluxo de CO (Equações 4-3 e 4-4) igual a 0,325 h^{-1} . A temperatura da reação variou entre 150 e 550 °C.

$$\text{WHSV} = \frac{\dot{m}_{\text{CO}}}{m_{\text{cat}}} \quad 4-3$$

$$\dot{m}_{\text{CO}} = \text{MM}_{\text{CO}} * \left(\frac{P \cdot \dot{V}_{\text{CO}}}{R \cdot T} \right) \quad 4-4$$

\dot{m}_{CO} = vazão mássica de CO [$\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$]

m_{cat} = massa de catalisador [mg]

\dot{V}_{CO} = vazão volumétrica de CO [$\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$]

MM_{CO} = massa molar de CO (28 $\text{mg}\cdot\text{mmol}^{-1}$)

P = pressão (considerado CNTP)

T = temperatura (considerado CNTP)

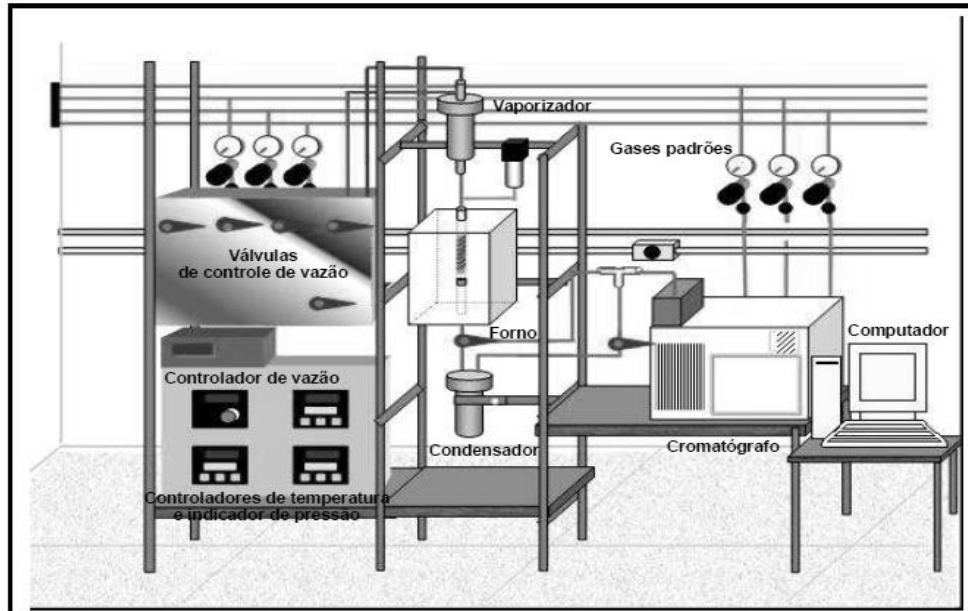
R = constante universal dos gases ideais (0,082 $\text{atm}\cdot\text{mL}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Os produtos da reação foram analisados em linha por um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-17A) equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) aquecido a

100 °C. O O₂ e CO foram separados usando em uma coluna de 5 m aquecida a 40 °C tipo empacotada com peneira molecular 13X.

A linha de oxidação utilizada, alocada no laboratório de reações especiais do DEQ/UFSCar é representada pelo esquema da Figura 4.1.

Figura 4.1. Esquema da linha de oxidação do laboratório de reações especiais DEQ/UFSCar.



Fonte: SILVA (2008)

A atividade dos catalisadores foi avaliada por meio da conversão do reagente limitante (CO) calculada via a Equação 4-5.

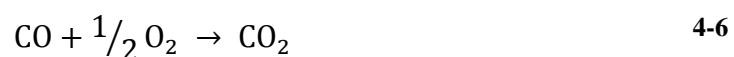
$$conv_{CO}(\%) = \frac{[CO]_{entra} - [CO]_{sai}}{[CO]_{entra}} \cdot 100 \quad 4-5$$

Em que [CO]_{entra} e [CO]_{sai} são as áreas dos picos de monóxido de carbono (u.a) obtida na análise de cromatografia gasosa a temperatura ambiente (30 °C) e à temperatura da reação, respectivamente.

Com base nas vazões de cada um dos componentes da alimentação e nas conversões calculadas, foi realizado o balanço molar para a obtenção da concentração de CO na corrente efluente ao reator. Para esse balanço foram levantadas as seguintes hipóteses:

- a mistura gasosa tem comportamento de gás ideal
- única reação no processo é a oxidação do CO formando CO₂ (Equação 4-6).

As equações de balanço são representadas pelas Equações 4-7 a 4-10.



$$CO: \dot{V}_{CO} = \dot{V}_{0,CO} - (conv_{CO} * \dot{V}_{0,CO}) \quad 4-7$$

$$\text{O}_2: \dot{V}_{\text{O}_2} = \dot{V}_{0,\text{O}_2} - 1/2 * (\text{conv}_{\text{CO}} * \dot{V}_{0,\text{CO}}) \quad 4-8$$

$$\text{He: } \dot{V}_{\text{He}} = \dot{V}_{0,\text{He}} \quad 4-9$$

$$\text{CO}_2: \dot{V}_{\text{CO}_2} = \dot{V}_{0,\text{CO}_2} + (\text{conv}_{\text{CO}} * \dot{V}_{0,\text{CO}}) \quad 4-10$$

Em que " \dot{V} " é a vazão volumétrica [$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$] para cada um dos componentes da mistura gasosa, o subscrito '0' indica a vazão volumétrica inicial e " conv_{CO} " a conversão de CO (%) calculada nos testes catalíticos. Vale ressaltar que a hipótese de comportamento ideal dos gases, permite que o balanço molar seja realizado via as vazões volumétricas.

4.3.7 Avaliação de Estabilidade na Presença de Interferentes

Para avaliação da estabilidade dos catalisadores na presença de interferentes dois grupos de ensaios foram realizados. Ambos foram conduzidos a temperatura de 550°C , usando 50 mg de catalisador e 50 mg de carvão de silício. A vazão de CO e O_2 as mesmas que nos testes catalítico – $36 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, contendo 0,67 % (V/V) de CO, 1,67 % (V/V) de O_2 e o balanço em He ($\text{WHSV} = 0,325 \text{ h}^{-1}$).

O primeiro grupo foi testado em ciclos de 1 h com pós tratamento em corrente de He por 2 h após cada ensaio com interferente. Já o segundo grupo foi testado em ciclos de 2 h, também com pós tratamento em corrente de He por 2 h após ensaio com interferente.

Em ambos, a ordem dos ciclos foi mantida a mesma: Primeiro, o teste é feito em corrente limpa (sem interferentes), decorrido o tempo adicionou-se à corrente vapor d'água, seguido pelo tratamento em He. Depois, repetiu-se o teste em corrente limpa para verificar se a atividade foi reestabelecida. Posteriormente, adicionou-se SO_2 a corrente de alimentação e, posteriormente, realizou o pós tratamento com He e por fim outra corrida em corrente limpa.

As vazões e os catalisadores testados em cada um dos grupos são mostradas na Tabela 4.3.

Os experimentos foram conduzidos na linha de oxidação de CO alocada no laboratório de reações especiais do DEQ/UFSCar, a mesma usada para os testes catalíticos, descrita no item anterior.

Tabela 4.3. Alimentação de interferentes durante os testes de estabilidade catalítica.

Grupo 1		
Interferente	Alimentação	Concentração na corrente de entrada
Vapor	Vaporização de água destilada – 0,3 ml.h ⁻¹	16 % (mol/mol)
SO ₂	SO ₂ (0,5 % (V/V)) em He – 8,4 ml.min ⁻¹	800 ppm
Catalisadores testados	Ce-MOR/Pt; Ce-MOR/Fe5; Ce-MOR/Mn5; H-MOR/Fe5; H-MOR/Mn5.	
Grupo 2		
Interferente	Alimentação	Concentração na corrente de entrada
Vapor	Vaporização de água destilada – 0,3 ml.h ⁻¹	16 % (mol/mol)
SO ₂	SO ₂ (0,5 % (V/V)) em He – 1,5 ml.min ⁻¹	200 ppm
Catalisadores testados	Ce-MOR/Mn10	

Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-OES)

O teor dos metais (Al, Ce, Fe e Mn) dos catalisadores preparados nesta pesquisa foram determinados via ICP-OES e os resultados estão apresentados na Tabela 5.1. Os resultados foram obtidos aplicando o espectro obtido pelo equipamento às curvas de calibração mostradas no Apêndice D.

Tabela 5.1. Teor dos metais presente nos catalisadores, resultado da análise de ICP-OES.

Catalisador	Teor metálico [% (m/m)]			
	Fe	Mn	Ce	Al
Ce-MOR	-	-	0,68	5,56
Ce-MOR/Fe5	4,66	-	0,66	4,99
Ce-MOR/Fe10	9,84	-	0,58	4,53
Ce-MOR/Mn5	-	5,68	0,63	5,31
Ce-MOR/Mn10	-	8,00	0,64	5,32
Fe-MOR	1,98	-	-	5,37
Mn-MOR	-	2,38	-	5,83
H-MOR/Fe5	4,78	-	-	5,77
H-MOR/Mn5	-	4,88	-	5,44

Fonte: Autoria própria.

Ao serem comparados com os resultados esperados, Tabela 4.2, os catalisadores preparados via impregnação mostraram coerência com o nominal. Apenas o catalisador Ce-MOR/Mn10 apresentou teor significativamente menor, o que pode sugerir perda de material durante a preparação. Já os catalisadores Fe-MOR e Mn-MOR (preparados via troca iônica), apresentaram teor bem abaixo da capacidade de troca teórica calculada e apresentada, também, na Tabela 4.2. Procedimento de troca iônica similar ao do Mn-MOR foi usado por QI et al. (2010) para a preparação de catalisadores de Mn em trocado em zeólita Y de razão Si/Al 6,7 obtendo catalisador com teor de 2,5 % (m/m) de manganês, próximo do obtido no presente estudo.

SOARES (2012) apresentou resultados de troca iônica com ferro à 80°C sobre ferreritas, obtendo percentual de 8,06 % (m/m). Porém, o autor verifica via DRX a presença do óxido de ferro (Fe₂O₃) sobre a zeólita, assim como o identificado no catalisador Fe-MOR80 cujos resultados são apresentados no Apêndice B.

A efetividade do procedimento de troca pode ser verificada pela razão metal alumínio. Baseado nos resultados de ICP-OES, essa razão é de 0,24 para o Fe-MOR e 0,20 para o Mn-MOR. Apesar dos resultados aparentemente próximos, a diferença de carga entre os íons prevê uma razão máxima de 0,33 para o Fe-MOR e 0,50 para o Mn-MOR. Assim, pode-se constatar que o procedimento de troca com o ferro foi mais efetivo.

Com relação ao suporte contendo cério (Ce-MOR), assim como para os catalisadores produzidos via troca iônica, esse apresenta teor de Ce abaixo da capacidade máxima – razão Ce/Al = 0,02. Esse baixo teor de troca iônica do cério pode ser relacionado ao seu grande raio, o que dificulta a difusão dos íons nos microporos da zeólita. QI et al. (2012) usou o mesmo procedimento de troca iônica que neste estudo para preparação de zeólitas mordenita trocadas com Ce. Os autores obtiveram zeólitas contendo 0,019 % (mol/mol) de Ce (Ce/Al = 0,017) resultado próximo do observado nesta pesquisa. Além disso, QI et al. (2012) observaram via fluorescência de raios-X que o teor de Ce na superfície da zeólita é maior que o obtido para todo catalisador via ICP reforçando a hipótese de dificuldade de difusão do íon cério pelos poros da zeólita.

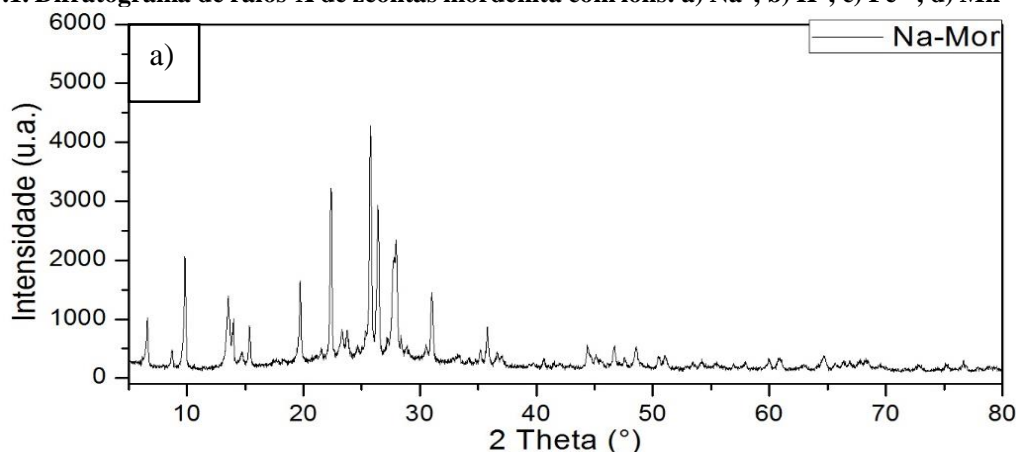
5.2 Difratomia de Raios-X

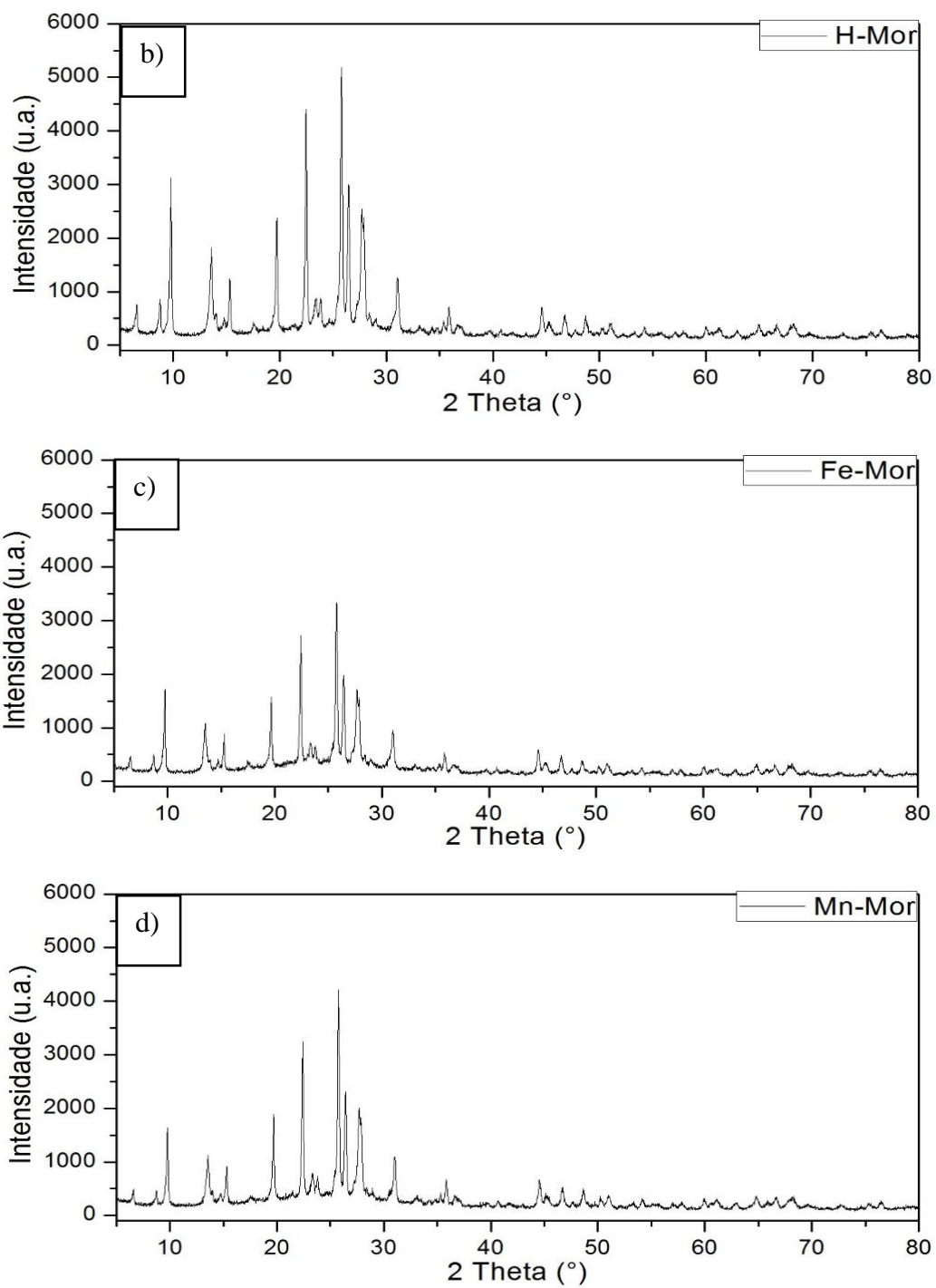
5.2.1 *Mordenita após procedimento de troca iônica*

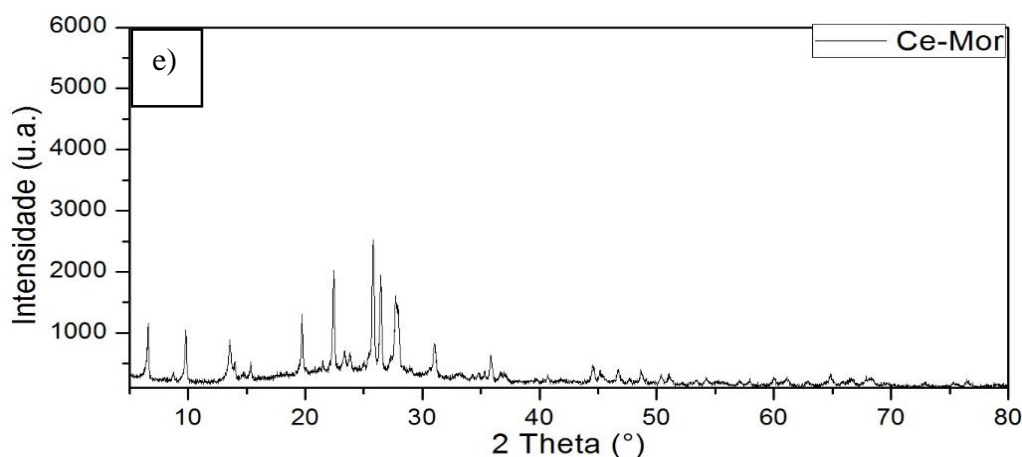
A Figura 5.1 mostra os difratogramas de raios-X entre 5 e 80° (2θ) da zeólita comercial (Na-Mor) e após a etapa de troca iônica com H⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ e Ce³⁺.

Em todos os difratogramas ficaram evidentes apenas os picos referentes aos planos da zeólita mordenita (JCPDS 00-049-0924) em 2θ igual a 6,5° (110); 9,8° (200); 13,5° (111); 19,7° (400) e (330); 22,4° (150); 23,4° (241); 25,8° (202); 26,4° (440); 27,7° (511); 31,1° (332); 35,9° (442) e (352).

Figura 5.1. Difrátograma de raios-X de zeólitas mordenita com íons: a) Na⁺; b) H⁺; c) Fe³⁺; d) Mn²⁺; e) Ce³⁺.







Fonte: Autoria própria.

A manutenção dos picos em suas posições iniciais mesmo após o procedimento de troca iônica e calcinação confirma a manutenção da estrutura cristalina da mordenita. Isto deve-se ao fato que a mordenita apresenta alta resistência térmica. A mordenita em sua forma ácida e com razão Si/Al = 6,5 suporta até 1100°C sem perder sua estrutura (TSOLOVSKI et al., 1985).

Além disso, segundo a equação de Scherrer (Equação 5-1) a largura dos picos de difração ('B') está relacionada com o tamanho médio das partículas. Em todos os difratogramas não foi observado o alargamento dos picos de difração, o que mostra que não houve alteração nos cristais da zeólita (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cdot \cos(\theta_B)} \quad 5-1$$

D: tamanho médio das partículas

B: valor da largura à meia altura dos picos

θ_B : ângulo de Bragg

$\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$

0,9: fator de correção que leva em conta a forma da partícula.

Comparando os difratogramas (Figura 5.1), observa-se a diminuição da intensidade dos picos após a troca iônica. Esse fato é explicado pelo crescente coeficiente de absorção de raios-X pelos elementos. A ordem de absorção é dada por CULLITY (1978) como sendo H (0,3912) < Na (30,30) < Mn (272,5) < Fe (304,4) < Ce (378,8).

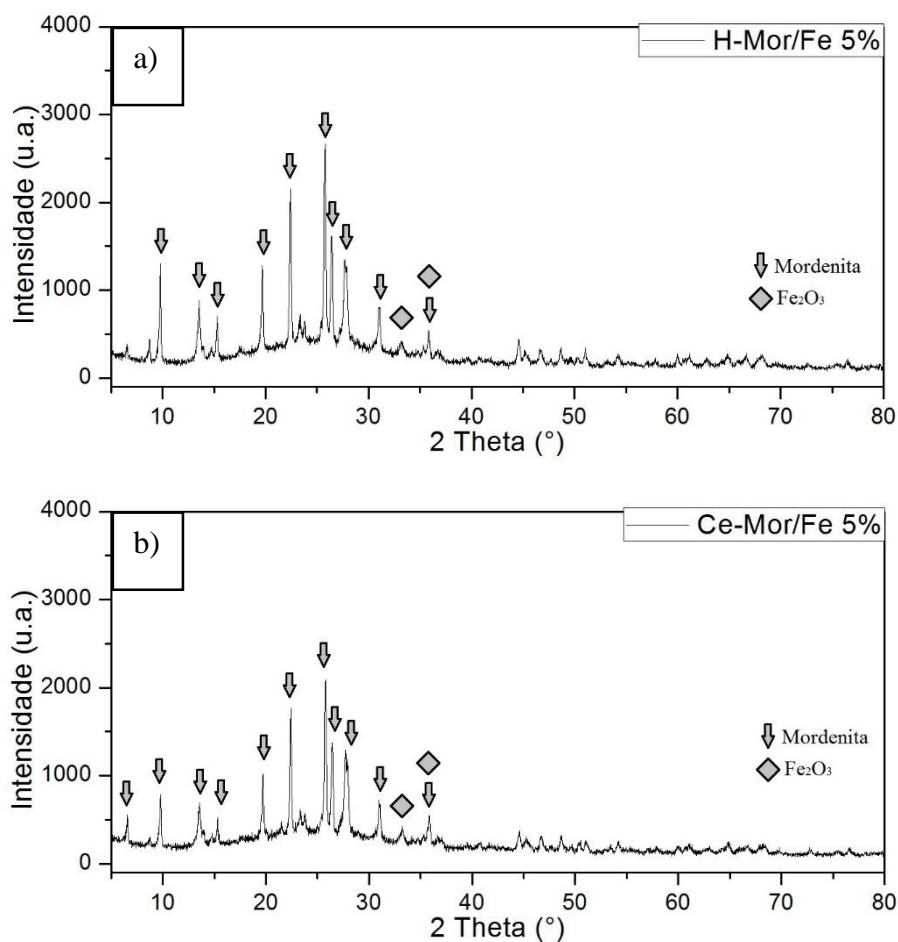
Além disso, nas zeólitas com íons ferro, manganês ou cério não foram identificados picos de difração referentes às fases óxido desses metais (Apêndice A) sugerindo que não houve formação detectável dessas fases. SOARES (2012) para seus catalisadores impregnados com óxido de ferro sobre zeólitas não observou picos de difração da fase óxido quando o teor do metal foi inferior a 5 % (m/m). Entretanto, devido ao procedimento de

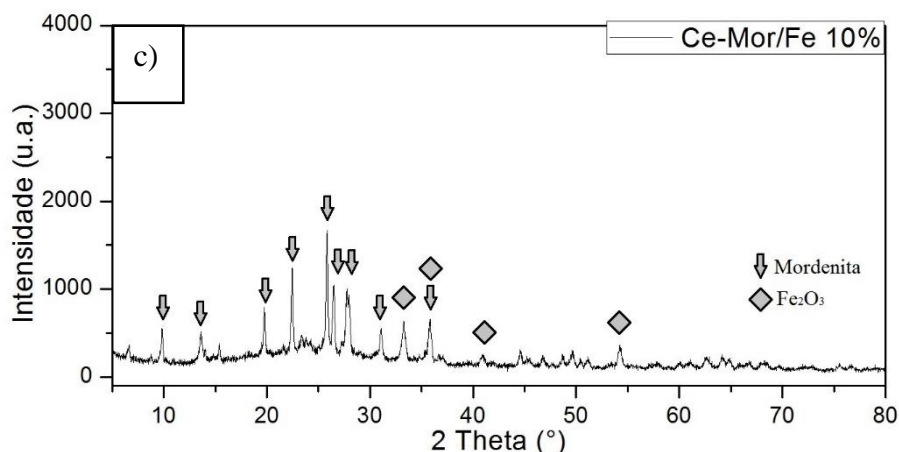
preparação empregado, não pode ser descartado que esses metais estejam na forma iônica compensando carga da rede cristalina da zeólita. Vale ressaltar que, para a obtenção do catalisador Fe-Mor sem a presença de óxido de ferro, foi necessário adotar uma metodologia diferente da metodologia utilizada para os outros metais. A amostra trocada com ferro troca a 80 °C após sua calcinação gerou a fase hematita sobre a zeólita como mostrado no Apêndice B, corroborando com os resultados de SOARES (2012).

5.2.2 *Catalisadores Impregnados*

A Figura 5.2 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores impregnados com ferro, sobre a zeólita mordenita ácida contendo 5 % (m/m) do metal e sobre a mordenita contendo cério em sítios de troca contendo 5 e 10 % (m/m) de ferro.

Figura 5.2. Difratograma de raios-X de catalisadores preparados via impregnação com sítios de Fe: a) H-MOR/Fe5; b) Ce-MOR/Fe5; c) Ce-MOR/Fe10.





Fonte: Autoria própria.

Na difração de raios-X da Figura 5.2 buscou-se identificar a presença de Fe₂O₃ (JCPDS 01-072-0469) de estrutura cristalina romboédrica denominada hematita (Apêndice A). Seus picos são em 2θ igual a 24,2° (012); 33,2° (104); 35,7° (110); 40,9° (113); 49,5° (024); 54,1° (116); 62,5° (214); 64,1 (300). Isso porque essa foi a fase observada no óxido mássico produzido nas mesmas condições de calcinação que o catalisador (Apêndice A) e, além disso, SILVA (2008) observou a formação da fase Fe₂O₃ (hematita) sobre zeólitas USY e ZSM-5 preparadas via impregnação através de análises de DRX.

Em todos os difratogramas, de forma mais discreta nos catalisadores com teor de 5 % em ferro, são visíveis o pico principal do óxido ($2\theta = 33,2^\circ$). BOGDANCHIKOVA et al. (2008) em seu trabalho com óxido de ferro impregnado sobre zeólitas com teor metálico de 5 %, não foi detectado a presença do óxido sobre o suporte via DRX, esse fato foi justificado pelos autores devido à alta dispersão dos óxidos sobre o suporte. Por outro lado, SILVA (2008) observa picos de difração do óxido em amostras com teor metálico de 3,8 % quando usado a mesma metodologia de impregnação que neste trabalho.

Além desse, o pico em $2\theta = 35,7^\circ$, também de alta intensidade no difratograma do óxido de ferro, pode ser confundido com o pico a 35,9° da zeólita. Isso dificulta concluir se esse pico ocorre somente em razão da zeólita ou se há contribuição também do óxido.

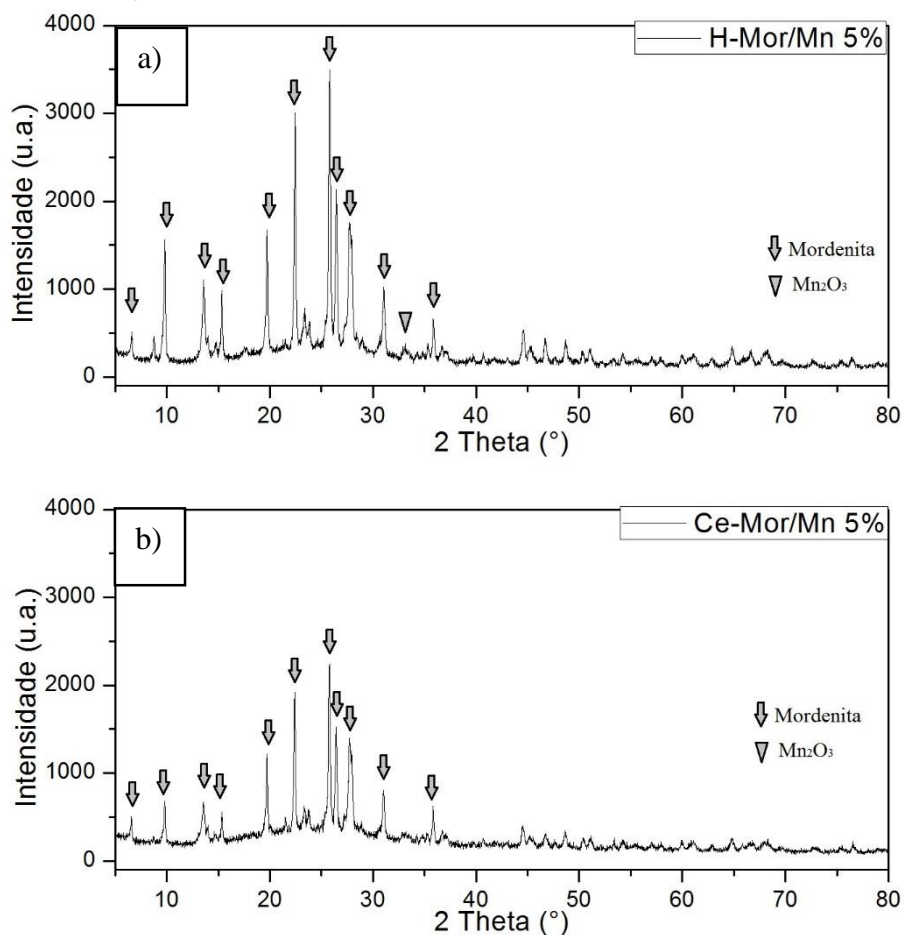
Especialmente sobre o catalisador com teor metálico de 10 % (Figura 5.2 c) outros picos da hematita são visíveis no difratograma. O mesmo foi observado por SOARES (2012), em que com o aumento do teor de ferro sobre as zeólitas preparadas via impregnação por umidade incipiente gerou picos de difração do Fe₂O₃ mais intensos.

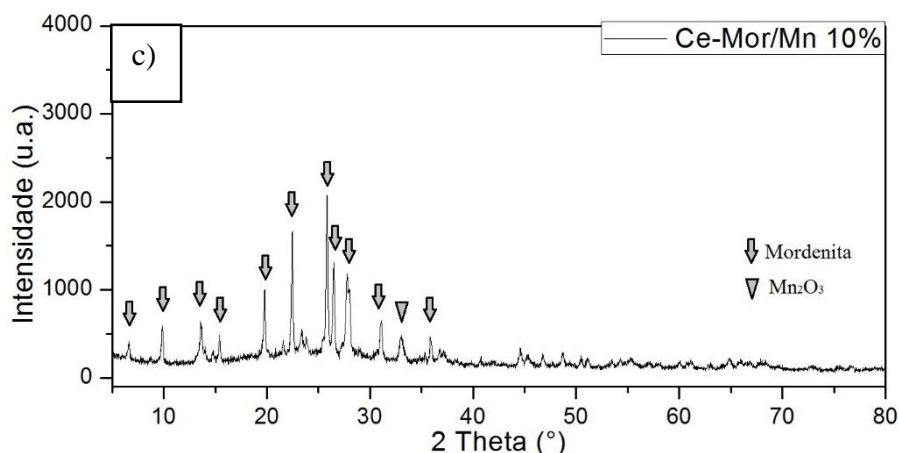
Observou-se perda da intensidade do difratograma à medida em que o teor metálico aumentou nos catalisadores. Isso ocorreu em decorrência da absorção de raios-X dos

átomos de Fe e Ce, assim como foi observado nos catalisadores com esses metais em sítios de troca.

A Figura 5.3 mostra os difratogramas de raios-X dos catalisadores impregnados com manganês, sobre a zeólita mordenita ácida contendo 5 % (m/m) do metal e sobre a mordenita contendo cério em sítios de troca contendo 5 e 10 % (m/m) de manganês. Com a análise dos difratograma buscou-se identificar a presença de Mn_2O_3 (JCPDS 00-031-0825) de estrutura cristalina cubica e fase denominada bixbite. Seus picos de maior intensidade são em 2θ igual a $23,2^\circ$ (211); $32,9^\circ$ (222); $55,2^\circ$ (440). Isso porque essa foi a fase observada no óxido mássico produzido nas mesmas condições de calcinação que o catalisador (Apêndice A).

Figura 5.3. Difratograma dos catalisadores preparados via impregnação com sítios de Mn. a) H-MOR/Mn5. b) Ce-MOR/Mn5. c) Ce-MOR/Mn10.





Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores contendo 5 % em massa de manganês não apresentaram, de forma evidente, picos de difração do óxido de manganês. EINAGA et al. (2011) também não observaram picos desse óxido no difratograma de raios-X de zeólita Y impregnada com teor metálico de 5 % (m/m). Segundo os autores, isso ocorre devido à alta dispersão dos óxidos sobre o suporte. Já sobre o catalisador com 10 % (Ce-Mor/Mn10), o pico principal do óxido ($2\theta = 32,9^\circ$) é visível no difratograma. EINAGA et al. (2011) relatam o aparecimento do pico de difração do óxido em amostras contendo 15 % (m/m) de manganês.

Assim como para os catalisadores impregnados por Fe, são observadas perdas de intensidade no difratograma devido a maior absorção dos raios-X pela presença dos metais Ce e Mn.

5.3 Redução com H₂ a temperatura programada

5.3.1 Metais em sítios de troca iônica

A Figura 5.4 mostra os perfis de redução dos catalisadores de ferro, manganês e cério em sítios de troca iônica na zeólita mordenita. Além dos óxidos mássicos dos mesmos metais.

A redução do Fe₂O₃ mássico ocorre seguindo as equações (SIERRA-PEREIRA, 2012):

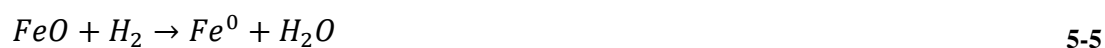
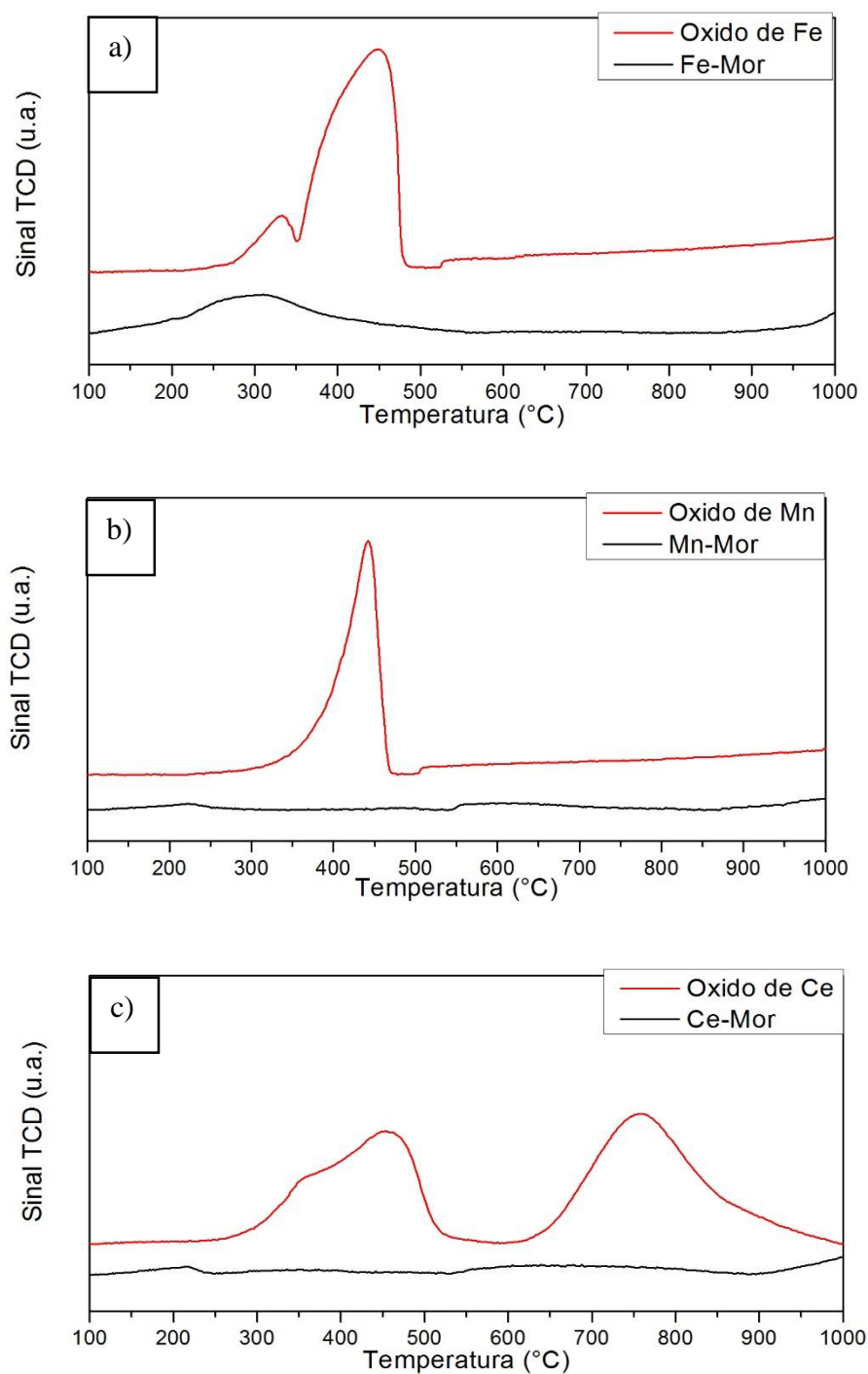


Figura 5.4. Perfis de RTP-H₂ dos óxidos mássicos e da zeólita mordenita com diferentes íons de compensação de carga: a) Fe; b) Mn; c) Ce.



Fonte: Autoria própria.

A redução do Mn_2O_3 mássico descrita por LUCAS et al. (2005), pode ser resumida pelas equações 5-6 a 5-8. Porém, o perfil de RTP-H₂ do óxido mássico apresentado neste trabalho é o mesmo observado por RAMESH et al. (2008) em que a redução do óxido

ocorre em somente uma etapa, segundo o autor de $Mn_2O_3 \rightarrow MnO$ sem segregação da etapa de formação do intermediário Mn_3O_4 :



Já a redução do CeO_2 foi observado, também, por SIERRA-PEREIRA (2012), ocorrendo em duas faixas de temperatura. O autor atribui esses dois picos à redução do CeO_2 a Ce_2O_3 , sendo que a primeira faixa de temperatura, 300 a 500 °C, é referente a redução da céria superficial e a outra faixa, 650 a 850 °C, é atribuído a redução completa do óxido.

Analisando o perfil de redução do catalisador Fe-MOR (Figura 5.4a), são observadas duas regiões de consumo de H_2 , uma entre 200 e 400°C com máximo em 300°C e outra região acima dos 950°C; essa segunda região se estende até a temperatura final do experimento (1000°C) sem um ponto de máximo. Comparando com o perfil de redução do óxido mássico de ferro (Fe_2O_3 – hematita) mostrado, também, na Figura 5.4a e discutido anteriormente, a primeira faixa de redução (200 a 400°C) está relacionada à presença de Fe_2O_3 sobre a zeólita. Picos de redução relacionados à sítios de intercâmbio são descritos por LOBREE et al. (1999), BATISTA (2002) e FENG; HALL (1997). Os autores relatam que as reduções $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ e $Fe^{2+} \rightarrow Fe^0$ ocorrem acima dos 1000 °C. Porém, sítios mais acessíveis no catalisador podem explicar o consumo próximo a 950 °C.

A redução do catalisador Mn-MOR (Figura 5.4b) apresentou consumos de H_2 muito discretos entre 200 a 250 °C, entre 500 a 700 °C e um terceiro acima dos 950 °C. Comparando com a redução do óxido mássico (Mn_2O_3 – bixbite) apresentado, também, na Figura 5.4b e discutido anteriormente, o consumo entre 200 e 250°C pode ser atribuído à presença de óxido no catalisador. Segundo LUCAS et al. (2005), o segundo pico entre 500 e 700°C, corresponde à redução de $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ em sítios de troca em ZSM-5 e Mordenita. Em seu trabalho (LUCAS et al., 2005) levou os experimentos de RTP- H_2 até 800°C e por isso o autor não descreve o comportamento dos catalisadores acima dessa temperatura. Entretanto, supõe-se que a essa temperatura, assim como o ferro, o consumo de H_2 seja devido à redução do Mn em sítios de troca.

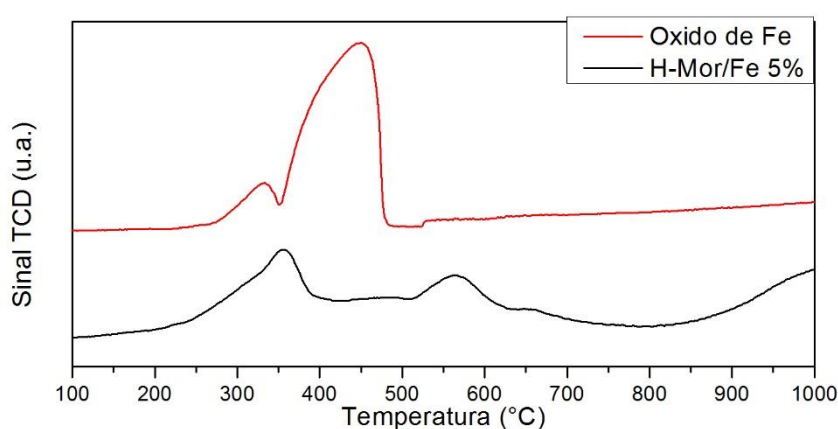
O suporte contendo cério (Figura 5.4c), assim como a zeólita contendo manganês, apresenta consumos discretos de H_2 . Nesta amostra são observados consumo de H_2 acima dos 500°C, sendo notado um aumento nesse consumo após 900°C. Pelo procedimento de adição do metal, espera-se que esse esteja, em sua maioria, em sítios de troca compensando carga da estrutura da zeólita. Entretanto, comparando o perfil de redução do suporte Ce-MOR

com o do óxido de cério mássico, há indícios que a primeira faixa de redução é referente à fase óxido formada sobre a zeólita. Já, a segunda região de consumo pode ser atribuída à redução de sítios de troca. O baixo consumo de H_2 do Ce-MOR pode ser relacionado, também, ao baixo teor de Ce no suporte (Tabela 5.1).

5.3.2 *Óxidos impregnados sobre as zeólitas*

A Figura 5.5 mostra o perfil de redução do catalisador de óxido de ferro com teor metálico de 5 % (m/m) impregnado sobre mordenita ácida (H-MOR/Fe5).

Figura 5.5. Perfil de RTP- H_2 do catalisador H-MOR/Fe5.



Fonte: Autoria própria.

A redução dos sítios de ferro ocorre em duas faixas de temperaturas, uma entre 250 e 700 °C e outra iniciando à 850 °C, e se estende até o fim do experimento. LOBREE et al. (1999), em seus estudos com ZSM-5 ácida com sítios de ferro adicionados via troca iônica, observaram comportamento análogo em amostras com altos teores de ferro, nos quais houve indícios de formação de óxido sobre a zeólita. Segundo os autores, a primeira região observada é atribuída a redução do óxido (Fe_2O_3) a ferro metálico assim como mostrado pela curva em vermelho (redução do óxido mássico) na Figura 5.5 e descrito na seção 5.3.1.

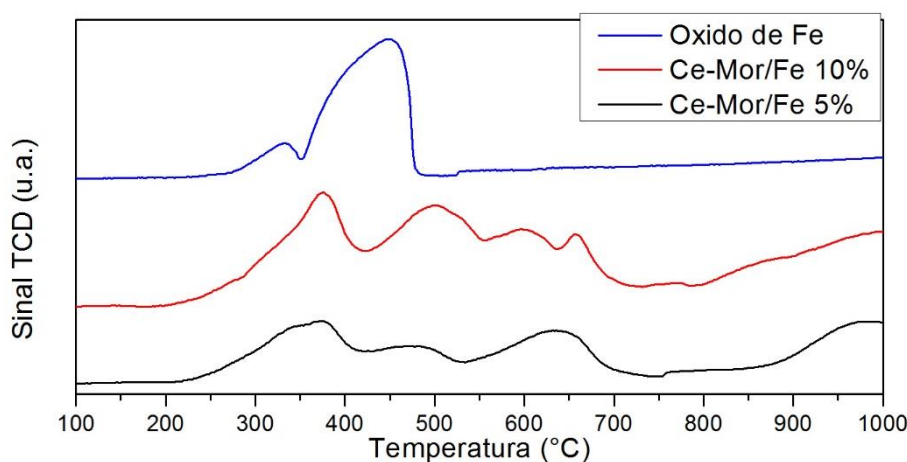
Já o consumo de H_2 acima dos 900°C, também observado na redução do Fe-MOR, foi atribuído a sítios de ferro compensando carga na zeólita (SILVA, 2008).

A Figura 5.6 mostra os perfis de redução dos catalisadores impregnados com 5 % (Ce-MOR/Fe5) e 10 % (Ce-MOR/Fe10) de ferro sobre a mordenita com íons cério compensando carga.

É possível observar que em ambos os catalisadores, com teores de ferro diferentes, os perfis de redução são análogos, sendo duas regiões de redução. A primeira, de

250 a 700°C, e outra, a altas temperaturas, no catalisador 10 % iniciando a 800°C e no de 5 % iniciando a 900°C (Figura 5.6).

Figura 5.6. Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores Ce-MOR/Fe10 e Ce-MOR/Fe5.



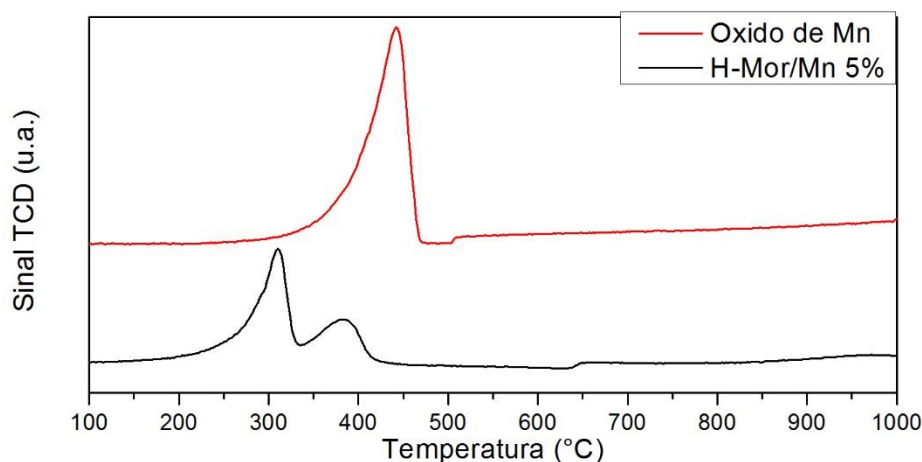
Fonte: Autoria própria.

A primeira região de redução, assim como no catalisador com suporte de mordenita ácida, é referente à redução do óxido de ferro impregnado na zeólita (Figura 5.6). Segundo LOBREE et al. (1999), a medida em que se vai aumentando o teor de ferro sobre o suporte, o perfil de redução do catalisador vai se aproximando do óxido mássico, o que é comprovado com os resultados de RTP-H₂ do catalisador Ce-MOR/Fe10.

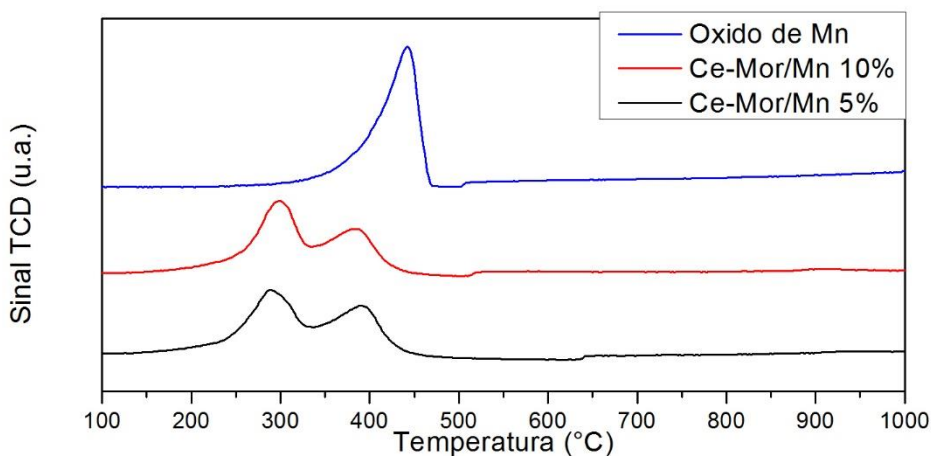
Assim como no H-MOR/Fe5, os catalisadores suportados em Ce-MOR também apresentaram consumo de H₂ próximo a 1000 °C, que também é atribuído à redução de cátions Fe em sítios de troca.

A Figura 5.7 mostra os perfis de redução do catalisador H-MOR/Mn5 e a Figura 5.8 dos catalisadores Ce-MOR/Mn5 e Ce-MOR/Mn10.

Na Figura 5.7 é possível observar dois picos de redução (em 300°C e 380°C), diferentes do pico observado no óxido mássico que reduz em um único pico. Porém, esse mesmo resultado foi observado por XU et al. (2013), para partículas nanométricas de α -Mn₂O₃ (bixbite), e por EINAGA et al. (2013), para Mn₂O₃ suportado sobre a zeólita USY. Segundo os autores, esses dois picos são referentes às reduções do Mn₂O₃ → Mn₃O₄ e do Mn₃O₄ → MnO, assim como descrito nas Equações 5-6 a 5-8.

Figura 5.7. Perfil de RTP-H₂ do catalisador H-MOR/Mn5.

Fonte: Autoria própria.

Figura 5.8. Perfis de RTP-H₂ dos catalisadores a) Ce-MOR/Mn10 e b) Ce-MOR/Mn5.

Fonte: Autoria própria.

A adição de cério ao suporte e o aumento do teor de metal nos catalisadores não causou alteração do perfil de redução dos catalisadores (Figura 5.8), que continuaram a reduzir em duas etapas com picos centrado a 300 e 380°C.

5.3.3 Consumo de H₂

O percentual de redução dos sítios nos catalisadores foi calculado com base no teor metálico obtido via ICP-OES e do consumo de H₂ nos experimentos de RTP-H₂. Os resultados são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Consumo de H₂ total considerando Fe₂O₃ a Fe⁰ e Mn₂O₃ a MnO nos catalisadores preparados via impregnação.

Catalisador	^a Teor Metálico [% (m/m)]	^b Consumo teórico H ₂ [mmol /g cat].	^c Consumo de H ₂ [mmol /g cat].	% de redução
Ce-Mor/Fe 5	4,66	1,25	0,68	54,8
Ce-Mor/Fe 10	9,84	2,63	1,42	53,9
Ce-Mor/Mn 5	5,68	0,52	0,36	70,5
Ce-Mor/Mn 10	8,00	0,73	0,47	64,4
H-Mor/Fe 5	4,78	1,28	0,68	53,4
H-Mor/Mn 5	4,88	0,44	0,22	50,6

^a resultado obtido via ICP-OES

^b consumo calculado pela Equação 4-1

^c resultado dado pelo equipamento

Fonte: Autoria própria.

Observou-se que, no geral, 50 % do metal adicionado ao catalisador foi reduzido nos experimentos de RTP-H₂. Entretanto, destacam-se os catalisadores Ce-MOR/Mn5 e Ce-MOR/Mn10, cujos resultados foram mais altos (70,5 e 64,4 %, respectivamente). Isso indica que esses catalisadores possuem mais sítios óxidos acessíveis. Comparando com o resultado obtido para o catalisador H-MOR/Mn5, de 50,6 %, pode inferir que a presença do Ce no suporte ajudou na dispersão do óxido de Mn, análogo ao observado por QI et al. (2012) para sítios de Au sobre a mordenita contendo Ce. O mesmo não pode ser constatado para o ferro, uma vez que não há grande diferença entre os catalisadores H-MOR/Fe5, Ce-MOR/Fe5 e Ce-MOR/Fe10.

5.4 Espectroscopia por reflectância difusa na região do ultra violeta visível (DRS-UV-VIS)

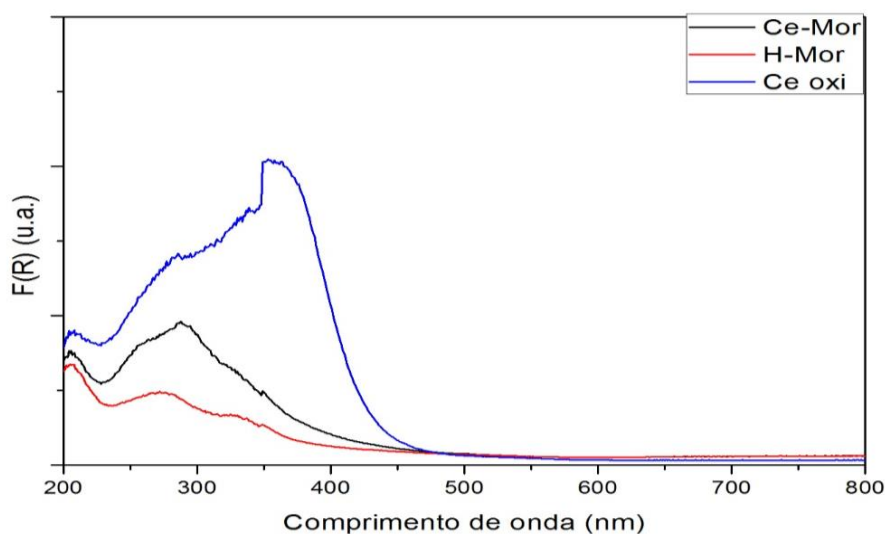
A Figura 5.9 mostra os espectros de DRS UV-VIS ajustados pela equação de Kubelka-Munk (Equação 4-2) dos suportes H-MOR e Ce-MOR juntamente com o espectro do óxido de cério (CeO₂). Segundo MOHAMED; KATIB (2006), o espectro da mordenita apresenta dois picos de absorção, a 200 e 290 nm, corroborando com o resultado obtido na Figura 5.9.

No espectro da céria é notada uma forte absorção entre 250 e 410 nm com pico próximo dos 400 nm e um ombro próximo a 300 nm. Resultados análogos foram observados por SIERRA-PEREIRA (2012), e segundo ESCRIBANO et al. (2003), esse resultado está relacionado com a transferência de carga na forma O⁻²→Ce⁺⁴, sendo que o ombro está

relacionado com a transferência $O^{2-} \rightarrow Ce^{+3}$, indicando uma vacância de oxigênio no óxido (SIERRA-PEREIRA, 2012).

No suporte Ce-MOR, a absorção é observada na região próximo a 300 nm, mesma região que a inflexão é relacionada a transferência $O^{2-} \rightarrow Ce^{+3}$. Esse resultado indica que o cério presente no suporte está na forma de íon Ce^{3+} , compensando carga na zeólita, conforme sugerido por KRISHNA REDDY et al. (2009).

Figura 5.9. Espectros de DRS UV-VIS dos suportes H-MOR e Ce-MOR e do óxido mássico CeO_2 .

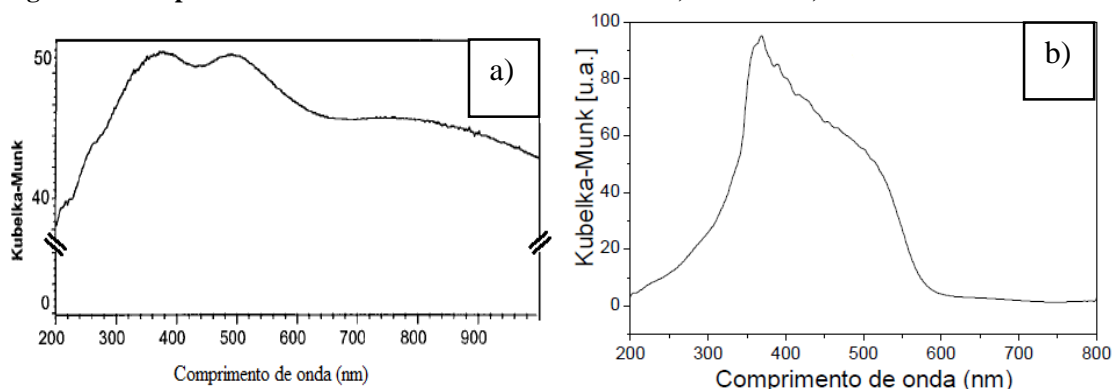


Fonte: Autoria própria.

A Figura 5.10 mostra os espectros de DRS UV-VIS ajustados pela equação de Kubelka-Munk do óxido de ferro e do óxido de manganês obtidos na literatura. A Figura 5.11 mostra os espectros dos catalisadores Fe-MOR e Mn-MOR, juntamente com os espectros dos óxidos de ferro, óxido de manganês e do suporte H-MOR.

O espectro do Fe_2O_3 obtido pela análise do óxido mássico produzido vai de encontro com o observado por SIERRA-PEREIRA (2012), com bandas de absorção de 250 a 600 nm. Porém, da análise do óxido mássico de manganês não se pode extrair informações.

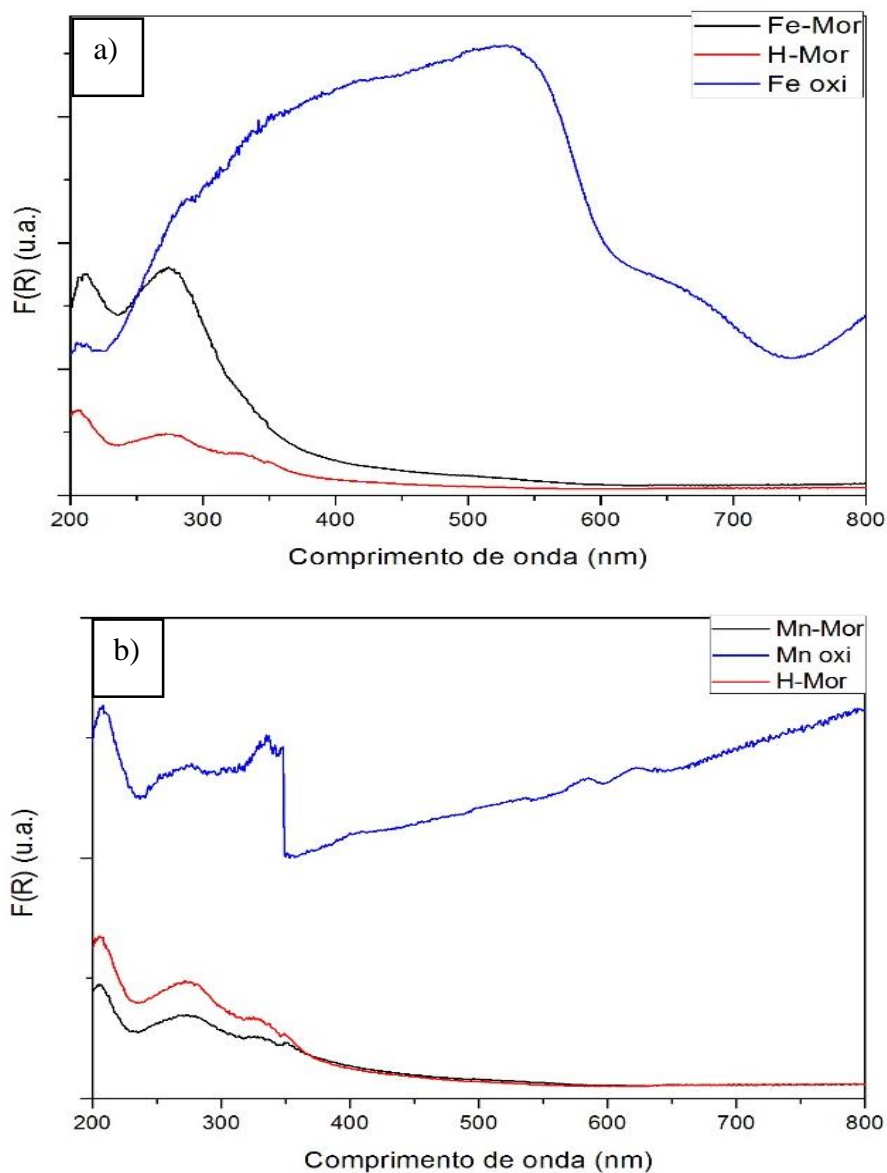
Figura 5.10. Espectros DRS-UV-VIS dos óxidos mássicos: a) Mn_2O_3 e b) Fe_2O_3 .



Fonte: BALDI et al. (1998)

Fonte: SIERRA-PEREIRA (2012).

Figura 5.11. Espectros DRS-UV-VIS a) Catalisador Fe-MOR e do óxido de Fe mássico preparado; b) Catalisador Mn-MOR e do óxido de Mn mássico preparado.



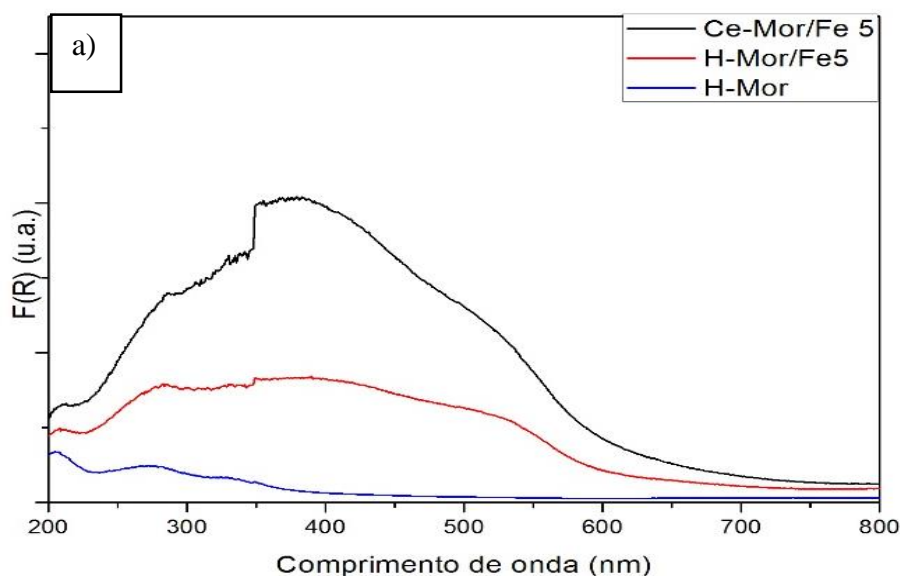
Fonte: Autoria própria.

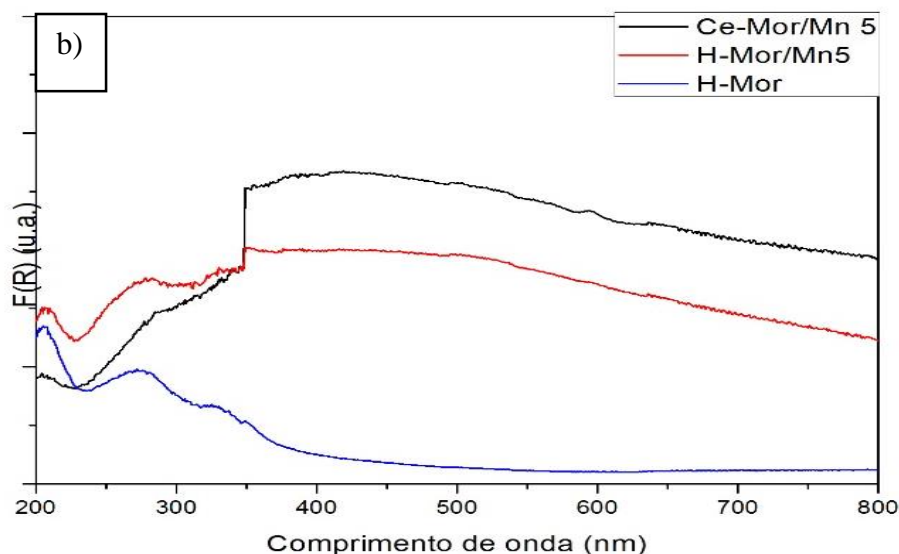
Segundo SIERRA-PEREIRA (2012), o espectro do óxido de ferro mássico apresenta bandas de absorção entre 280 e 550 nm, referentes a transferência de carga entre íons Fe^{3+} e oxigênio. Porém, no espectro DRS UV-VIS do catalisador Fe-MOR, observa-se maior absorção abaixo dos 300 nm quando comparado ao H-MOR. Segundo HERRANZ et al. (2006), bandas de absorção abaixo dos 300 nm referem-se à transferência de carga entre íons Fe^{3+} isolados em simetria octaédrica, compensando carga na zeólita.

O catalisador Mn-MOR apresentou pouca variação com relação ao espectro da H-MOR. Segundo BALDI et al. (1998), o espectro do óxido de manganês mássico tem bandas de absorção principal a 370nm referente a transição $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. Em seus trabalhos, com adição de íons Mn^{2+} via troca iônica à diferentes zeólitas, QI et al. (2010) observaram bandas de absorção a 255 nm atribuídas à esse íon em sítios de troca. Neste caso (Figura 5.11), a banda de absorção estaria sobreposta ao espectro de absorção da própria mordenita.

A Figura 5.12 mostra os espectros de absorção DRS UV-VIS ajustados pela equação de Kubelka-Munk dos catalisadores produzidos pelo método de impregnação úmida.

Figura 5.12. Espectros DRS UV-VIS dos catalisadores com teor mássico de metal de 5%: a) com sítios de Fe; b) com sítios de Mn.





Fonte: Autoria própria.

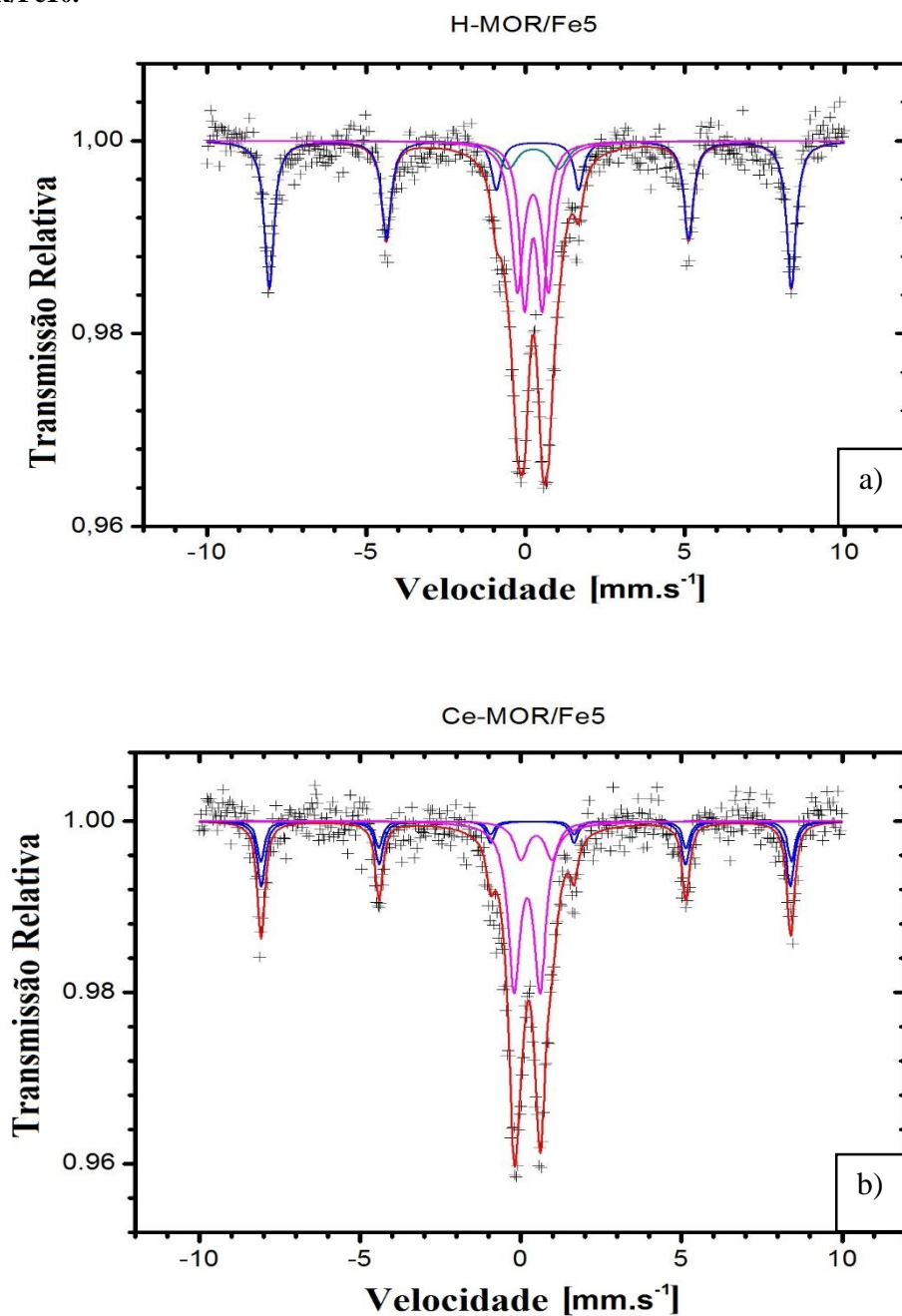
Em ambos os casos, nos catalisadores com sítios de ferro e sítios de manganês, são confirmadas a presença do óxido dos respectivos metais pelas bandas de absorção nas mesmas faixas descritas pela literatura: entre 280 e 550nm para a hematita (SIERRA-PEREIRA, 2012) e a 370nm referente a transição $O^{2-} \rightarrow Mn^{3+}$ da bixbite (BALDI et al., 1998). Esses resultados corroboram com os resultados observados via DRX da presença das fases óxido sobre os suportes.

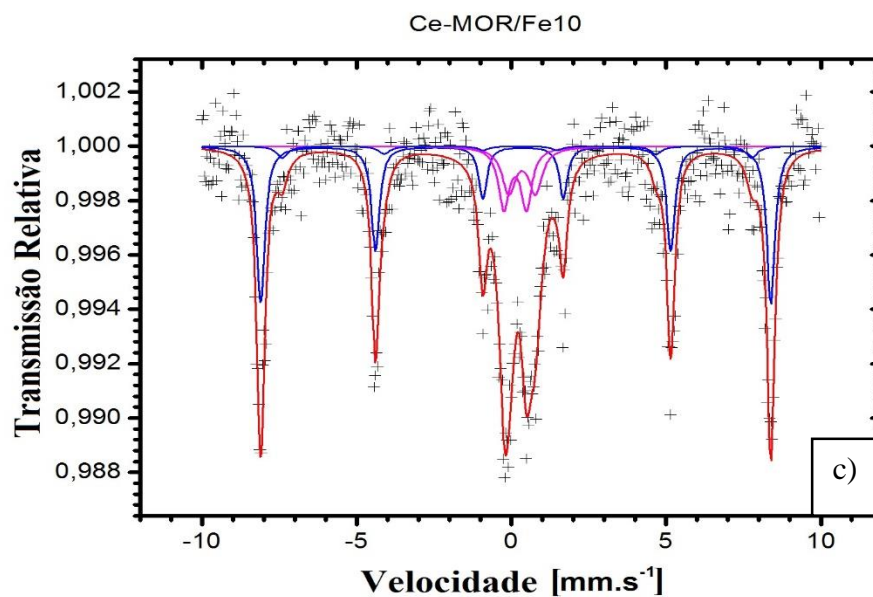
5.5 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 5.13 mostra os resultados da espectroscopia Mössbauer dos catalisadores de óxido de ferro suportados, via impregnação, sob a mordenita ácida (com teor de 5 % (m/m) Fe) e sob a mordenita contendo cério (teores de 5 e 10 % (m/m) Fe).

Em todos os catalisadores, é observado em azul o espectro referente à fase óxido de ferro (Fe_2O_3 – Hematita), confirmando os resultados obtidos via DRX, nos quais foram observados os principais picos de difração do óxido. Além disso, foram detectados sítios de Fe^{3+} distorcidos, os mesmos observados por MOHAMED et al. (2003), os que possuem coordenação octaédrica $Fe^{3+}_{(OH)}$ e estariam compensando carga na zeólita (espectros em rosa).

Figura 5.13. Espectros de espectroscopia Mössbauer dos catalisadores: a) H-MOR/Fe5; b) Ce-MOR/Fe5 e c) Ce-MOR/Fe10.





Fonte: Autoria própria.

Outro tipo de sítio de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{Th})}$ com coordenação tetraédrica (espectro em verde) foi observado na amostra H-MOR/Fe5. Segundo MOHAMED et al. (2003), esse tipo de sítio está inserido à estrutura da zeólita ou formando ferro-silicatos.

Apenas o catalisador Fe-MOR preparado a 80°C foi analisado via Espectroscopia Mössbauer, espectro mostrado no Apêndice B. Nessa análise observou-se somente o espectro característico da hematita, fato que levou à alteração da metodologia de troca iônica (abaixamento da temperatura de 80 para 40°C). Os parâmetros hiperfinos da técnica são apresentados no Apêndice C.

5.6 Síntese dos resultados da Caracterização dos catalisadores

A Tabela 5.3 resume os resultados das caracterizações dos catalisadores com sítios de ferro.

Tabela 5.3. Resumo das caracterizações dos catalisadores com sítios de ferro.

Catalisadores	Teor metálico [% (m/m)]		Método de preparação	Fase ativa	Indícios da presença da fase ativa nos catalisadores	
	Esperado	ICP-OES				
Fe-MOR	4,00	1,98	Troca iônica	Fe ₂ O ₃ + Fe ³⁺ sítios de troca	DRX	Somente espectro da mordenita; Queda de intensidade indicando presença do metal
					RTP-H ₂	Consumo na região do óxido e de sítios de troca
					DRS-UV-VIS	Reflecção na região de íons Fe ³⁺ isolados
					MOSS	-
H-MOR/Fe5	5,00	4,78	Impregnação	Fe ₂ O ₃	DRX	Pico principal do óxido
					RTP-H ₂	Consumo na região do óxido e de sítios de troca
					DRS-UV-VIS	Reflecção em região típica do Fe ₂ O ₃
					MOSS	Espectro da hematita, Espectros de sítios de troca em baixa intensidade
Ce-MOR/Fe5	5,00	4,66	Impregnação	Fe ₂ O ₃	DRX	Pico principal do óxido
					RTP-H ₂	Consumo na região do óxido e de sítios de troca
					DRS-UV-VIS	Reflecção em região típica do Fe ₂ O ₃
					MOSS	Espectro da hematita, Espectros de sítios de troca em baixa intensidade
Ce-MOR/Fe10	10,00	9,84	Impregnação	Fe ₂ O ₃	DRX	Pico principal do óxido
					RTP-H ₂	Consumo na região do óxido e de sítios de troca
					DRS-UV-VIS	-
					MOSS	Espectro da hematita, Espectros de sítios de troca em baixa intensidade

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 5.4 resume os resultados das caracterizações dos catalisadores com sítios de manganês.

Tabela 5.4. Resumo das caracterizações dos catalisadores com sítios de manganês.

Catalisadores	Teor metálico [% (m/m)]		Método de preparação	Fase ativa	Indícios da presença da fase ativa nos catalisadores	
	Esperado	ICP-OES				
Mn-MOR	5,00	2,38	Troca Iônica	Mn ²⁺ sítios de troca	DRX	Somente espectro da mordenita; Queda de intensidade indicando presença do metal
					RTP-H ₂	Consumo discreto de H ₂ . Não fica claro redução
					DRS-UV-VIS	Não apresenta variação no espectro, apenas variação em intensidade
H-MOR/Mn5	5,00	4,88	Impregnação	Mn ₂ O ₃	DRX	Somente espectro da mordenita; Queda de intensidade indicando presença do metal
					RTP-H ₂	Consumo na região do óxido.
					DRS-UV-VIS	
Ce-MOR/Mn5	5,00	5,68	Impregnação	Mn ₂ O ₃	DRX	Somente espectro da mordenita; Queda de intensidade indicando presença do metal
					RTP-H ₂	Consumo na região do óxido.
					DRS-UV-VIS	
Ce-MOR/Mn10	10,00	8,00	Impregnação	Mn ₂ O ₃	DRX	Somente espectro da mordenita; Queda de intensidade indicando presença do metal
					RTP-H ₂	Consumo na região do óxido.
					DRS-UV-VIS	

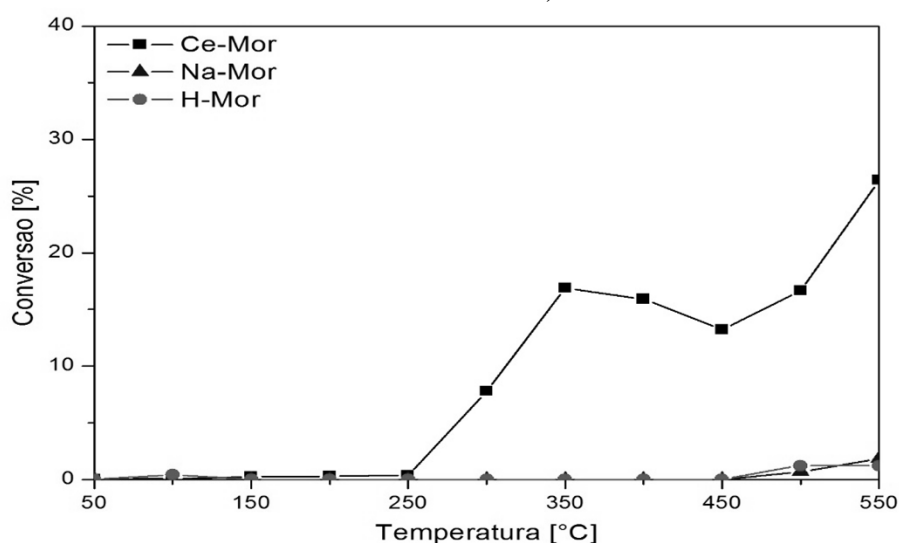
Fonte: Autoria própria.

5.7 Avaliação da atividade catalítica

5.7.1 Suportes

Os dados de conversão de CO a CO₂ em função da temperatura da zeólita precursora (Na-MOR) e para os suportes H-MOR e Ce-MOR estão apresentados na Figura 5.14. Pode ser observado que ambos os suportes apresentam baixa atividade até a temperatura testada – $\text{conv}_{\text{H-MOR},550^\circ\text{C}} = 5\%$ e $\text{conv}_{\text{Ce-MOR},550^\circ\text{C}} = 30\%$.

Figura 5.14. Conversão de CO da zeólita mordenita Na-MOR, Ce-MOR e H-MOR.



Fonte: Autoria própria.

Como esperado, a zeólita Na-MOR não apresenta atividade na oxidação de CO. Isso se explica pelo fato do sódio possuir apenas um estado de oxidação o que não favorece a transferência de elétrons necessária em reações de oxirredução (ROYER; DUPREZ, 2011). O mesmo resultado era esperado para o suporte ácido (H-MOR). Esse resultado é importante para comprovar que a zeólita não funciona como catalisador para a reação sem a presença do sítio metálico assim como citado por PETUNCHI; HALL (1982) e ROYER; DUPREZ (2011).

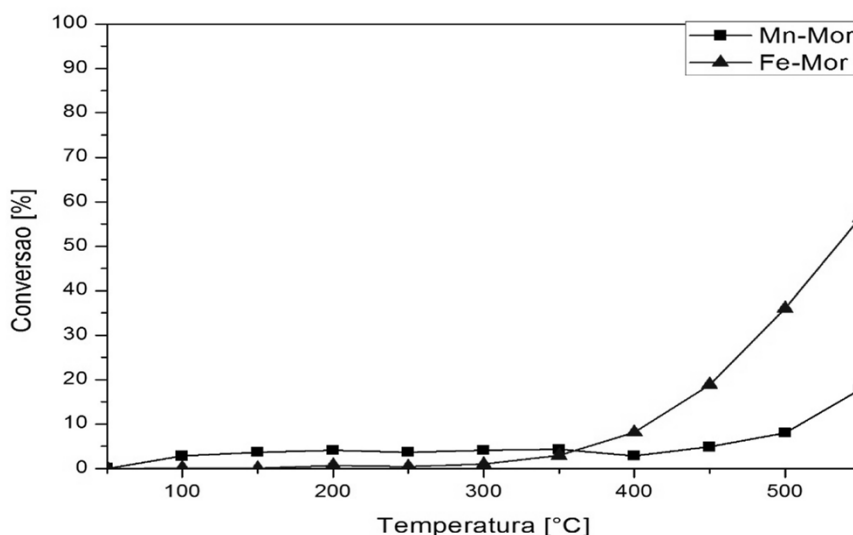
A literatura reporta que o óxido de cério é usado em catalisadores automotivos por causa da sua capacidade de armazenamento de oxigênio que resulta da sua propriedade de variar seu estado de oxidação de +3 a +4 (RONCOLATTO, 2007). Neste trabalho, esperou-se que a adição de cério ao suporte compensando carga da rede da zeólita tenha o mesmo comportamento facilitando a oxidação do CO. Entretanto, o teor de cério no suporte e consequentemente nos catalisadores é muito baixa, sendo menor que 1 % (m/m) (Item 5.1). Além disso, os resultados de RTP – H₂ mostraram baixo consumo de H₂ iniciando acima dos 500°C, como discutido no Item 5.3.1. A dificuldade de redução do suporte quando confrontado

com a atividade do catalisador observada a partir dos 300°C pode sugerir que a oxidação do CO sobre esses sítios ocorra via a adsorção das espécies sobre os sítios, que foi sugerida por MOHAMED; KATIB (2006) em seus trabalhos. Assim, sobre o sítio de Ce, pode ser que a oxidação do CO ocorra via o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

5.7.2 Metais em sítios de troca

A Figura 5.15 mostra os dados de conversão de CO dos catalisadores Fe-MOR e Mn-MOR. Dentre esses, destaca-se o catalisador Fe-MOR cuja conversão chega a quase 56,3 %, quando comparado com o catalisador Mn-Mor (17,7 % de conversão). Esse resultado era esperado devido a maior redutibilidade apresentada pelo catalisador Fe-MOR durante os experimentos de RTP – H₂ (Item 5.3.1). Porém, o resultado de RTP-H₂ indica consumo de H₂ na região típica da fase óxido, o que explicaria o comportamento catalítico observado.

Figura 5.15. Conversão de CO da zeólita mordenita Fe-MOR e Mn-MOR.



Fonte: Autoria própria.

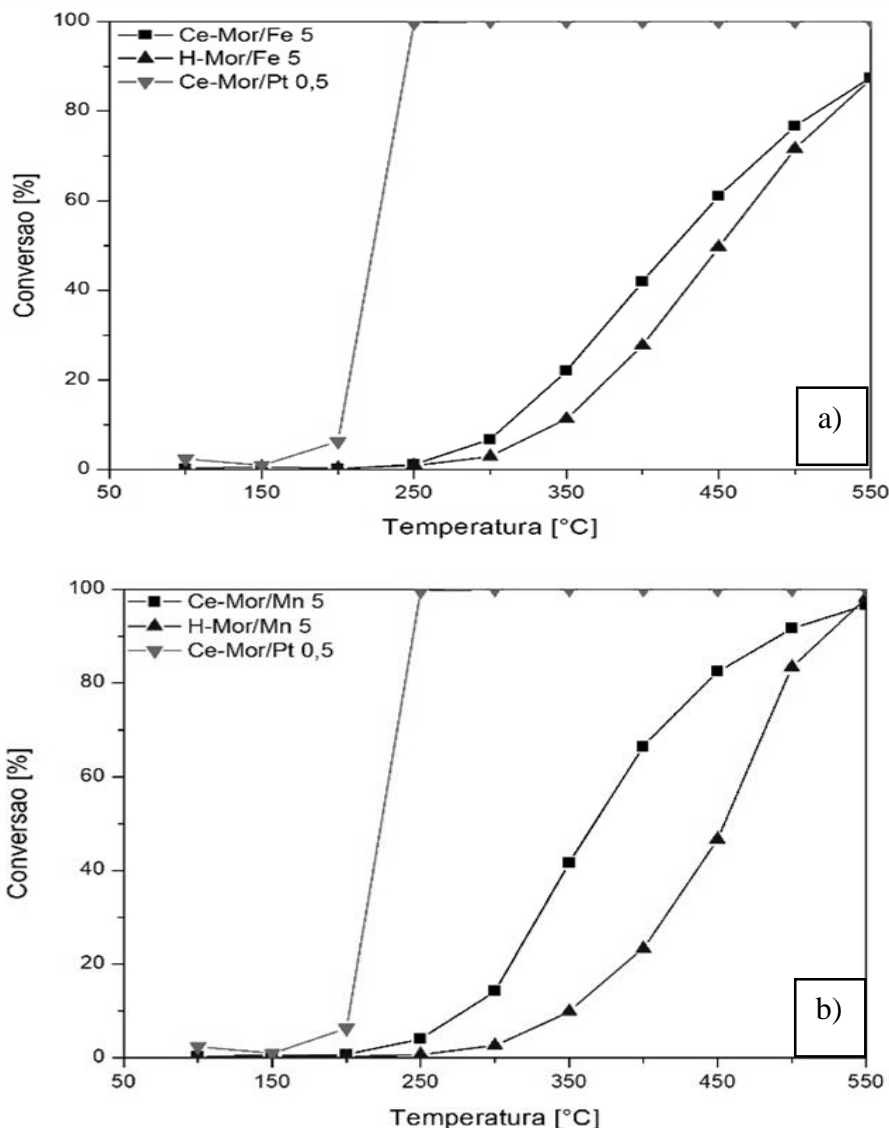
PETUNCHI; HALL (1982), em seus experimentos com ferro em sítios de troca, observaram conversões próximas à 100 % a 350°C, porém o autor usa vazões menores de gás e o teor de ferro em seus catalisadores é maior que o teor usado nos catalisadores do presente trabalho.

Vale ressaltar que nos catalisadores obtidos no presente trabalho o teor de metal é baixo (Fe-MOR = 1,98 % (m/m) e Mn-MOR = 2,38 % (m/m)), como mostrado nos resultados de ICP-OES.

5.7.3 Catalisadores impregnados

A Figura 5.16 mostra os dados de conversão de CO dos catalisadores impregnados com ferro (H-MOR/Fe5 e Ce-MOR/Fe5) e impregnados com manganês (H-MOR/Mn5, Ce-MOR/Mn5); como referência de comportamento ideal, foi usado o catalisador com sítios de platina (Ce-MOR/Pt0,5).

Figura 5.16. Conversão de CO sobre catalisadores: a) H-MOR/Fe5 e Ce-MOR/Fe5; b) H-MOR/Mn5 e Ce-MOR/Mn5. Comparados com o catalisador padrão de Ce-MOR/Pt0,5.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o catalisador Ce-MOR/Pt0,5 tem atividade superior que a dos catalisadores de Fe ou Mn. Esse catalisador de metal nobre atinge 100 % de conversão a 250 °C em teores baixos; essa alta atividade é um dos motivos pelo qual, mesmo com altos custos do metal, eles ainda são empregados comercialmente. SHIRONITA et al. (2010), usou o mesmo teor de Pt (0,5 % m/m) impregnado sobre zeólita ZSM-5 contendo CeO₂. Os autores observaram, também, alta conversão do catalisador atingindo 100% de conversão abaixo dos

100°C. Porém, a vazão dos gases usado por SHIRONITA et al. (2010) é menor que a apresentada nos testes deste trabalho, além de diferenças no procedimento de preparação dos catalisadores podendo haver diferença na dispersão dos sítios de Pt sobre as zeólitas. Vale ressaltar que, segundo estudos de mecanismos de reação apresentados por ENGEL; ERTL (1979), a oxidação de CO sobre sítios de Pt ocorre via a adsorção das espécies sobre o metal, mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

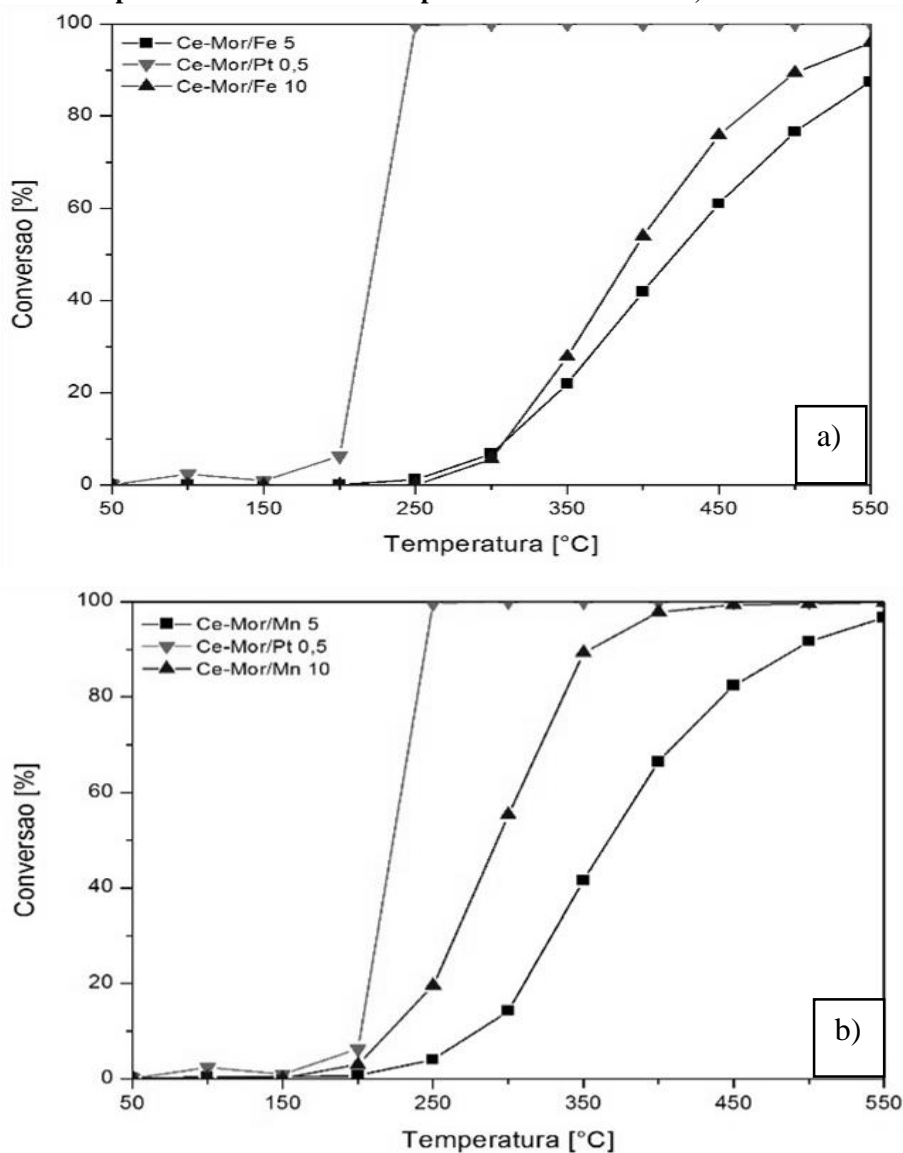
A oxidação de CO sobre óxidos de metais de transição ocorre via o mecanismo de Mars-van Krevelen (SUN et al., 2009) (ENGEL; ERTL, 1979), em que o CO é oxidado pelo oxigênio da fase óxido (Equações 2-4 a 2-6). Dessa forma, sítios com maior facilidade de redução tendem a ser mais ativos. Assim, a maior atividade do catalisador de Mn era esperada quando levado em consideração os resultados de RTP-H₂ apresentados neste trabalho (Item 5.3.2). Além disso, outros autores constataam a ocorrência da oxidação via o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood sobre o óxido de Mn a baixas temperatura (até 350 °C), o que também pode ter melhorado a atividade do catalisador de manganês (XU et al., 2013).

Com relação à adição de Ce ao suporte, o catalisador com sítios de óxido de ferro teve sua conversão pouco influenciada pela presença dessa terra rara no suporte. Para o catalisador com sítio de óxido de manganês, a adição de cério ao suporte melhorou consideravelmente a atividade catalítica. Como observado o catalisador Ce-MOR/Mn5 apresentou atividade a temperatura mais baixa (250 °C) que o H-MOR/Mn5 (300 °C). Essa maior atividade foi mantida ao longo de todo o experimento, entretanto a 550°C observou-se que ambos apresentaram conversões equivalentes. A diferença na atividade dos catalisadores de Mn pode estar relacionada ao maior número de sítios acessíveis a redução no catalisador Ce-MOR/Mn5, observado durante os experimentos de RTP-H₂ (Item 5.3.3).

Além disso, não se pode descartar os efeitos do íon Ce³⁺ nos mecanismos de oxidação, ajudando na adsorção do CO como relatado por MOHAMED et al. (2005), ou fornecendo e dando maior mobilidade aos oxigênios adsorvidos ao catalisador, como observado por QI et al. (2012) em seus trabalhos com ouro suportado em mordenita contendo cério.

A Figura 5.17 mostra os dados de conversão de CO dos catalisadores Ce-MOR/Fe5, Ce-MOR/Fe10, Ce-MOR/Mn5 e Ce-MOR/Mn10.

Figura 5.17. Conversão de CO sobre os catalisadores: a) Ce-MOR/Fe5 e Ce-MOR/Fe10. b) Ce-MOR/Mn5 e Ce-MOR/Mn10. Comparados com o catalisador padrão de Ce-MOR/Pt0,5.



Fonte: Autoria própria.

Como esperado, em ambos os casos observou-se melhoria da atividade com o aumento do teor metálico sobre o suporte em decorrência do aumento do número de sítios ativos. Todavia, o catalisador de manganês, novamente, respondeu melhor chegando a conversão quase que completa à 350°C.

Como mostrado nos experimentos de RTP-H₂, o aumento do teor metálico pouco alterou o perfil de redução ou o percentual de sítios reduzidos nos catalisadores. Dessa forma o ganho de atividade pode ser atribuído ao simples aumento no número de sítios metálicos. Vale ressaltar que em ambos os metais as atividades dos catalisadores de 5 e 10 % (m/m) são

próximas a temperaturas mais baixas, diferenciando mais a medida em que a temperatura aumenta.

5.7.4 *Análise quantitativa*

A Tabela 5.5 mostra a composição volumétrica da corrente de alimentação do reator.

Tabela 5.5. Fração volumétrica da alimentação da linha de oxidação de CO (à T = ambiente e P = 1 atm).

Componente	Fração volumétrica [% (V/V)]
CO	0,67
O ₂	1,67
He	97,67

Fonte: Autoria própria.

A partir do balanço molar apresentado pelas Equações 4-7 a 4-10 foram calculadas as composições da corrente que deixa o reator considerando a conversão média observada durante o teste catalítico. As composições calculadas a 550 °C são mostradas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Conversão dos catalisadores à 550°C sem interferentes e fração volumétrica do gás efluente do reator.

Catalisadores	Conversão [%]	Fração Volumétrica na saída do reator [% (V/V)]			
		CO	CO ₂	O ₂	He
Ce-Mor/Fe5	87,43	0,084	0,585	1,379	98
Ce-Mor/Fe10	95,9	0,027	0,641	1,351	98
Ce-Mor/Mn5	96,7	0,022	0,646	1,349	98
Ce-Mor/Mn10	99,9	0,001	0,668	1,338	98
H-Mor/Fe5	87,22	0,085	0,583	1,380	98
H-Mor/Mn5	98,2	0,012	0,657	1,344	98
Fe-Mor	56,35	0,292	0,376	1,482	98
Mn-Mor	17,73	0,549	0,118	1,608	98

Fonte: Autoria própria.

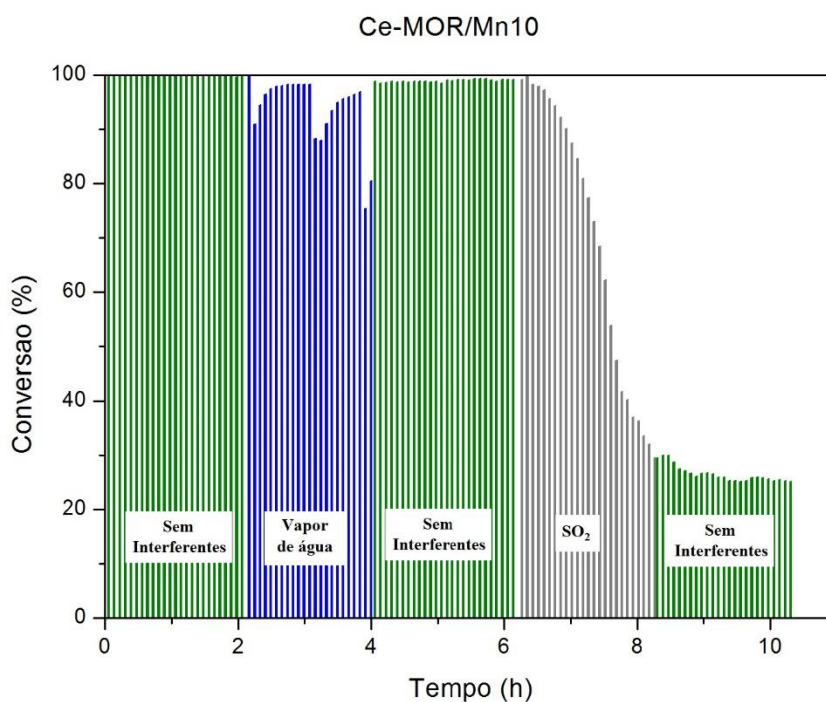
Tomando como base o limite estabelecido pela legislação ambiental para as emissões de CO (500 ppm). Sob as condições em que os testes catalíticos foram realizados observou-se que os catalisadores Ce-MOR/Fe10, Ce-MOR/Mn10, Ce-MOR/Mn5 e H-MOR/Mn5 conseguiram atingir conversões acima dos 92,5 %, assim, a corrente efluente do reator tem concentrações menores que 500 ppm em CO.

5.8 Avaliação de estabilidade na presença de interferentes

A principal limitação para o uso de catalisadores a base de metais de transição na oxidação do CO é sua sensibilidade à presença de interferentes como vapor de água e SO₂ (ROYER; DUPREZ, 2011).

O catalisador Ce-MOR/Mn10 foi escolhido, em razão do seu melhor desempenho dentre os catalisadores a base de metais de transição durante os testes catalíticos, para que fosse avaliado qual efeito dos interferentes, vapor de água (16 % mol/mol) e SO₂ (200 ppm) a 550°C durante 2 h de exposição, na atividade catalítica. Os resultados, em conversão de CO, são mostrados na Figura 5.18.

Figura 5.18. Teste de estabilidade catalítica na presença de interferentes, vapor d'água e SO₂ (200ppm), do catalisador Ce-MOR/Mn10 - ciclos de 2h.



Fonte: Autoria própria.

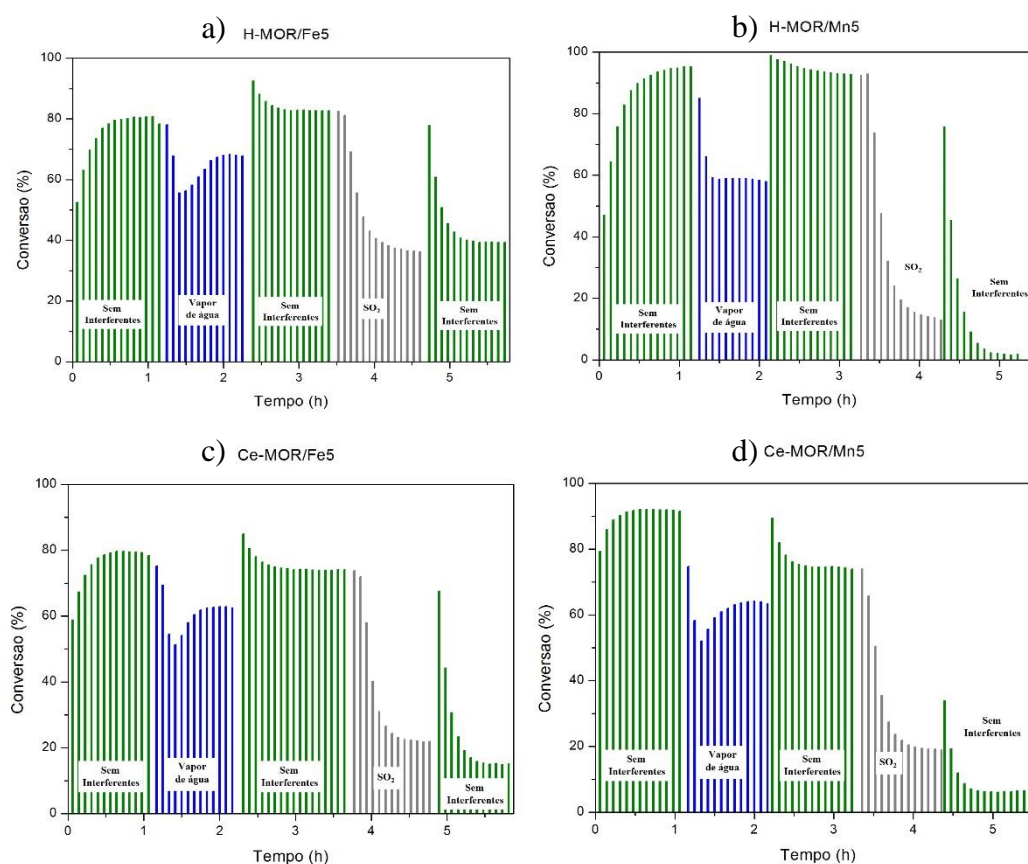
O catalisador Ce-MOR/Mn10 se mostrou bastante resistente ao vapor de água. A conversão de CO diminuiu, mas foi mantida acima dos 90 % na maioria das amostragens. Além disso, após a remoção do vapor da corrente e o sucessível tratamento térmico em He por 2 h a atividade do catalisador foi restaurada para próximo dos 100 %.

Já o efeito do SO₂ se mostrou mais severo. Com baixa concentração do interferente os sítios foram sendo desativados aos poucos ao longo da reação, chegando ao final com conversão próximo a 30 %. Essa baixa conversão foi mantida mesmo remoção do SO₂ da

corrente de alimentação e do tratamento térmico em He por 2 h, indicando que o SO₂ interage com os sítios do catalisador desativando-os permanentemente.

Para verificar se o comportamento dos catalisadores H-MOR/Fe5, H-MOR/Mn5, Ce-MOR/Fe5 e Ce-MOR/Mn5 seguiam a mesma tendência do Ce-MOR/Mn10. Os catalisadores, também foram testados por um tempo de exposição menor, porém com uma concentração maior de SO₂ (800 ppm) esperando que a saturação do interferente fosse atingida e os dados de conversão se estabilizassem. Os resultados são mostrados na Figura 5.19.

Figura 5.19. Teste de estabilidade catalítica em ciclos de 1 h na presença de interferentes, vapor d'água e SO₂ (800 ppm) dos catalisadores: a) H-MOR/Fe5; b) H-MOR/Mn5; c) Ce-MOR/Fe5; d) Ce-MOR/Mn5.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que todos os catalisadores apresentaram tendência similar ao catalisador Ce-MOR/Mn10 na presença de ambos os interferentes. Comparando os diferentes metais, observa-se que, no geral, os catalisadores com sítios de ferro, apesar de apresentarem menor conversão se mostraram mais resistentes à desativação por SO₂. Entretanto, em nenhum caso, a desativação por SO₂ pode ser revertida pelo tratamento térmico em atmosfera inerte.

A estabilidade hidrotérmica e a desativação por SO₂ em catalisadores de óxidos de ferro ou óxido de manganês suportados em α -Al₂O₃ preparados via impregnação a umidade

incipiente, com teor metálico de 10 % (m/m), foram estudados por TEPLUCHIN et al. (2015). Segundo os autores, o tratamento com vapor de água a 700°C causou sinterização da fase ativa reduzindo em muito a atividade dos catalisadores, diferente dos resultados observados nesta pesquisa em que foi recuperada a atividade após a remoção do interferente. Somente o catalisador com sítios de Mn foi testado por TEPLUCHIN et al. (2015) na presença de SO₂, também a 700°C, e os autores relatam a formação de sulfatos que não puderam ser regenerados por tratamento térmico (700°C), a mesma desativação permanente observada nos catalisadores desta pesquisa.

Sobre óxidos de outros metais, FARRAUTO; WEDDING (1974) verificaram os efeitos do SO₂ sobre cromite de cobre (CuCr₂O₄), observando que o catalisador é desativado quando exposto ao interferente entre 400 e 700°C, porém, a desativação não ocorre a 800°C. Além disso, os autores relatam que a atividade do catalisador pode ser restaurada quase que completamente com um tratamento de 1h em uma corrente de ar a 800°C.

Outros óxidos, como o de cobalto e de cobre, também se mostraram sensíveis à desativação por vapor de água e SO₂ podendo ser restaurada a atividade com tratamento a temperaturas acima de 500°C (YAO, 1974). Sobre o Co₃O₄ YAO (1974) observou que a água afeta a adsorção do CO por competirem pelos mesmos sítios ativos. Já sobre óxidos de cobre a desativação por vapor de água ocorre pela formação de Cu(OH)₂, estado menos ativo à oxidação do CO (ROYER; DUPREZ, 2011).

6 CONCLUSÕES

A mordenita manteve sua estrutura cristalina após os diversos procedimentos aplicados na preparação dos catalisadores. Dados de DRX mostraram que o suporte Ce-MOR e os catalisadores Fe-MOR e Mn-MOR preparados por troca iônica, não apresentaram, indícios contundentes da presença de óxidos dos respectivos metais, evidenciando que os mesmos, em sua maior parte, estão compensando carga da zeólita.

Dados de DRX dos catalisadores preparados via impregnação mostraram picos de difração de baixa intensidade de Mn_2O_3 e Fe_2O_3 nos catalisadores com teor metálico nominal de Fe ou Mn de 5 % (m/m) e de maior intensidade nos catalisadores contendo 10 % (m/m). A presença desses óxidos foi confirmada via análises de RTP- H_2 e DRS-UV-VIS. As análises de Espectroscopia Mössbauer permitiram identificar átomos de Fe como cátions de Fe^{3+} em sítios de troca na mordenita, na forma de hematita ou como silicato. A presença dessas espécies explica os vários picos de redução observados nos experimentos de RTP- H_2 .

Diferente de cátions de Fe ou Mn em sítios de troca, os óxidos de Fe ou Mn suportados na mordenita apresentaram potencial para serem utilizados como catalisadores na oxidação de CO com O_2 . Assim, nas condições operacionais utilizadas, os catalisadores Ce-MOR/Fe10, Ce-MOR/Mn5, Ce-MOR/Mn10 e H-MOR/Mn5 foram capazes de converter CO o suficiente para produzir um efluente gasoso com teor desse poluente menor que 500 ppm, que é a concentração limite permitida pela legislação em efluentes das unidades que constituem o processo FCC.

Na presença de vapor de água, os catalisadores de Fe ou Mn apresentaram perda de atividade, a que se recupera após o corte desse vapor na alimentação. Entretanto, na presença de SO_2 houve uma irrecuperável e considerável perda de atividade.

7 REFERÊNCIAS

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. New York: M. Dekker, 2003.

BALDI, M. *et al.* A study of Mn-Ti oxide powders and their behavior in propane oxidation catalysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 11, p. 2525–2531, 1998.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. Hoboken, N.J.: Wiley, 2006.

BATISTA, M. DA S. **Catalisadores Cu/ZSM-5 e Fe/ZSM-5: Avaliação na Redução de NO a N₂ com Hidrocarbonetos**. São Carlos, SP: UFSCar, 2002.

BOGDANCHIKOVA, N.; SIMAKOV, A.; SMOLENTSEVA, E.; *et al.* Stabilization of catalytically active gold species in Fe-modified zeolites. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 13, p. 4075–4083, 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resoluções do Conama: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012**. 2. ed. Brasília, 2012.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2ed. Reading, Mass: Addison-Wesley Pub. Co, 1978.

EINAGA, H.; TERAOKA, Y.; OGAT, A. Benzene oxidation with ozone over manganese oxide supported on zeolite catalysts. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 571–574, 2011.

EINAGA, H.; TERAOKA, Y.; OGATA, A. Catalytic oxidation of benzene by ozone over manganese oxides supported on USY zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 305, p. 227–237, 2013.

ENGEL, T.; ERTL, G. Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. In: H. P. and P. B. W. D.D. Eley (Ed.); **Advances in Catalysis**. v. Volume 28, p.1–78. Impressão Acadêmica. Retirada de: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408601339>, 1979.

FARRAUTO, R.; WEDDING, B. Poisoning by SO_x of some base metal oxide auto exhaust catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 33, n. 2, p. 249–255, 1974.

FENG, X.; KEITH HALL, W. FeZSM-5: A Durable SCR Catalyst for NO_x Removal from Combustion Streams. **Journal of Catalysis**, v. 166, n. 2, p. 368–376, mar. 1997.

FIRST, E. L.; GOUNARIS, C. E.; WEI, J.; FLOUDAS, C. A. Computational characterization of zeolite porous networks: an automated approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 38, p. 17339, 2011.

HERRANZ, T.; ROJAS, S.; PÉREZ-ALONSO, F. J.; et al. Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p. 19–30, 2006.

HYDROCARBON PROCESSING. **Increase FCC processing flexibility by improved catalyst recycling methods.** Disponível em: <<http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/3081323/Increase-FCC-processing-flexibility-by-improved-catalyst-recycling-methods.html>>. Acesso em: 18 jan. 2014.

IZA. **IZA Commission on Natural Zeolites - Mordenite.** Disponível em: <<http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/mordenite.htm>>. Acesso em: 05 jan. 2015.

KITCO METALS INC. **Interactive live charts, historical charts, charts price Gold, Silver, Platinum, Palladium, Rhodium.** Disponível em: <<http://www.kitco.com/charts/>>. Acesso em: 11 dez. 2014.

KOTOBUKI, M.; WATANABE, A.; UCHIDA, H.; YAMASHITA, H.; WATANABE, M. Reaction mechanism of preferential oxidation of carbon monoxide on Pt, Fe, and Pt–Fe/mordenite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 236, n. 2, p. 262–269, 2005.

KRISHNA REDDY, J.; SURESH, G.; HYMAVATHI, C. H.; DURGA KUMARI, V.; SUBRAHMANYAM, M. Ce (III) species supported zeolites as novel photocatalysts for hydrogen production from water. **Catalysis Today**, v. 141, n. 1-2, p. 89–93, 2009.

LOBREE, L. J. *et al.* Investigations of the State of Fe in H–ZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 186, n. 2, p. 242–253, set 1999.

LUCAS, A. DE *et al.* Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_x over mordenite and ZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 225, n. 1, p. 47–58, jan. 2005.

MOHAMED, M. M.; GOMAA, N. .; EL-MOSELHY, M.; EISSA, N. . Comparison of the structural properties of isomorphously substituted Fe in mordenite zeolites prepared by different methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, n. 2, p. 331–337, 2003.

MOHAMED, M. M.; KATIB, S. M. A. Ce-containing Mordenites: Synthesis, structure and reactivity towards NO and CO gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, n. 1-3, p. 71–81, 2006.

MOHAMED, M. M.; SALAMA, T. M.; OTHMAN, A. I.; EL-SHOBAKY, G. A. Low temperature water-gas shift reaction on cerium containing mordenites prepared by different methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1-2, p. 23–33, 2005.

PESTRYAKOV, A. N.; BOGDANCHIKOVA, N.; SIMAKOV, A.; *et al.* Catalytically active gold clusters and nanoparticles for CO oxidation. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 3792–3795, 2007.

PETUNCHI, J. O.; HALL, W. K. Redox catalysis over iron zeolites: Kinetics and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 78, n. 2, p. 327–340, dez 1982.

QI, B. *et al.* Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H₂O₂ over Mn²⁺-exchanged zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 322, n. 1-2, p. 73–79, mai 2010.

QI, L.; TANG, C.; ZHANG, L.; *et al.* Influence of cerium modification methods on catalytic performance of Au/mordenite catalysts in CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 234–245, 2012.

RAMESH, K. *et al.* Re-investigating the CO oxidation mechanism over unsupported MnO, Mn₂O₃ and MnO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1-4, p. 477–482, fev. 2008.

RONCOLATTO, R. E. **Redução de emissões gasosas em FCC usando aditivos ao catalisador**. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, RJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007, September.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Introduction to Mossbauer Spectroscopy: Part I. **Royal Society of Chemistry**. Disponível em: <<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect/Intropart1.asp>>, 2014.

ROYER, S.; DUPREZ, D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. **ChemCatChem**, v. 3, n. 1, p. 24–65, jan. 2011.

SÁNCHEZ ESCRIBANO, V.; FERNÁNDEZ LÓPEZ, E.; PANIZZA, M.; et al. Characterization of cubic ceria–zirconia powders by X-ray diffraction and vibrational and electronic spectroscopy. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 10, p. 1369–1376, 2003.

SEARLES, R. A. Car exhaust pollution: the role of precious metal catalysts in its control. **Endeavour**, v. 13, n. 1, p. 2–7, 1989.

SHIRONITA, S.; GOTO, M.; KAMEGAWA, T.; MORI, K.; YAMASHITA, H. Preparation of highly active platinum nanoparticles on ZSM-5 zeolite including cerium and titanium dioxides as photo-assisted deposition sites. **Catalysis Today**, v. 153, n. 3-4, p. 189–192, 2010.

SIERRA-PEREIRA, C. A. **Catalisadores de CuO, Fe₂O₃ ou Co₃O₄ suportados em TiO₂, CeO₂ ou ZrO₂**: Preparação via Sol-Gel in situ ou impregnação e avaliação na redução de NO com CO. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, abr. 2012.

SILVA, E. D. DA. **Catalisadores à Base de Cu, Co ou Fe Trocados ou Suportados em Zeólita USY**: Avaliação na Redução de NO com CO. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2008.

SOARES, M. M. **Preparação de Catalisadores Fe/Fe₂O₃ e Fe₂O₃/Fe**: Avaliação na Redução de NO com CO. São Carlos, SP: Universidade Federal de São Carlos, 2012.

STAPLETON, R. M. **Pollution A to Z**. New York: Macmillan Reference USA, 2004.

SUN, Y.-N. *et al.* Monolayer iron oxide film on platinum promotes low temperature CO oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 359–368, set. 2009.

TEPLUCHIN, M.; KURETI, S.; CASAPU, M.; et al. Study on the hydrothermal and SO₂ stability of Al₂O₃-supported manganese and iron oxide catalysts for lean CO oxidation. **Catalysis Today**, 2015.

TSOLOVSKI, I. *et al.* Thermal Stability of Mordenites with Various SiO₂/Al₂O₃ Ratios. *In: Studies in Surface Science and Catalysis*. [s.l.] Elsevier, 1985. v. 24p. 337–344.

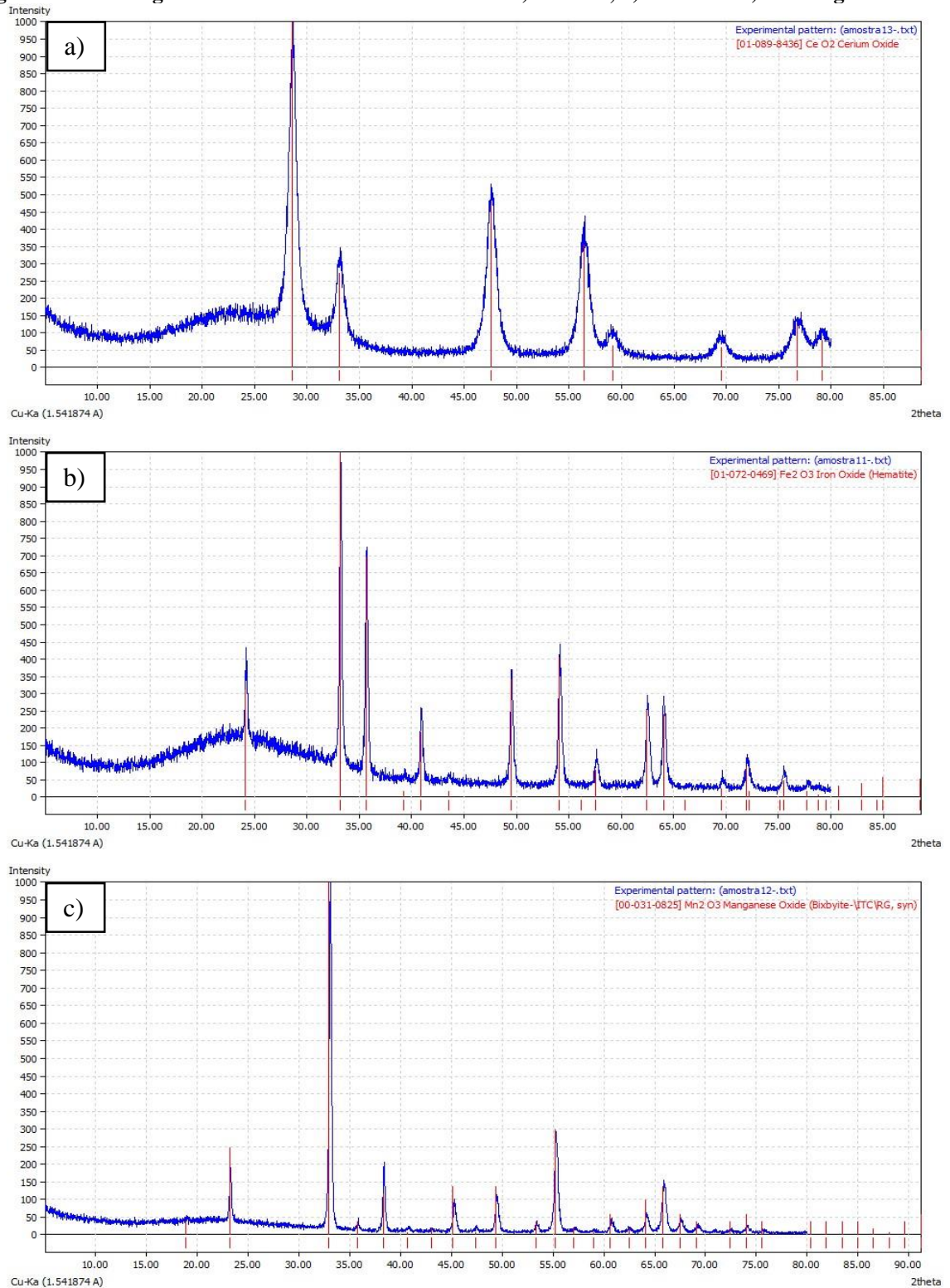
XU, J. *et al.* Operando Raman spectroscopy and kinetic study of low-temperature CO oxidation on an α -Mn₂O₃ nanocatalyst. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 225–234, abr. 2013.

YAO, Y. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides III. Co₃O₄. **Journal of Catalysis**, v. 33, n. 1, p. 108–122, 1974.

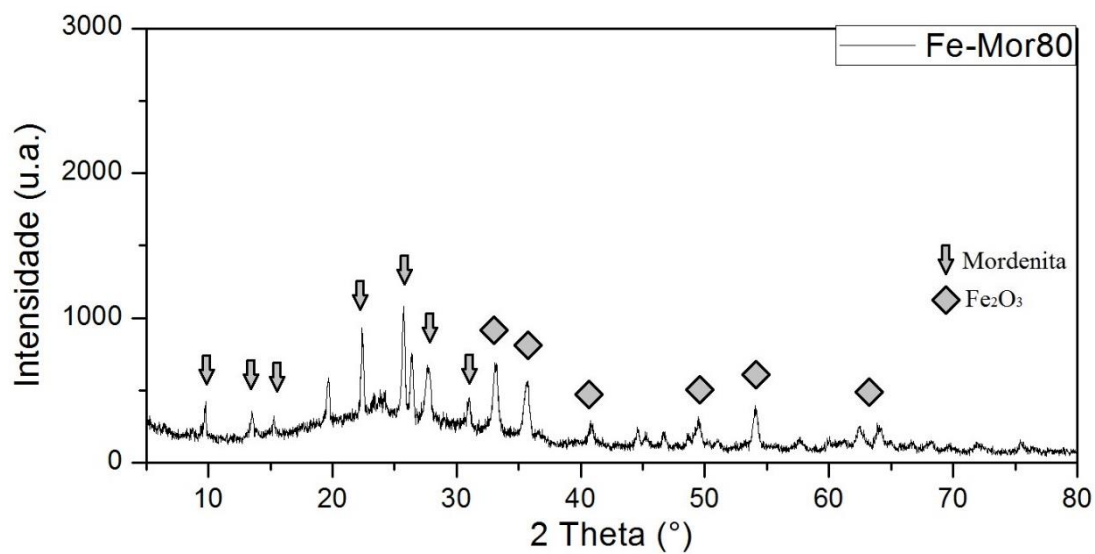
APÊNDICE

Apêndice A. Difratomia de Raios-X dos Óxidos Mássico

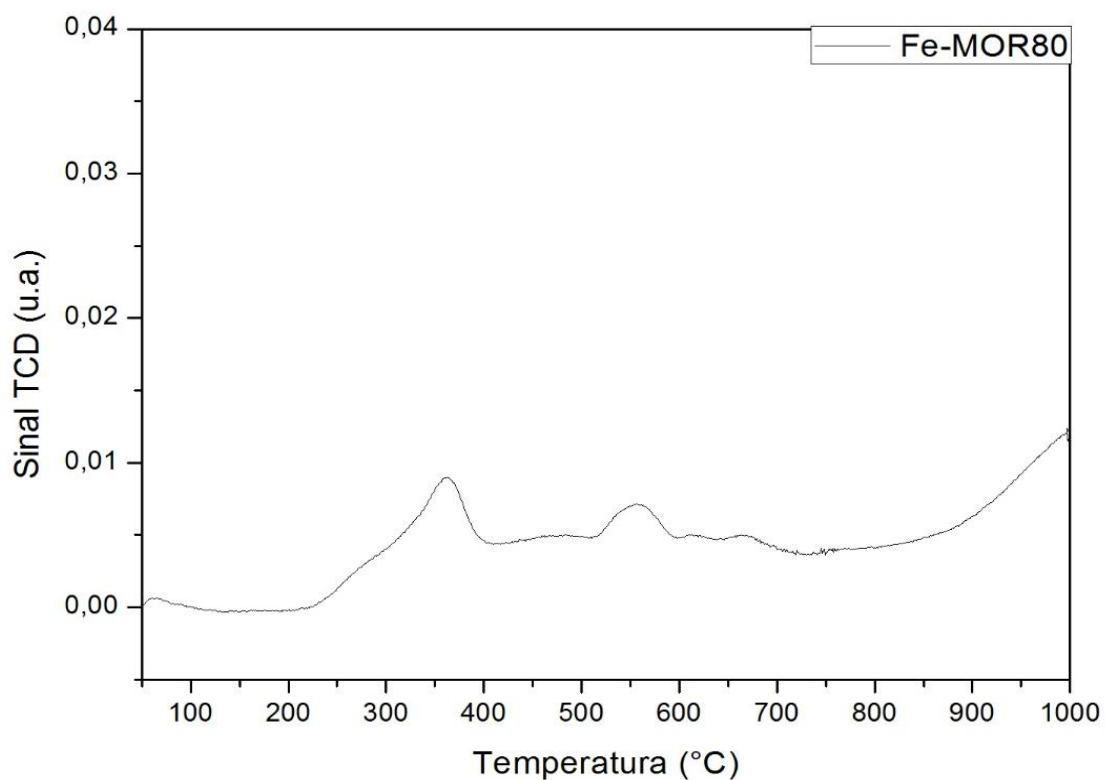
Figura A1. Difrátograma de raios X dos óxidos mássicos a) de cério, b) de ferro e c) de manganês.



Fonte: Autoria própria.

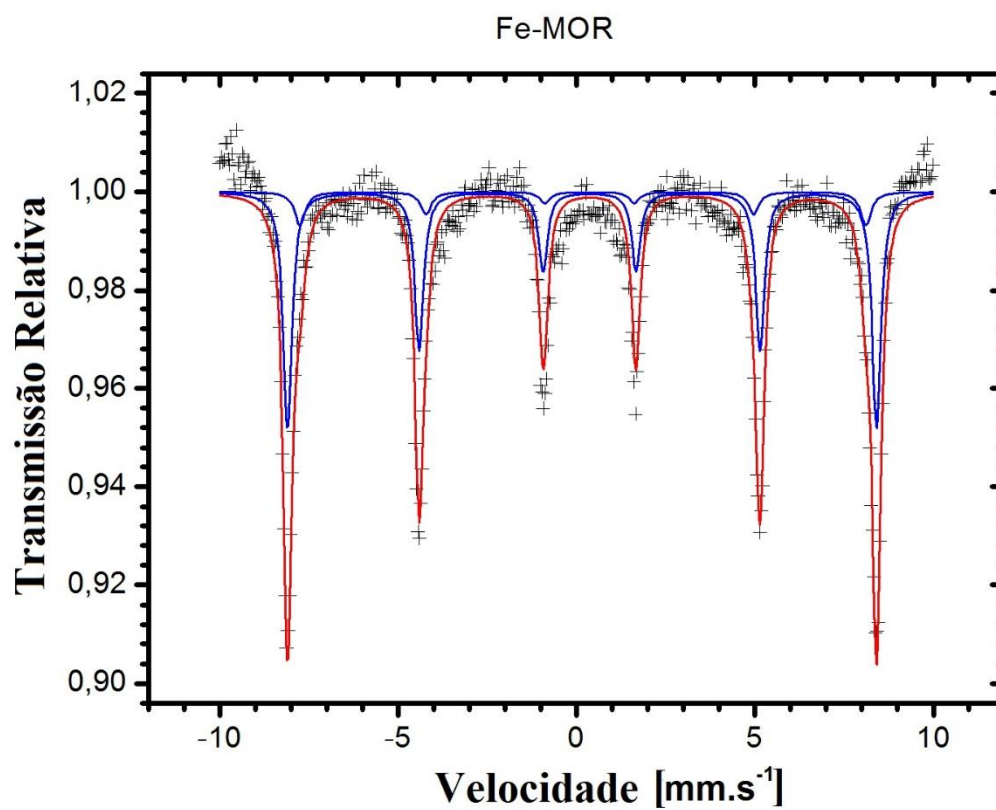
Apêndice B. Catalisador Fe-MOR80**Figura B1. Difratoograma de raios-X do catalisador Fe-MOR80.**

Fonte: Autoria própria.

Figura B2. Perfis de RTP-H₂ do catalisador Fe-MOR80.

Fonte: Autoria própria.

Figura B3. Espectro de espectroscopia Mössbauer do catalisador Fe-MOR80



Fonte: Autoria própria.

Apêndice C. Parâmetros hiperfinos de espectroscopia Mössbauer

Tabela C1. Parâmetros hiperfinos resultado da análise de espectroscopia MOSS.

Amostra	Parâmetros hiperfinos			AR (%)	Sítio de ferro
	δ (mm.s ⁻¹)	Δ ou ϵ (mm.s ⁻¹)	BHf (T)		
Ce-MOR/Fe5	0,37	-0,20	51,05	19,36	Hematita
	0,37	-0,19	51,18	10,18	Hematita
	0,30	0,80	-	55,55	ohFe ³⁺ distorcido
	0,59	0,96	-	14,89	ohFe ³⁺ distorcido
Ce-MOR/Fe	0,36	-0,23	51,11	53,41	Hematita
	0,22	0,72	-	18,23	ohFe ³⁺ distorcido
	0,34	0,85	-	21,09	ohFe ³⁺ distorcido
	0,33	-0,10	47,04	7,26	Ce-Hematita
Fe-MOR80	0,37	-0,19	49,18	17,16	Hematita
	0,36	-0,21	51,19	82,83	Hematita
H-MOR-Fe5	0,36	-0,23	50,79	35,87	Hematita
	0,33	0,97	-	30,71	ohFe ³⁺ distorcido
	0,35	1,58	-	12,18	ThFe ³⁺ distorcido
	0,34	0,55	-	21,22	ohFe ³⁺

Fonte: Autoria própria.

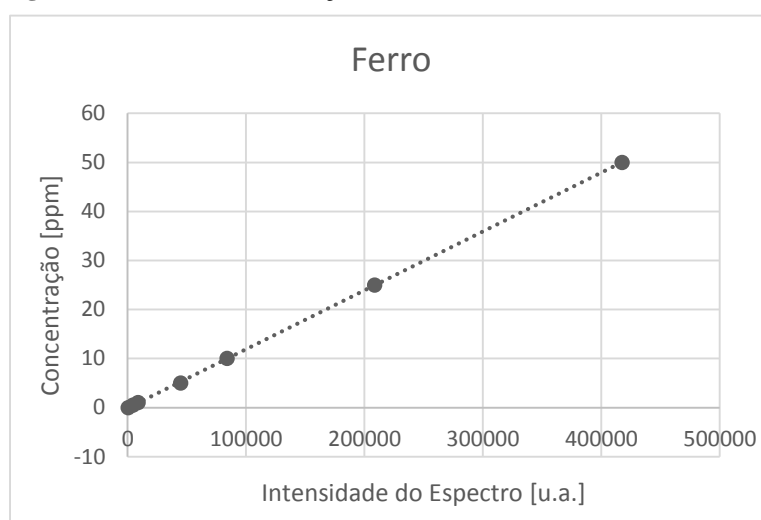
Apêndice D. Curvas de calibração das análises ICP-OES

D1. Ferro

Tabela D1. Curva de calibração do Fe.

Concentração [ppm]	Espectro [u.a.]
0	321,71
0,5	4379,52
1	8883,03
5	44839,1
10	83988,9
25	208615
50	417357
Reta tendência	
$y = a.x + b$	
a	$1,20.10^{-4}$
b	-0,1097
R²	0,99995

Figura D1. Curva de calibração do Fe.



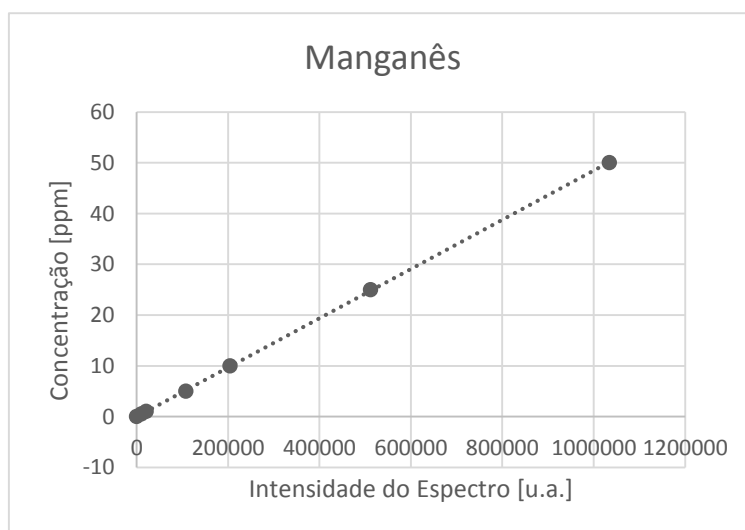
Fonte: Autoria própria.

D2. Manganês

Tabela D2. Curva de calibração do Mn.

Concentração [ppm]	Espectro [u.a.]
0	56,77
0,5	10113
1	21061,6
5	107598
10	204186
25	511746
50	1034060
Reta tendência	
$y = a.x + b$	
a	$4,84.10^{-05}$
b	-0,0031
R²	0,99994

Figura D2. Curva de calibração do Mn.



Fonte: Autoria própria.

D3. Cério

Tabela D3. Curva de calibração do Ce.

Concentração [ppm]	Espectro [u.a.]
0	34,57
0,5	20733,6
1	43778,4
5	228739
10	442275
25	1094030
50	2312660
Reta tendência	
$y = a.x + b$	
a	$2,17.10^{-05}$
b	0,2051
R²	0,9993

Fonte: Autoria própria.

Figura D3. Curva de calibração do Ce.

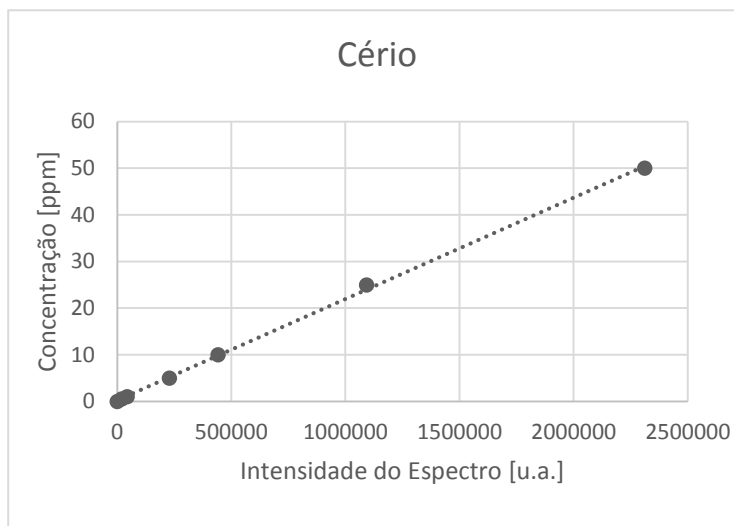
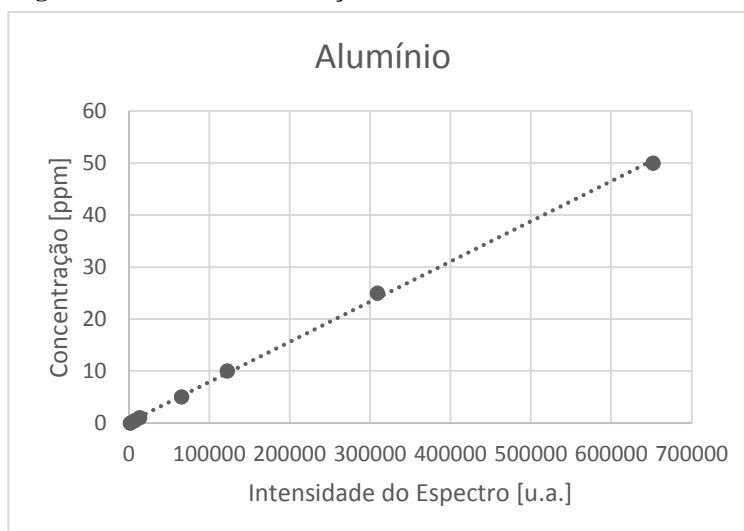
D4. Alumínio

Tabela D4. Curva de calibração do Al.

Concentração [ppm]	Espectro [u.a.]
0	1625,56
0,5	7293,47
1	13421,9
5	65612
10	122321
25	309325
50	651909
Reta tendência	
$y = a.x + b$	
a	$7,72.10^{-05}$
b	0,1424
R²	0,9992

Fonte: Autoria própria.

Figura D4. Curva de calibração do Al.



Apêndice E. Resultados ICP-OES**Tabela E1. Intensidade do espectro de ICP-OES**

Catalisador	Intensidade do Espectro [u.a.]			
	Fe	Mn	Ce	Al
Ce-MOR	-	-	26029,75	79779,50
Ce-MOR/Fe5	42562,50	-	23305,3	67520,20
Ce-MOR/Fe10	86377,50	-	18438,35	59257,85
Ce-MOR/Mn5	-	124805,5	21410,95	71253,35
Ce-MOR/Mn10	-	173352,5	21251,65	70382,55
Fe-MOR	18793	-	-	73534,75
Mn-MOR	-	52845,55	-	79300,10
H-MOR/Fe5	41386	-	-	74036,80
H-MOR/Mn5	-	106784,1	-	72788,25

Fonte: Autoria própria.